Б.В.Некрасов

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ. Т. I

изд. 3-е, испр. и доп. Изд-во «Химия», 1973 г. 656 с.

Книга является первым томом двухтомной монографии, суммирующей основные особенности химии всех химических элементов. Она охватывает вводные разделы и сведения по VII, VI, V, IV группам периодической системы, а также инертным газам (включая их основные соединения). Из общих вопросов химии, не вошедших в вводные разделы (I - VI), рассмотрены окислительно-восстановительные реакции, адсорбция, катализ, комплексообразоваиие, коллоиды. В большей или меньшей степени затронуты и многие вопросы, смежные с другими науками (реактивное топливо, полупроводники и т. п.). Особое внимание уделено энергетическим уровням атомов и пространственному строению молекул.

Монография предназначена для широкого круга научных работников. Инженеров, преподавателей специальных учебных заведений, учителей средних школ, студентов химических специальностей вузов, лаборантов-химиков. Книга содержит обширный фактический материал (а также многочисленные ссылки на специализированные монографии и обзорные статьи), поэтому она может служить н справочным пособием.

Содержание

I. Введение. Атомно-молекулярная теория	**7—33**
§ 1. Пути развития химии	7
§ 2. Начало современной химии	16
§ 3. Атомы и молекулы	19
§ 4. Молекулярные веса	22
§ 5. Атомные веса	24
§ 6. Химические формулы и уравнения	27
II. Воздух. Кислород	**34—62**
§ 1. Воздух	34
§ 2. Инертные газы	40
§ 3. Кислород	47
§ 4. Озон	50
§ 5. Основные классы соединений	54
§ 6. Чистое вещество	58
III. Основные представления о внутреннем строении вещества	**63—114**
§ 1. Реальность атомов и молекул	63
§ 2. Сложность структуры атома	66
§ 3. Атомные модели	72
§ 4. Теории водородного атома	77
§ 5. Валентная связь	86
§ 6. Типы простейших молекул	94
§ 7. Межмолекулярные силы	101
§ 8. Структура твердых тел	107
IV. Водород. Вода	**115—152**

§ 1. Водород 115
§ 2. Химическое равновесие 122
§ 3. Вода 131
§ 4. Роль воды в природе 143
§ 5. Перекись водорода 147
V. Растворы 153—211
§ 1. Дисперсные системы 153
§ 2. Молекулярные растворы 154
§ 3. Свойства растворов 164
§ 4. Гипотеза ионизации 167
§ 5. Электролитическая диссоциация 171
§ 6. Ионные реакции 188
§ 7. Гидролиз 195
§ 8. Химия и электрический ток 200
VI. Периодическая система элементов 212—237
§ 1. Работы Менделеева 212
§ 2. Развитие периодического закона 218
§ 3. Структура периодической системы 221
§ 4. Электронные аналоги 233
VII. Седьмая группа периодической системы 238—310
§ 1. Фтор 238
§ 2. Хлор 249
§ 3. Адсорбция 266
§ 4. Подгруппа брома 270
§ 5. Окислительно-восстановительные реакции 285
§ 6. Подгруппа марганца 296
VIII. Шестая группа периодической системы 311—331
§ 1. Сера 311
§ 2. Круговорот серы в природе 343
§ 3. Катализ 345
§ 4, Подгруппа селена 351
§ 5. Подгруппа хрома 364
IX. Пятая группа периодической системы 382—491
§ 1, Азот 382
§ 2. Комплексообразоваиие 406
§ 3. Кислородные соединения азота 413
§ 4. Круговорот азота 433
§ 5. Фосфор 437
§ 6. Подгруппа мышьяка 462
§ 7. Подгруппа ванадия 478
X. Четвертая группа периодической системы 492—657
§ 1. Углерод 492
§ 2. Органические соединения 535
§ 3. Круговорот углерода 569

§ 4. Кремний 582
§ 5. Коллоиды 607
§ 6. Подгруппа германия 620
§ 7. Подгруппа титана 643

Введение. Атомно-молекулярная теория

§ 1. Пути развития химии. Насколько известно, *наука о веществах и их превращениях* зародилась в Египте — технически наиболее передовой стране древнего мира. Такие отрасли производства, как металлургия, керамика, стеклоделие, крашение, парфюмерия и косметика, достигли там значительного развития еще задолго до нашей эры.[1–7]

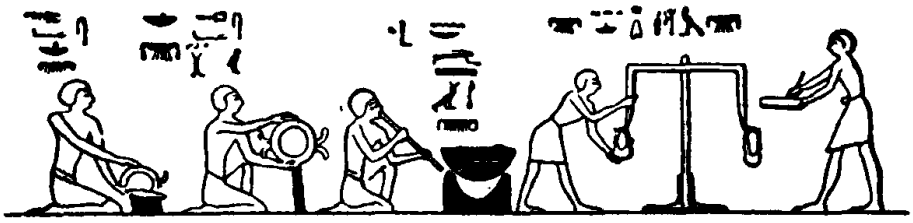


Рис. I-1. Переработка золота в древнем Египте.

Химия считалась в Египте «божественной» наукой, находилась целиком в руках жрецов и тщательно скрывалась ими от всех непосвященных. Однако некоторые сведения все же просачивались за пределы Египта. В Европу они частично проникали через Византию, главным же образом от арабов после завоевания ими Испании (711 г.). Время с VIII по XII век было периодом расцвета химии (и науки вообще) именно в арабских странах. Арабы и переделали первоначальное название «химия» в «алхимия» (прибавив к этому слову характерную для арабского языка приставку «ал»). Понятие «алхимия» стало впоследствии характеризовать большую эпоху в истории химической науки.[8, 9]

Для понимания особенностей европейской алхимии, начало быстрого развития которой относится к XIII веку, необходимо вкратце рассмотреть условия, при которых проходила деятельность алхимиков. В отличие от централизованной системы управления хозяйством древнего Египта, средневековое европейское производство было сильно раздроблено и имело цехово-замкнутый характер. Технически оно целиком основывалось на передававшейся от отца к сыну рецептуре и не только не проявляло интереса к науке, но и не могло использовать ее данные вследствие своего малого масштаба и консервативных традиций. В то же время торговля с восточными странами велась довольно широко. Однако из-за трудностей и опасностей транспорта (обусловленных главным образом феодальной раздробленностью Европы) перевозить можно было только достаточно дорогие и небольшие по объему материалы. Поэтому в Европу ввозились почти исключительно предметы роскоши, единственным средством оплаты которых мог служить основной обменный эквивалент — золото. Значение его

резко повысилось также в связи с переходом от натуральной системы налогообложения к денежной. Но естественных источников получения золота в Европе было крайне мало. Тем самым исследовательская работа алхимиков направлялась на поиски «философского камня», якобы способного превращать любой металл в золото. Узко ограниченная задача этой работы лишала алхимиков важнейшего орудия — критерия практики, т. е. возможности проверять свои теоретические представления на результатах их широкого практического приложения.

Будучи оторванными от практики, теоретические взгляды алхимиков не развивались, а застыли на уровне представлений философии Аристотеля (384—322 гг. до н. э.). Этот величайший мыслитель древности учил, что основными началами природы являются абстрактные «принципы», а именно: холод, тепло, сухость и влажность. Комбинируя их попарно и наделяя ими «первичную материю», Аристотель выводил четыре «основных элемента» — землю, огонь, воздух и воду по схеме:

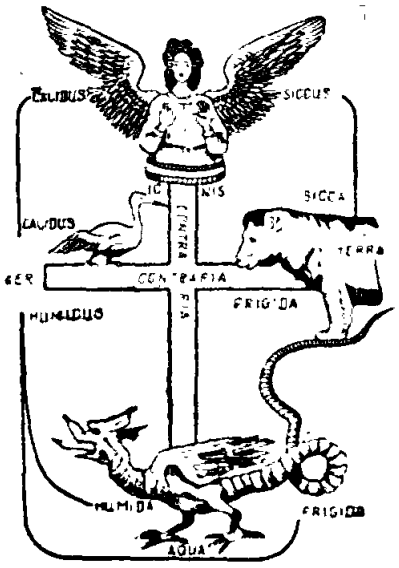


Рис. I-2. Алхимический рисунок, показывающий связь между элементами:

Ignis — огонь; Terra — земля; Aqua — вода; Aer — воздух; Contraria — противоположные; Siccus — сухой; Frigida — холодная; Humida — влажная; Calidus — теплый.

СУХОСТЬ

ЗЕМЛЯ ОГОНЬ

ХОЛОД ТЕПЛО

ВОДА ВОЗДУХ

ВЛАЖНОСТЬ

К этим «принципам» и «элементам» Аристотеля алхимики впоследствии добавили растворимость (соль), горючесть (серу) и металличность (ртуть).[10—13]

Теоретическая схема алхимиков допускала получение любого вещества путем простого комбинирования основных «принципов» в надлежащих пропорциях. Поэтому не удивительно, что вера в возможность приготовления чудесного «философского камня» была общераспространенной. Камню этому приписывалась способность не только превращать другие металлы в золото, но и бесконечно удлинять человеческую жизнь. В процессе его поисков алхимики открыли много новых веществ (главным образом солей), а также разработали основные методы их очистки, чем и определяются важнейшие достижения алхимического периода. Результаты своих работ алхимики обычно сохраняли в тайне и многое из их научного наследства до позднейших исследователей не дошло.[14—16]

Коренная перестройка алхимии произошла в XVI веке. Предпосылкой для этого послужило наметившееся в основных странах Европы изменение самой структуры общества. Переросшее рамки феодального строя развитие производительных сил резко усилило влияние молодого и еще прогрессивного тогда класса буржуазии, в интересах которой было использование всех путей для дальнейшего роста производства и облегчения торговли. Появилась потребность широкого обмена опытом и возможность такого обмена (благодаря распространению книгопечатания). Вместе с тем жизнь выдвинула ряд новых требований, вызванных главным образом запросами медицины и нарождавшейся укрупненной промышленности.

Основоположником медицинского направления в химии стал швейцарский врач Парацельс (1493—1541). «Цель химии состоит не в

изготовлении золота и серебра, а в изготовлении лекарств», — писал он. Парацельс считал, что все материальное состоит из трех начал, находящихся в разных соотношениях: соли (тела), ртути (души) и серы (духа). Болезни проистекают от недостатка в организме одного из этих «элементов», и лечить нужно, вводя его в организм.

Успешность ряда предложенных Парацельсом новых методов лечения на основе использования простых неорганических соединений (вместо применявшихся ранее органических экстрактов) побудила многих врачей примкнуть к его школе и заинтересоваться химией. Тем самым химия получила мощный толчок к дальнейшему развитию, так

Рис. I-3. Лаборатория алхимика.

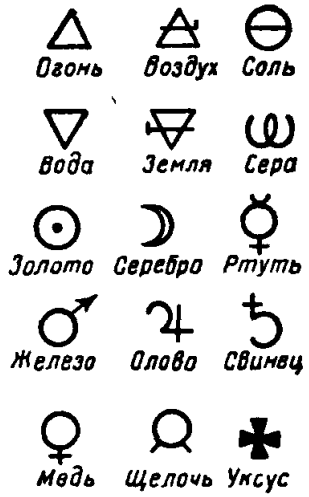


Рис. I-4. Алхимические обозначения.

как нашла широкое практическое применение. Систематизированную сводку химических знаний конца XVI века, рассмотренных с точки зрения их важности для медицины, содержит вышедшая в 1595 г. на латинском языке книга Либавия «Алхимия».[17]

Начало широкого развития промышленного направления химии было положено работами Бирингуччио (1480—1539) и Агриколы (1494—1555). Вышедшая в 1540 г. на итальянском языке книга Бирингуччио «Пиротехния» (рис. I-5) представляла собой первую серьезную попытку суммирования металлургических знаний того времени. Значительно более полную и лучше обработанную сводку данных технологического характера содержала вышедшая в 1556 г. книга Агриколы «О металлах» (рис. I-6). Написанная на общераспространенном тогда латинском языке, книга Агриколы более двухсот лет служила руководством по горному делу и металлургии, а некоторые из описанных им методов опробования руд применяются и в настоящее время.

Непосредственным результатом работ Бирингуччио, Агриколы и их последователей явилось освоение европейской промышленностью передовых производственных методов того времени. Именно в XVI веке началось быстрое расширение объема производства в странах Западной и Средней Европы. К этому же периоду относится начало роста самобытно развивавшейся русской промышленности. Имеющиеся данные свидетельствуют о довольно значительных размерах выплавки металлов, выварки соли, выработки поташа, селитры, пороха и т. д. в Московском государстве XVI века.

К XVII веку химическая практика настолько переросла теорию, застывшую на уровне алхимических представлений, что это противоречие не могло дольше сохраняться. Система Аристотеля, уже долгое время тормозившая развитие науки, должна была отпасть. Против нее выступил в 1661 г. Бойль (установивший известный газовый закон $pv = \text{const}$). В своем сочинении «Химик-скептик» он подверг представления алхимиков уничтожающей критике.

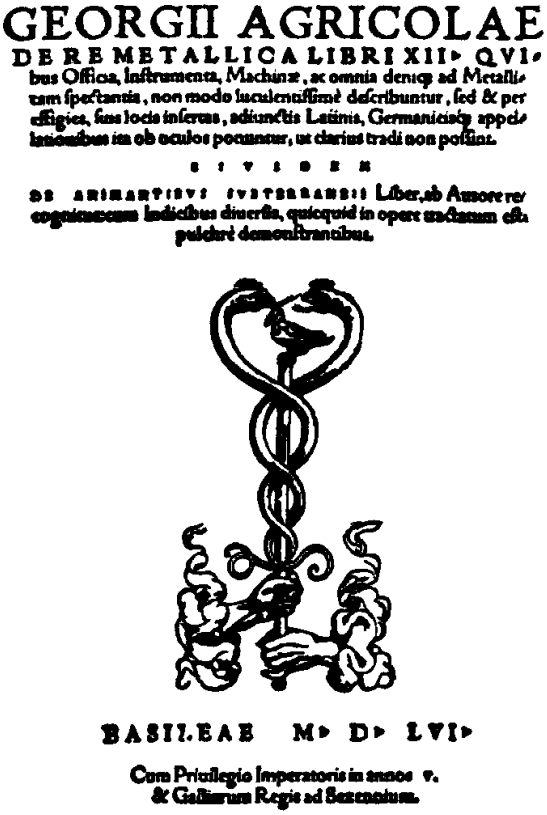
Однако, опровергая взгляды алхимиков, Бойль не выдвинул новой общей теории, потребность в которой по мере накопления практического опыта ощущалась все сильнее. Так как к этому времени химия

DE LA PIRO-
TECHNIA.

LIBRI. X. DOVE AMPIAMEN
te si tratta non solo di ogni sorte & di-
uersita di Miniere, ma anchora quan
to si ricerca intorno a la prattica di
quelle cose di quel che si appartiene
a l'arte de la fusione ouer getto de me
talli come d'ogni altra cosa simile à
questa. Composti per il S. Vanoc-
cio Biringuccio Senese.

Con Priuilegio Apostolico & de la
Cesarea Maestà & del Illustriss. Sena
to Veneto. M D XL.

Рис. I-5. Заглавный лист книги Биринггуччно.


GEORGII AGRICOLAE
DE RE METALLICA LIBRI XII. QVI-
bus Officia, Instrumenta, Machinæ, ac omnia denique ad Metalli-
cam spectantia, non modo luculentissimè describuntur, sed & per
effigies, sua loca insertas, adiunctis Latinis, Germanicisque appel-
lationibus ita ob oculos ponuntur, ut clarius tradi non possint.

BASILEAE M. D. LVI.

Cum Priuilegio Imperatoris in annos v.
& Galliarum Regis ad Sexennium.

Рис. I-6. Заглавиый лист книги Агриколы.

была наиболее тесно связана с металлургией, внимание химиков направлялось главным образом в сторону изучения реакций горения, окисления и восстановления. На основе обобщения имевшихся данных по этим вопросам и возникла новая теория химии, развитая около 1700 г. Шталем.

Согласно этой теории, во всех телах, способных гореть и окисляться, содержится особое вещество — «флогистон» *, удаляющееся из них при горении или окислении. В удалении флогистона и состоит сущность обоих процессов. Добавляя к окисленному веществу (например, руде) флогистон из богатого им материала (угля), можно получить неокисленное вещество (металл). Рассматривая с этой точки зрения разнообразные реакции горения и окисления, флогистонная теория объединила и как-то обосновала почти все накопленные к тому времени опытные данные. Кроме того, она выдвинула ряд новых проблем, требовавших научного исследования. Именно в эпоху господства флоги-

* От греческого «флигистос» — горючий. По определению Шталя, «флогистон — материя, или начало огия, но не сам огонь».

стонной теории было открыто большинство газов. Подробному изучению подверглись различные металлы, окислы и соли. Однако главная заслуга флогистонной теории заключалась в том, что она позволила окончательно освободиться от устаревших представлений Аристотеля.

Основным затруднением флогистонной теории было то обстоятельство, что вес* окислеиного металла всегда оказывался б о л ь ш е веса неокислеиного. Между тем следовало ожидать как раз обратного, так как при окислении металла из него должеи был у д а л я т ь с я флогистон. Увеличение веса пытались объяснить тем, что флогистои имеет «отрицательный вес», однако такое объяснение было, очевидно, слишком иеправдоподобным. Несмотря на многочислеиные попытки, никому ие удавалось выделить флогистон и изучить его. Все большее число новых открытий либо ие укладывалось в рамки теории, либо согласовывалось с ней лишь при помощи различных дополнительных предположений, часто противоречивших ее основам. Поэтому к концу своего почти столетнего господства флогистонная теория из фактора прогресса науки превратилась в препятствие для ее дальнейшего развития.

Дополнения

1) «Уже с самого начала возникновение и развитие наук обусловлено производством» (Э н г е л ь с). Помимо Египта, попытки иаучиых обобщеяий имеля место и в других технически развитых страиах древиего мира: Месопотамяи, Иидии и Китае.

2) Как устаиовлено по тексту таблиц с клинообразными надписями, найденных при раскопках древних городов Месопотамии (главным образом, иа территории современиого Ирака), там добывали из руд медь, серебро и свинец еще за 3000 лет до и. э. Полученные металлы частично вывозились в другие страны морским путем. Уже за 2000 лет до н. э. в Месопотамии имели обращение серебряные деньги. Промышлениая выработка железа иачалась, по-видимому, около 1200 г. до и. э. Судя по характеру иайдеиных остатков плавильиых печей и глняяных сосудов, металлурги того времени умели получать температуры 1000—1100 °С. Известны были также основные приемы экстракции, возгонки и перегоики. На рис. I-7 показаи отиосящийся к доисторическому периоду оттиск печати из раскопок около Мосула, изображающий двух человек, что-то размешивающих в сосуде. Размеры последиего свидетельствуют о производственном масштабе проводимого процесса. Наиболее раиние из найдеияых пока записей медицинской и химической рецептуры Месопотамии датируются времеием около 2200 лет до н. э. Онн содержат, в частности, довольио подробиые сведения об изготовлеиии и примеиении мыла. По всей вероятности, месопотамская техническая культура была тесно связана с египетской.

Рис. I-7. Древнейший оттиск печати.

3) Древиейшая техиическая культура Иидии сосредоточивалась в ее самой западиой части. Она датируется времеяем около 3000 лет до и. э. По-видимому, культура эта была менее развита, чем месопотамская. Например, достигавшиеся в металлургических печах температуры не превышали 700—800 °С, серебро и свинец стали известиы в Иидии только в середине третьего тысячелетия до и. э., а железо — лишь около 900 лет до и. э. Вместе с тем весьма вероятио, что иаиболее раииян детализированная разработка атомистических представлений исходит из Иидии. Сводиое описание культуриого состояиии этой страиы около 300 г. до и. э. приводится в книге видного

* В науке того времени для оценки количества вещества применяли термин «вес», а не «масса».

государственного деятеля того времени Каутильи «Артхашастра» («Наука политики»). Книга эта содержит довольно много сведений химического характера.

4) В древнейшем Китае керамическое производство существовало уже за 3000 лет до н. э. Золото и серебро были известны там с доисторических времен, медь стала известна около 2500 лет, а железо — около 900 лет до н. э. Там же была впервые намечена такая важная теоретическая идея, как учение о положительном («ян») и отрицательном («инь») началах. «Книга о трех подобиях» Вей Бай-яна (142 г. н. э.) является одной из самых древних известных работ, посвященных алхимии. В ней трактуется вопрос о достижении бессмертия с помощью специально приготовляемых пилюль. Тема эта наиболее характерна для работ и других древних китайских химиков. Самым прославленным из них был Ко Хун (281—361), сочинения которого посвящены, в основном, изготовлению эликсира долгой жизни и искусственного золота. Попытки получения золота из других металлов делались в Китае, по-видимому, еще за 300 лет до н. э., а в 144 г. до н. э. был даже издан специальный указ, прямо запрещающий такую деятельность химиков. Несмотря на это она более или менее открыто продолжалась вплоть до затухания химических исследований в Китае, наступившего приблизительно в X веке.

5) Имеются указания на то, что торговые контакты между восточными (Китай, Индия) и западными (Месопотамия, Египет) древними государствами существовали еще в очень отдаленные времена. Вероятно, происходил также известный обмен научной информацией. *Может быть, этим частично и обусловлена общность некоторых* идей даже в таких удаленных друг от друга странах, как Китай и Египет.

6) Высокий уровень развития науки, достигнутый Египтом к III веку до н. э. характеризуется тем, что в Александрии — основанном лишь в 332 г. до н. э., но очень быстро разросшемся городе со смешанным греко-египетским населением — была создана академия наук. Членами ее являлись такие выдающиеся ученые древности, как Эвклид, Архимед, Птоломей и др. Для характеристики этого первого в мире научного центра достаточно сказать, что его основная библиотека имела 700 тыс. рукописей (в том числе все, ранее принадлежавшие Аристотелю). Лаборатории «священного искусства» — химии — помещались в главном здании академии (храме Сераписа).

Древнейшим известным нам химическим сочинением александрийского периода является написанная около 200 г. до н. э. Болосом Демокритосом книга «Физика». Она состоит из четырех частей, посвященных золоту, серебру, драгоценным камням и пурпуру. По существу, книга эта представляет собой сборник более или менее зашифрованных производственных рецептов, объединяемых идеей превращения веществ. Так трактуется, в частности, изменение цвета металлов при их сплавлении с различными примесями. Следует подчеркнуть, что признание определяющим природу металла качеством именно его внешнего вида характерно для всего периода древней химии и алхимии: каждый желтый металл считался золотом (может быть, лишь более или менее «несовершенным»), а белый блестящий — серебром. Только поэтому идея искусственного получения драгоценных металлов и могла выдерживать «проверку опытом» на протяжении около 2000 лет.

Следующее дошедшее до нас (в отрывках) химическое сочинение александрийского периода относится уже к 300 г. н. э. Им является энциклопедия Зосимоса, состоящая из 28 глав и представляющая собой причудливую смесь производственной рецептуры и мистики. Зосимос прямо указывает, что египетская химия находилась под строгим государственным контролем, разглашать что-либо из ее тайн запрещалось и только Болос Демокритос (за 500 лет до автора) посмел нарушить этот запрет. Публиковавшиеся в дальнейшем сочинения александрийских и греческих химиков принимали все более мистический характер.

Александрийская академия пережила время жестоких гонений — очень сильно пострадала в 47 г. до н. э. при взятии города римлянами (когда сгорела основная библиотека) и затем в 385—415 гг. до н. э., когда религиозными фанатиками были разрушены некоторые ее здания (в частности, храм Сераписа) и сожжена вторая библиотека. Все это побудило многих ученых переселиться в другие города, главным образом в Константинополь и в Джунди-Шапур (на юге Ирана), где в IV веке н. э. также была

Сканировано Кипером Русланом для http://chemister.da.ru

основана академия наук. Обе академии существовали до 641—642 гг., когда они были уничтожены завоевателями и Египта, и Ирана — арабами.

7) Высказывался ряд предположений относительно происхождения слова «химия». Вероятнее всего, *оно* производится от одного из древних названий самого Египта — Хеми («черная земля») — и в первоначальном понимании означало «Египетское искусство». Так трактует этот вопрос греческий историк Плутарх (46—126 гг. н. э.). В сочинениях Зосимоса химия определяется как искусство делания золота и серебра.

8) Арабская научная культура возникла из «осколков» науки покоренных народов. Уже начиная с VIII века она развивалась в различных точках огромной завоеванной арабами территории. Около 830 г. в Багдаде для научных работников (главным образом, переводчиков с греческого) был специально построен «Дом мудрости», а к 859 г. относится основание в Фесе (Марокко) первого из ныне существующих университетов. Наибольшего расцвета арабская научная культура достигла к XII веку в южной Испании. Известно, например, что библиотека Гранады насчитывала 600 тыс. рукописей, а в Кордове имелось 27 высших школ (первая основана в 961 г.). Следует отметить, что в эти школы принимали и студентов-иностранцев.

Первое упоминание об арабской алхимии связано с именем Халида ибн Язида (665—704), изучавшего эту науку под руководством александрийского ученого Стефаноса и впервые организовавшего перевод сочинений алхимиков на арабский язык. Однако первым крупным арабским алхимиком считается Джабир ибн Гайан (721—815), известный в средневековой европейской литературе под именем Гебера. Ему приписывается ряд сочинений («Семьдесят книг», «Ящик мудрости» и др.), содержащих много разнообразных химических данных. В частности, Гебером впервые описана азотная кислота. Различные вещества он делит на летучие, плавкие и хрупкие. Металлы, по мнению Гебера, образуются в земле из серы и ртути под влиянием планет. Идея эта пережила своего создателя почти на 900 лет. При ее оценке нужно учитывать, что сера и ртуть понимались Гебером (и всеми последующими алхимиками) не просто как вещества, а как наиболее совершенные носители определенных «принципов». Следует также отметить, что алхимики нередко практиковали приписывание собственных трудов уже известным авторам (с целью придания этим трудам большего научного веса), — есть основания подозревать, что некоторые произведения Гебера в действительности написаны не им, а гораздо позднее.

Более достоверны данные об Ал-Рази (860—925), известном в Европе под именем Разеса. Этот крупный ученый своего времени был хорошо знаком с трудами ранних алхимиков. Его книга «Тайна тайн» содержит описание многих веществ, которые четко подразделяются на минеральные, растительные, животные и производные. Минеральные вещества в свою очередь подразделяются на определенные классы: вещества летучие, металлы, камни, купоросы, подобные буре, и соли. Разес описывает также ряд химических операций и способов их проведения.

Одним из крупнейших алхимиков средневековья был выдающийся таджикский ученый Ибн-Сина (980—1037), писавший на арабском языке и известный в европейской литературе под именем Авиценны. Ему принадлежит, в частности, развитие алхимического учения о природе металлов. Ибн-Сина считал, что ртуть является носителем металлических свойств (блеска, плавкости, ковкости и т. д.), а сера сообщает металлам изменяемость от действия огня. Различие металлов зависит от степени чистоты и относительных количеств этих «основных элементов». Интересно то обстоятельство, что, в отличие от своих современников, Ибн-Сина решительно отвергал возможность истинной превращаемости металлов. В сочинении «Книга лекарств» он писал: «По вопросу о притязаниях алхимиков должно быть ясно понято, что не в их власти вызывать истинные изменения природы металлов. Однако, они могут делать прекрасные имитации, перекрашивая красный металл в белый, так что он становится очень похожим на серебро, или в желтый, очень похожий на золото. Они могут также окрасить белый металл таким образом, что он становится похожим на золото или медь... Тем не менее, в этих перекрашенных металлах внутренняя сущность остается неизменной».

Наиболее известным ученым среди испанских арабов был Ибн-Рошд (1126—1198), широкс цитируемый в средневековой европейской литературе под именем Аверроеса. Он считал, что «Аристотель начал и завершил все науки». Поэтому основным содержанием работ Аверроеса было комментирование сочинений Аристотеля.

После XII века арабская алхимия (и наука вообще) постепенно приходит в упадок. Последним крупным ее представителем был Ал-Джилдаки, живший в первой половине XIV века и оставивший ряд сочинений, очень полно суммирующих труды его предшественников.

9) Под европейской алхимией обычно понимается средневековая химия стран латинской культуры. В самом древнем Риме естественнонаучные вопросы не привлекали к себе внимания. Заимствованные от греков сведения химического характера содержатся только в двух относящихся к I веку н. э. сочинениях римлян — «Медицинских материалах» Диоскорида и «Естественной истории» Плиния. В конце III века император Диоклетиан приказал сжечь все алхимические рукописи. Уже к гораздо более позднему периоду относятся анонимные латинские рукописи под названиями «Составы для крашения» (VIII век) и «Ключ живописи» (X век). По всей вероятности, они представляют собой переводы с греческого языка. Содержащиеся в них химические сведения носят чисто рецептурный характер.

Основной толчок быстрому развитию европейской науки был дан близким ознакомлением европейцев с культурой Византии (где академия наук существовала с 870 г.) и арабского мира во время крестовых походов (1096 г. и далее). Именно в XII веке открываются первые европейские университеты (Болонья — 1158 г., Оксфорд — 1167 г.) и начинают широко переводиться на латинский язык многочисленные сочинения арабских и греческих ученых, в том числе алхимиков (первый такой перевод был выполнен в 1140 г.).

10) Из всех философов наибольшее влияние на развитие естественных наук оказал имени Аристотель. Будучи воспитателем и другом величайшего завоевателя древности — Александра Македонского (356—323 гг. до н. э.), он имел исключительные возможности всестороннего ознакомления с культурой передовых стран той эпохи. Многочисленные сочинения Аристотеля охватывают всю сумму научных знаний его времени. Впоследствии католическая церковь признала мудрость Аристотеля «божественной», чем и был обусловлен тот непререкаемый авторитет, которым пользовались его сочинения на протяжении всего периода средних веков. «Поповщина убила в Аристотеле живое и увековечила мертвое» (Ленин).

11) «Основные элементы» схемы Аристотеля намечались в греческой философии постепенно. Фалес (624—547 гг. до н. э.) учил, что основой всего сущего является вода. По свидетельству Плутарха, он «у египтян выучился полагать воду первопричиной и началом всех вещей». Анаксимен (585—525 гг. до н. э.) такой первопричиной считал воздух. Ксенофан (565—473 гг. до н. э.) — землю, Гераклит (530—470 гг. до н. э.) — огонь. Все четыре «первопричины» были одновременно признаны Эмпедоклом (490—430 гг. до н. э.). Почти такие же идеи зародились в Китае: примерно с 350 г. до н. э. в китайских рукописях упоминаются пять «основных элементов» — вода, металл, огонь, дерево и земля. Элементы эти считались соответствующими известным тогда пяти планетам (Меркурию, Венере, Марсу, Юпитеру, Сатурну). Подобным же образом в древней Индии (около 500 лет до н. э.) за элементы принимались вода, земля, огонь, воздух и эфир. Считалось, что эти элементы соответствуют определенным чувствам человека (вкусу, запаху, зрению, осязанию, слуху). Каждое реальное вещество содержит их в определенной пропорции. Например, обычная вода состоит наполовину из элемента воды и по одной восьмой из остальных четырех элементов.

Элементы своей схемы Аристотель считал выразителями определенных принципов, а не реальными веществами. Последние, по Аристотелю, слагаются из первичной материи и всех четырех элементов, но в разных соотношениях. Так, вещества твердые состоят преимущественно из земли, жидкие — из воды, летучие — из воздуха, горючие — из огня. Особенности отдельных веществ зависят от различия пропорций образующих их элементов (точнее — определяющих элементы «принципов»). Согласно

Аристотелю, «все металлы могут переходить друг в друга, будучи по составу близки один другому». На этом утверждении и основывалась непоколебимая вера подавляющего большинства алхимиков в возможность получения золота из других металлов.

12) Интересно объяснение особенностей употреблявшихся алхимиками металлов, даваемое в «Книге сокровищ» Айюба ал Рухави (769—835), известного также под именем Иова из Эдессы. «Золото содержит больше воды, чем серебро, поэтому оно более ковко. Золото желтое, а серебро белое, так как первое содержит больше тепла, а второе — больше холода. Медь суше, чем золото или серебро, и ее цвет более красен, так как она теплее. Олово более влажно, чем золото или серебро, так же обстоит дело и со свинцом. Это объясняет, почему они так легко плавятся на огне. Больше всего влажности в ртути, поэтому она, подобно воде, испаряется на огне. Что касается железа, то оно землистее и суше, чем все остальные, и из-за сжатия его частиц оно с трудом поддается действию огня и не плавится, подобно другим, если только плавящая сила не приведена в тесное соприкосновение с ним».

13) Сера и ртуть в качестве дополнительных «элементов» были введены еще Гебером, соль — гораздо позднее. Ртуть считалась выразителем не только металличности, но также текучести и летучести, а соль — твердости, нелетучести и неизменяемости от действия огня. Впоследствии эти «новые» элементы стали играть все более важную роль, часто уже не дополняя, а заменяя собой первоначальные четыре.

14) Наиболее известными из ранних европейских алхимиков были Альберт Магнус (1193—1280) и Роджер Бэкон (1214—1294). Первый резко критиковал арабскую алхимию. Он занимался преимущественно комментированием произведений Аристотеля, но при этом часто высказывал и собственные соображения (например, он считал, что металлы состоят из воды, ртути, серы и мышьяка). Роджер Бэкон опирался главным образом на работы Авиценны и других арабских алхимиков. Наряду с заблуждениями, свойственными тому времени, в его многочисленных сочинениях содержатся интересные общенаучные соображения и правильные мысли по некоторым частным вопросам. Так, по Бэкону, «Есть три источника знания: авторитет, разум, опыт». «Однако авторитет недостаточен, если у него нет разумного основания, без которого он производит не понимание, а лишь принятие на веру; и разум один не может отличить софизма от настоящего доказательства, если он не может оправдать свои выводы опытом». «Выше всех умозрительных знаний и искусств стоит умение производить опыты». Говоря о методах научного исследования, Бэкон перечисляет четыре источника ошибок в умозаключениях: 1) вера в авторитеты, 2) сила привычки, 3) использование мнений невежественного большинства и 4) смешение полного невежества с кажущимися знаниями или претензиями на знания. Последний источник ошибок, по мнению Бэкона, самый опасный.

Бэкон первый установил, что появление радуги обусловлено преломлением солнечных лучей в каплях дождя, заметил, что горящие тела в закрытых сосудах потухают, и объяснил это отсутствием воздуха. Его книга «Большой опыт» содержит ряд замечательных научно-технических предвидений: «Можно сделать орудия плавания, идущие без гребцов... Также могут быть сделаны колесницы без коней, движущиеся с необычайной скоростью. Можно сделать летательные аппараты, сидя в которых человек сможет приводить в движение крылья, ударяющие по воздуху подобно птичьим... Прозрачные тела могут быть так сделаны, что отдаленные предметы покажутся приближенными...»

Алхимию Бэкон определил, как «науку о произведении вещей из элементов и о всех неодушевленных предметах, как об элементах и о простых и сложных жидкостях; об обыкновенных и драгоценных камнях; о мраморах; о золоте и прочих металлах; о серах, солях, купоросах; о лазури, сурике и прочих красках; о маслах и горючих битумах и бесконечно многих других вещах, о которых в книгах Аристотеля не упоминается». «Алхимия есть непреложная наука, работающая над телами с помощью теории и опыта». В сочинении «Изображение алхимии» Бэкон дает ей другое определение: «Алхимия есть наука, указывающая, как приготовлять и получать некоторое

средство, эликсир, которое, брошенное на металл или на несовершенное вещество, делает их совершенными в момент прикосновения».

15) Дошедшие до нас сочинения большинства европейских алхимиков написаны настолько туманным языком, и химия в них так переплетена с мистикой, что часто их невозможно расшифровать. Вот, например, один из рецептов изготовления «философского камня»: 1) Мы соединяем, т. е. делаем *А* из тела и из Меркурия. 2) Мы подвергаем гноению и перевариванию при двойном жаре сказанное *А*. 3) После того как оно сгноено и переварено, мы его разрешаем. 4) После разрешения мы его отделяем и разделяем. 5) После отделения и разделения мы его очищаем и чистим. Что такое *А* или «тело», — об этом предоставлялось догадываться читателю.

16) Насколько сильно было влияние традиций на алхимиков, хорошо иллюстрирует следующий любопытный факт. Когда в XV веке стала известна металлическая сурьма, они отказывались признавать ее самостоятельным металлом, так как для него не хватало соответствующей планеты. Дело в том, что семь употреблявшихся еще египтянами металлов в представлении алхимиков неразрывно связывались с семью известными им небесными телами солнечной системы:

Золото	Серебро	Ртуть	Медь	Железо	Олово	Свинец
Солнце	Луна	Меркурий	Венера	Марс	Юпитер	Сатурн

Это обстоятельство, помешавшее признанию сурьмы металлом, было обусловлено значительным влиянием на алхимию астрологии (гадания по звездам), что придавало мистический характер многим алхимическим операциям и сочинениям алхимиков.

17) Из последователей Парацельса наиболее интересен много занимавшийся вопросами химии голландский врач Ван Гельмонт (1577—1644). Он был первым ученым, описавшим различные виды «воздуха» и впервые применившим в этих описаниях самое слово «газ». Им отмечено уменьшение объема воздуха при горении некоторых веществ. Замечателен опыт Ван Гельмонта с серебром: он растворил отвешенное количество этого металла в азотной кислоте («крепкой водке»), а затем выпарил раствор, прокалил и сплавил остаток. Вес полученного серебра оказался равным исходному. «Серебро не теряет своей сущности от того, что было растворено в крепкой водке, хотя оно сейчас же исчезло с глаз и сделалось совсем прозрачным», — пишет Ван Гельмонт.

В его записях точные научные данные переплетаются с устаревшими алхимическими идеями. Например, он верил в философский камень и утверждал, что однажды сам осуществил превращение ртути в золото. Желая выяснить состав растения, Ван Гельмонт посадил маленькую иву в горшок со взвешенным количеством сухой земли и затем, после того как деревце сильно разрослось, извлек его, высушил землю и снова ее взвесил. Оказалось, что вес земли практически не изменился. Следовательно, решил Ван Гельмонт, вес ивы мог увеличиться только за счет шедшей на поливку воды, т. е. растения состоят из воды. Такой странный на наш взгляд вывод отнюдь не противоречил теоретическим представлениям того времени.

§ 2. Начало современной химии. Химия как точная наука зародилась еще в эпоху полного господства флогистонной теории. Более определенным временем ее возникновения можно условно считать середину XVIII века, когда М. В. Ломоносовым был сформулирован **закон сохранения веса.** Сущность этого основного закона экспериментальной химии состоит в том, что *вес всех веществ, вступающих в реакцию, равен весу всех продуктов реакции.* Закон сохранения веса научно обосновывал количественный анализ и тем самым открывал возможность точного изучения состава веществ и характера протекания химических процессов.

Одновременно с формулировкой закона сохранения веса (1748 г.) М. В. Ломоносовым была высказана следующая очень важная мысль: «Нет никакого сомнения, что частички воздуха, непрерывно текущего над обжигаемым телом, соединяются с ним и увеличивают вес его».

Правильность этой идеи (и самого закона сохранения веса) Ломоносов экспериментально подтвердил в 1756 г.: опытами накаливания металлов «в заплавленных накрепко стеклянных сосудах» было доказано, что «без пропущения внешнего воздуха вес сожженного металла остается в одной мере». Тем самым не только отвергались представления флогистонной теории, но и намечались основы новой трактовки процессов окисления.

Типичное для работ М. В. Ломоносова последовательное применение количественных методов исследования было характерно в дальнейшем и для работ Лавуазье, которому принадлежит заслуга окончательного опровержения флогистонной теории и замены ее новыми представлениями. Проведенными в период 1772—1777 гг. опытами он доказал, что горение является не реакцией разложения, при которой выделяется флогистон, а наоборот — реакцией соединения горящего вещества с кислородом воздуха. Таинственный и неуловимый «флогистон» становился, таким образом, ненужным. Одновременно коренное изменение претерпевали все основные понятия: то, что считалось прежде элементом (окисел), оказывалось сложным веществом, и, наоборот, сложное по прежним представлениям вещество (металл) оказывалось элементом. Перевернув систему флогистнков «с головы на ноги», Лавуазье заложил тем самым основы современной химнческой систематики. Наиболее полно его взгляды были отражены в написанном им «Элементарном курсе химии», титульный лист которого показан на рис. I-8. Эти новые идеи, вначале не разделявшиеся многими современниками, утвердились и стали общераспространенными около 1800 г.

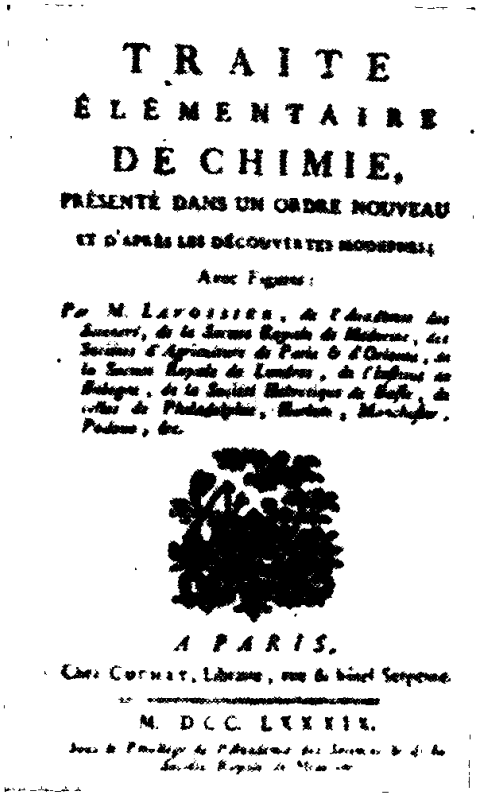

TRAITE
ÉLÉMENTAIRE
DE CHIMIE,
PRÉSENTÉ DANS UN ORDRE NOUVEAU
ET D'APRÈS LES DÉCOUVERTES MODERNES;
Avec Figures;
Par M. Lavoisier, de l'Académie des Sciences, de la Société Royale de Médecine, des Sociétés d'Agriculture de Paris & d'Orléans, de la Société Royale de Londres, de l'Institut de Bologne, de la Société Batavique de Harlem, de celle de Philadelphie, Berlin, Manchester, Padoue, &c.
A PARIS,
Chez Cuchet, Libraire, rue & hôtel Serpente.
M. DCC. LXXXIX.

Рис. I-8. Заглавиый лист книги Лавуазье.

Только на основе закона Ломоносова и новой химической систематики стала возможна постановка проблемы, послужившей в самом начале XIX века предметом спора между Бертолле и Прустом. Сущность проблемы заключалась в том, соединяются ли вещества в некоторых определенных количественных соотношениях, зависящих от их природы, или же соотношения эти неопределенны, переменны и зависят исключительно от вводимых в реакцию количеств веществ. В первом случае следовало ожидать образования из каких-нибудь двух элементов только немногих соединений, резко отличающихся по составу, во втором — должен был бы получаться ряд таких соединений с постепенно изменяющимся составом. Отсюда вытекало, что в первом случае состав любого данного вещества предполагается вполне определенным и не зависящим от способа его получения, а во втором случае определенность состава исключалась. В общем, следовательно, спор шел о том, происходит ли изменение состава веществ скачками или непрерывно. Вопрос этот является основным для химии, так как «химию

можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава» (Энгельс).

Сторонником теории непрерывного изменения состава веществ выступил Бертолле, сторонником скачкообразного — Пруст. В результате полемики, продолжавшейся несколько лет (1801—1807), признание химиков получили взгляды Пруста. Тем самым был установлен второй основной закон химии — **закон постоянства состава**, заключающийся в том, что *каждое химическое соединение имеет вполне определенный и постоянный состав.* Как следствие отсюда вытекает, что состав химического соединения не зависит от способа его получения.

Лишь в основе этого закона открылась возможность установить те количественные соотношения, в которых соединяются между собой различные химические элементы. Эти соотношения были изучены и систематизированы главным образом Дальтоном в течение нескольких лет начиная с 1803 г. Им было введено в науку представление о соединительных весах элементов, впоследствии названных «эквивалентами». **Эквивалентом** называется *весовое количество элемента, соединяющееся с одной* (точнее — 1,0079) *весовой частью водорода или замещающее ее в соединениях.* Важность этого понятия для химии определяется тем, что элементы всегда соединяются между собой в определенных весовых соотношениях, соответствующих их эквивалентам (*закон паев*). Следовательно, состав всякого сложного вещества может быть выражен целыми числами эквивалентов входящих в него элементов.

Нахождение числовых значений эквивалентов не представляет трудностей, если известен процентный состав соединения рассматриваемого элемента с другим, эквивалент которого уже установлен.

Пример 1. Вычислим эквивалентный вес кислорода, исходя из процентного состава воды: 11,2% водорода, 88,8% кислорода. Если на 11,2 вес. ч. водорода приходится 88,8 вес. ч. кислорода, то на 1 вес. ч. водорода придется $Э$ вес. ч. кислорода. Очевидно, что $Э = \frac{1{,}008 \cdot 88{,}8}{11{,}2} = 8{,}0$ и будет эквивалентным весом кислорода.

Пример 2. Медь образует с кислородом соединение, анализом которого установлено, что оно состоит из 79,9% меди и 20,1% кислорода. Для вычисления эквивалента меди составляем пропорцию:

на 79,9 вес. ч. меди приходится 20,1 вес. ч. кислорода
» $Э$ » » » » 8 » » »

откуда

$$Э_{\text{меди}} = \frac{8 \cdot 79{,}9}{20{,}1} = 31{,}8$$

Кроме соединения меди с кислородом, рассмотренного в примере 2 и называемого окисью меди, существует еще одно — закись меди, имеющее иной процентный состав, а именно: 88,8% меди и 11,2% кислорода. Если по этим данным вычислить эквивалент меди в закиси, то он оказывается равным 63,6, т. е. ровно вдвое большим, чем в окиси.

Рассмотрение подобных случаев привело Дальтона к установлению *закона кратных отношений*: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то весовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же весовым количеством другого, относятся между собой как небольшие целые числа. Закон этот хорошо иллюстрируется на примере окислов азота:

Название окисла	Состав окисла, %		Приходится вес. ч. кислорода на 1 вес. ч. азота	Относительное весовое содержание кислорода
	азот	кислород		
Закись азота	63,7	36,3	0,57	1
Окись азота	46,7	53,3	1,14	2
Азотистый ангидрид	36,8	63,2	1,71	3
Двуокись азота	30,4	69,6	2,28	4
Азотный ангидрид	25,9	74,1	2,85	5

То обстоятельство, что элементы входят в соединения некоторыми определенными порциями, приводило к выводу о прерывном строении вещества. Этот вывод и был сделан Дальтоном, который на основе собранного им обширного экспериментального материала ввел в химию представление об *атомах* как мельчайших частицах, из которых образованы все вещества. «Теория кратных отношений осталась бы без атомистической теории чистой мистикой», — писал он в письме к одному из крупнейших химиков первой половины XIX века — Берцелиусу.

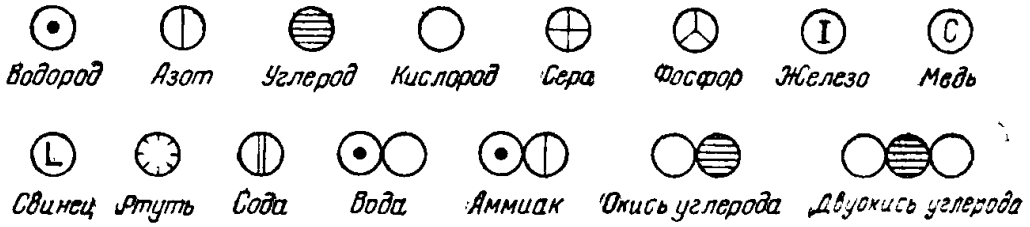


Рис. I-9. Химические обозначения Дальтона.

Атомистическая теория подвела фундамент под все теоретические представления химии и знаменовала собой переход к современному этапу развития этой науки. «Новая эпоха начинается в химии с атомистики» (Энгельс).

§ 3. Атомы и молекулы. С точки зрения атомистической теории, *химический элемент* рассматривается как вид атомов, характеризующийся определенной совокупностью свойств. Свойства эти у всех атомов одного и того же элемента одинаковы и отличаются от свойств атомов других элементов. В результате сочетания однотипных атомов образуется *простое вещество*, которое, следовательно, есть форма существования элемента в свободном состоянии. Сочетание разных атомов дает *сложное вещество*, т. е. химическое соединение. Путем соответствующих операций всякое сложное вещество может быть разложено на отдельные составляющие его элементы.

После общего признания атомистической теории возникла необходимость истолкования на ее основе весовых соотношений при реакциях между элементами. Для этого следовало прежде всего найти массы атомов различных элементов, если не абсолютные, то хотя бы относительные (так называемые *атомные веса*). Последние можно было определить, приняв массу атома какого-нибудь элемента за единицу и выразив массы атомов других элементов в этих условных единицах. Наиболее легким из элементов является водород; поэтому

естественно, что за единицу атомных весов была первоначально принята масса атома водорода.

Однако при установлении атомных весов других элементов встретились затруднения. Известные данные, что водород соединяется с кислородом в весовом отношении 1 : 8, оказались недостаточными для установления атомного веса кислорода — необходимо было еще знать, сколько атомов водорода и кислорода образуют частицу воды. Если принять, что в воде один атом водорода соединен с одним атомом кислорода, то атомный вес кислорода будет равен 8; если на один атом водорода приходится два атома кислорода — 4; если на два атома водорода приходится один атом кислорода — 16 и т. д. Не имея возможности решить этот вопрос, Дальтон принял самое простое допущение, а именно, что вода состоит из одного атома водорода и одного атома кислорода. Отсюда вытекало, что атомный вес кислорода оказывался равным 8. Около этого времени — в 1814 г. — Берцелиусом были введены сокращенные обозначения химических элементов начальными буквами их латинских названий. В соответствии с предположением Дальтона вода обозначалась формулой НО.[1]

При определении атомного веса элемента, имеющего несколько различных эквивалентов (например, меди), возникал вопрос, какой именно из них следует принять за атомный вес. Ответ мог быть дан только совершенно произвольно. Еще бо́льшие затруднения встречались при установлении формул сложных веществ. Все это показывало, что чисто весовой подход к изучению химических проблем, обосновав атомистическую теорию, не обеспечивал возможностей ее дальнейшего развития.

Новый толчок развитию атомистической теории был дан работами Гей-Люссака, автора известного закона термического расширения газов («при изменении температуры на один градус объем газа изменяется на $^1/_{273}$ своей величины при нуле»). Начиная с 1805 г. он занимался изучением объемных соотношений при химических реакциях между газами и в 1808 г. объединил результаты своих работ в **законе объемных отношений:** при неизменных внешних условиях (температуре и давлении) *объемы вступивших в реакцию газов относятся между собой и к объемам полученных газообразных продуктов как небольшие целые числа.*

Закон этот привлек всеобщее внимание, так как с его помощью надеялись установить определенные величины атомных весов. Берцелиус, а вслед за ним и большинство других ученых приняли самое простое допущение, а именно, что в равных объемах элементарных газов (т. е. газов, представляющих собой простые вещества) содержится одинаковое число атомов. Отсюда следовало, что атомные веса элементов должны относиться друг к другу как массы их равных объемов в газообразном состоянии.

Однако это новое представление во многих случаях расходилось с опытными данными. Например, взаимодействие азота с кислородом, ведущее к образованию окиси азота, должно было формулироваться следующим образом: $N + O = NO$. Из одного объема азота и одного объема кислорода (т. е. суммарно из двух объемов) должен был получаться один объем окиси азота. Между тем объем газов при этой реакции не изменялся, т. е. из двух объемов получалось два объема. Подобное расхождение опыта с теорией имело место и для ряда других реакций.

Попыткой устранения этих затруднений явилась предложенная в 1811 г. **гипотеза Авогадро:** при одинаковых внешних условиях *в равных объемах всех газов содержится равное число молекул.* Гипотеза эта вводит в науку представление о *молекулах* как о мельчайших ча-

стицах вещества, способных к устойчивому самостоятельному существованию.

Авогадро принимал, что молекулы элементарных газов двухатомны, т. е. состоят из двух атомов. С этой точки зрения реакцию между азотом и кислородом с образованием окиси азота следовало формулировать в виде $N_2 + O_2 = 2NO$, т. е. из двух объемов и должно было получиться два объема. Подобным же образом хорошо объяснялись результаты и других опытов Гей-Люссака.

Несмотря на это гипотеза Авогадро не была принята его современниками. Сначала против нее решительно выступил Дальтон, а затем главной причиной ее непризнания стали выдвинутые Берцелиусом (1812 г.) представления о природе химического взаимодействия. Предвосхищая результаты некоторых гораздо более поздних исследований, Берцелиус считал, что в основе многих химических явлений лежат явления электрические. Реакцию соединения двух элементов он представлял себе как взаимное притяжение противоположно заряженных атомов. Атомы металлов, по Берцелиусу, имели избыток положительного заряда, атомы металлоидов — отрицательного. Исходя из этих представлений, нельзя было допустить возможности существования молекул, состоящих из одинаковых атомов. Гипотеза Авогадро не могла быть поэтому принята ранее крушения верной, в основном, для многих неорганических соединений электрохимической теории Берцелиуса.

Крушение это подготовлялось самими стронниками электрохимической теории, настаивавшими на ее применимости во всех областях химии и ко всем случаям, что нередко приводило к противоречию с опытом. Теория Берцелиуса была опровергнута новыми данными быстро развивавшейся органической химии и окончательно оставлена около 1840 г. Однако к тому времени гипотезу Авогадро почти забыли, и она возродилась только около 1860 г. (благодаря работам Канниццаро). В настоящее время эту гипотезу следует считать законом, так как она проверена на обширном опытном материале и подтверждена им.

После состоявшегося в 1860 году первого международного съезда химиков *молекула* получила общее признание и впоследствии стала пониматься как мельчайшая электронейтральная частица вещества, участвующая в его химических реакциях. При таком, более широком подходе, способность к устойчивому самостоятельному существованию является частным свойством большинства молекул, но не обязательным их признаком.[2]

Дополнения

1) Интересно отметить, что одним из наиболее решительных противников предложенной Берцелиусом рациональной системы химических обозначений был Дальтон. Даже почти через четверть века (в 1837 г.) он писал: «Знаки Берцелиуса ужасны. Они представляются хаосом атомов... Ничто меня не удивляет больше, чем то, что такая система знаков получила распространение». Это может служить хорошим примером консерватизма в науке, нередко характерного даже для крупных ученых.

2) Как видно из изложенного в основном тексте, понятие химической молекулы не всегда совпадает с понятием молекулы физической (способной к устойчивому самостоятельному существованию). Обусловлено это разным подходом обеих наук: физика рассматривает молекулы сами по себе, тогда как химия рассматривает их во взаимосвязи веществ друг с другом. Например, угольная кислота к устойчивому самостоятельному существованию не способна и поэтому с физической

точки зрения о молекуле H_2CO_3 говорить нельзя. Напротив, с химической точки зрения именно молекула H_2CO_3 является родоначальницей всех производных угольной кислоты, а ее неспособность к устойчивому самостоятельному существованию не имеет принципиального значения.

§ 4. Молекулярные веса. Если равные объемы газов при одинаковых условиях содержат равное число молекул, то очевидно, что масса молекулы одного газа относится к массе молекулы другого, как масса некоторого объема первого газа к массе такого же объема второго. Отношение массы данного объема одного газа к массе такого же объема другого называется плотностью первого газа по отношению ко второму. Так как наиболее легким газом является водород, его массу удобнее всего принять за основу при определении относительных масс молекул различных веществ, т. е. их *молекулярных весов*. Плотность по отношению к водороду обозначается D_H. Из сказанного следует, что отношение молекулярного веса исследуемого газа (M_x) к молекулярному весу водорода (M_H) равно плотности газа по отношению к водороду:

$$\frac{M_x}{M_H} = D_H \qquad \text{или} \qquad M_x = M_H \cdot D_H$$

Остается установить, из скольких атомов состоит молекула водорода. От этого зависит выбор единицы для определения молекулярных и атомных весов, так как за такую единицу рационально принять массу мельчайшей частицы водорода — его атома.

Вопрос этот разрешался на основании опытов Гей-Люссака. При реакции, например, водорода с хлором из одного объема водорода и одного объема хлора образуются два объема хлористого водорода. В зависимости от атомности молекул водорода и хлора реакция между ними должна изображаться одним из следующих уравнений:

1) $H + Cl = HCl$
2) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$
3) $H_3 + Cl_3 = 3HCl$ и т. д.

Очевидно, что результатам опыта удовлетворяет второе уравнение. Точно так же, только исходя из двухатомности молекулы водорода, можно было объяснить объемные соотношения, наблюдающиеся при его реакциях с кислородом, азотом и т. д.

Таким образом, если принять массу атома водорода за единицу, то масса его молекулы (M_H) должна равняться двум, и формула для вычисления молекулярных весов приобретает вид

$$M_x = 2D_H$$

т. е. *молекулярный вес вещества в газообразном состоянии равен его удвоенной плотности по отношению к водороду*. Следовательно, для определения молекулярного веса достаточно знать массу некоторого объема исследуемого вещества в газообразном состоянии и массу такого же объема водорода при тех же условиях.[1]

Пример. Масса некоторого объема газообразного хлора оказалась равной 1,5805 *г*. Масса такого же объема водорода при тех же условиях — 0,0449 *г*. Найти молекулярный вес хлора.

Плотность хлора по отношению к водороду будет равна 1,5805 : 0,0449 = 35,2. Молекулярный вес равен удвоенной плотности, т. е. 2 · 35,2 или 70,4.

Еще в начале текущего столетия (1906 г.) за единицу молекулярных и атомных весов стали принимать $^1/_{16}$ массы атома кислорода («кислородную единицу»), что было более удобно, так как при этом атомные веса многих элементов становились близкими к целым числам. Но атомный вес водорода оказался равным 1,008 и его молекулярный вес — 2,016. Таким образом, для получения уточненных значений молекулярных весов расчет следовало бы производить по формуле $M_x = 2{,}016\ D_H$ (дающей в приведенном выше примере молекулярный вес хлора равным 70,9). Однако для решения подавляющего большинства практических задач такое уточнение не является необходимым.

В настоящее время (с 1962 г.) за единицу молекулярных и атомных весов принимается $^1/_{12}$ массы наиболее распространенной разновидности атома углерода (т. н. изотопа ^{12}C). Такая «углеродная единица» создает единую основу для химических и физических расчетов (чего ранее не было). При переходе к этой новой единице атомные веса подавляющего большинства элементов практически не изменились.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие, позволяющее связать весовые количества различных веществ с объемами, занимаемыми ими в газообразном состоянии. Количество вещества в граммах, численно равное его молекулярному весу, называют *грамм-молекулой* (сокращенно — *моль*). Подобным же образом определяются *грамм-эквивалент* и *грамм-атом*. Очевидно, что моль одного вещества во столько же раз больше моля другого, во сколько раз молекула первого тяжелее молекулы второго. Отсюда следует, что грамм-молекулярные (и пропорциональные им) количества всех веществ заключают в себе одинаковое число молекул. Следовательно, если вещества газообразны и находятся при одинаковых внешних условиях (температуре и давлении), то их грамм-молекулярные количества должны занимать равные объемы.

Вычислим объем, занимаемый грамм-молекулой газа при так называемых нормальных условиях (температура 0 °С и давление 760 *мм рт. ст.*). Из опыта известно, например, что масса литра водорода при этих условиях равна 0,0899 *г*, масса литра кислорода — 1,4290 *г*, масса литра азота — 1,2505 *г*. Соответствующие молекулярные веса равны: 2,016; 32,00 и 28,02. Деля грамм-молекулярный вес на массу литра, во всех случаях получаем практически одно и то же число — 22,4. Таким образом, *грамм-молекула всякого газа занимает при нормальных условиях объем 22,4 л.*

Это число — грамм-молекулярный объем газа — полезно запомнить, так как на его основе можно вычислить массу литра (а следовательно, и какого угодно другого объема) любого газа при нормальных условиях, что избавляет от запоминания отдельных цифровых данных.

Пример. Вычислим массу 200 *мл* хлора при нормальных условиях. Молекулярный вес хлора равен 70,9. Масса литра 70,9 : 22,4 = 3,165 *г*. Масса 200 *мл* хлора: 3,165 : 5 = 0,633 *г*.

Вычисление можно распространить и на те условия, когда температура и давление отличаются от нормальных. При этом наиболее удобно для расчетов *уравнение Клапейрона — Менделеева:*

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

где P — давление газа; V — объем газа; m — масса газа; M — молекулярный вес газа; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура (равная $273 + t$ по шкале Цельсия).

При химических расчетах обычно выражают P в *мм рт. ст.*, V — в *мл*, m и M — в *г*. Так как грамм-молекула газа ($m = M$) при нуле градусов (273 °С по абсолютной шкале) и 760 *мм рт. ст.* давления занимает объем 22 400 *мл*, для числового значения постоянной R получаем: $\frac{760 \times 22\,400}{273} = 62\,360$. Таким образом, расчетная форма уравнения принимает вид: $PV = 62\,360 \frac{m}{M} T$, что позволяет легко вычислять любую из входящих в уравнение величин, если известны остальные.[2]

Пример. Какова масса водорода, заключенного в объеме 400 *мл* при давлении 700 *мм рт. ст.* и температуре 20 °С? Подставляя известные величины в уравнение, получаем $700 \times 400 = 62\,360 \times \frac{m}{2{,}016} \times 293$, откуда $m = 0{,}0309$ *г*.

Подобные вычисления не дают вполне правильных результатов, так как газовые законы отображают свойства реальных газов лишь приближенно. Однако при условиях, не очень отличающихся от нормальных, отклонения настолько малы, что для большинства практических целей точность расчетов достаточна.

Дополнения

1) На основе закона Авогадро возможно определение молекулярных весов не только газов, но и тех жидких и твердых при обычных условиях веществ, которые могут быть без разложения переведены в парообразное состояние. Для определения обычно служит прибор, показанный на рис. I-10. Во внешний сосуд *А* наливают какую-либо жидкость, имеющую более высокую точку кипения, чем исследуемое вещество. Нагревая эту жидкость до кипения, создают высокую температуру во всем сосуде *А*. Точно отвешенное количество исследуемого вещества помещают в тонкостенную стеклянную ампулку *Б*. При вытягивании наружу стеклянной палочки *Д* ампулка падает в нагретый сосуд и разбивается. Образующийся при этом пар исследуемого вещества вытесняет в предварительно заполненную водой градуированную трубку *Г* объем воздуха, равный объему пара вещества. Зная этот объем (приведенный к нормальным условиям) и взятую навеску исследуемого вещества, легко вычислить его плотность пара и молекулярный вес (в парообразном состоянии). Если сосуд *Б* сделать не из стекла, а из какого-либо тугоплавкого материала и внешний сосуд *А* заменить электрической печью, то этот способ можно применять при температурах до 1500 °С.

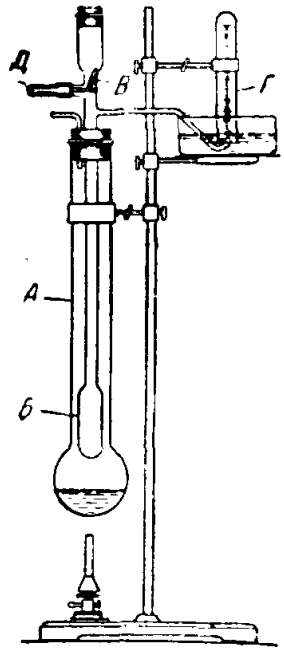


Рис. I-10. Прибор для определения молекулярного веса.

2) Для 1 *мм рт. ст.* в качестве единицы давления иногда применяется название *тор*. При метеорологических наблюдениях давление обычно выражают в миллибарах (*мбар*), представляющих собой тысячные доли единицы давления *бар*, практически равной 750 *мм рт. ст.*

Рекомендуемая с 1963 г. в качестве предпочтительной международная система единиц (СИ) за основную единицу давления принимает 1 ньютон на 1 квадратный метр, *н/м²* (единица силы — ньютон — определяется как сила, сообщающая телу с массой 1 *кг* ускорение 1 *м/сек²*). По абсолютной величине 1 *н/м²* = 0,01 *мбар*.

§ 5. Атомные веса. Определения молекулярных весов открыли возможность надежного установления и атомных весов. Иногда последние можно было определить совсем просто. Зная, например, что моле-

кулярный вес хлора равен 70,9 и молекула его состоит из двух атомов, сразу находим атомный вес хлора — 35,45.

В более общем случае вопрос решали, исходя из эквивалентных весов элемента и молекулярных весов его летучих соединений (Канниццаро, 1850 г.). Например, для углерода было известно два различных эквивалента, а именно 3 и 6. Очевидно, что атомный вес углерода должен или совпадать с наименьшим значением его эквивалентного веса или быть кратным последнему, т. е. мог равняться 3, 6, 9, 12, 18 и т. д.

Выбор истинного числа делался на основании закона Авогадро. Так как в молекуле любого углеродного соединения не может содержаться меньше одного атома углерода, наименьшая доля этого элемента в молекулярном весе и должна соответствовать его атомному весу. Нужно было, следовательно, определить молекулярные веса различных летучих углеродных соединений, вычислить по их процентному составу в каждом случае долю углерода и выбрать из всех полученных чисел наименьшее. Такие определения давали число 12. Поэтому атомный вес углерода и следовало принять равным двенадцати. Ниже в качестве примера приведены расчетные данные для метана, эфира, спирта и двуокиси углерода.

	Метан	Эфир	Спирт	Двуокись углерода
Молекулярный вес	16	74	46	44
Процентное содержание углерода	75,0	64,9	52,2	27,3
Доля углерода в молекулярном весе	12	48	24	12

Для определения атомных весов элементов, не образующих летучих соединений (главным образом, металлов), можно было использовать найденное опытным путем правило атомных теплоемкостей: теплоемкость грамм-атома элемента в твердом состоянии, т. е. произведение атомного веса этого элемента на его удельную теплоемкость, есть при обычных условиях приблизительно постоянная величина — в среднем 6,2 (под удельной теплоемкостью понимается количество тепла, необходимое для нагревания 1 *г* данного вещества на один градус). Это правило начали применять для установления атомных весов около 1850 г.

Например, для меди были известны два эквивалентных веса — 31,8 и 63,6. Атомный вес меди должен равняться или наименьшему из них, или какому-либо кратному, т. е. мог быть равен 31,8 или 63,6, или 95,4 и т. д. Из опыта было известно, что удельная теплоемкость меди при обычных температурах равна 0,093 *кал/г.** Деля среднее значение атомной теплоемкости на удельную теплоемкость, получаем $6,2 : 0,093 = 67$, т. е. величину, близкую ко второму из возможных значений атомного веса меди. Следовательно, это второе значение и является правильным.

Установление общепринятых атомных весов имело громадное значение для развития химии, так как дало возможность систематизировать и обобщить все накопившиеся сведения о свойствах элементов. Работа в этом направлении была предпринята Д. И. Менделеевым и увенчалась около 1870 г. блестящим успехом.

* Калорией (*кал*) называется количество тепла, необходимое для того, чтобы нагреть на один градус (от 19,5 до 20,5 °С) один грамм воды, килокалорией (*ккал*) — один килограмм. В системе единиц СИ основной международной единицей работы, энергии и количества теплоты является джоуль (*дж*), эквивалентный 0,239 *кал*. Следовательно, одна калория равна 4,187 джоуля, а одна килокалория — 4,187 килоджоуля (*кдж*).

Менделеев исходил из представления, что наиболее существенным свойством атома является его масса, величина которой и должна служить основой для химической систематики элементов. Расположив элементы в порядке возрастания их атомных весов, он обнаружил периодичность изменения химических свойств: оказалось, что для каждого элемента через некоторое число других имеется подобный ему элемент. На основе всестороннего вскрытия этой химической аналогии Менделеев открыл периодический закон и построил периодическую систему, которая в ее современной форме дана на форзаце (развороте переплета). В ней указаны номера элементов по порядку (атомные номера), их химические обозначения, названия и атомные веса. Для большинства элементов, претерпевающих радиоактивный распад, приведены в квадратных скобках массовые числа наиболее устойчивых атомов.

Периодическая система элементов дала химикам новый метод установления атомных весов. Первым применил его сам Менделеев, исправив атомные веса ряда элементов.

В качестве примера рассмотрим элемент *индий*. Для него известен был только эквивалентный вес, равный (округленно) 38,3. Атомный вес его, следовательно, мог равняться 38,3; 76,6; 114,9; 153,2 и т. д. Летучих соединений индия известно не было. Если принять, что атомный вес индия равен 38,3, то этот элемент должен стоять в системе после хлора, т. е. на месте калия (№ 19; аргон в то время известен не был). Но индий совершенно не похож по свойствам на находящиеся в том же вертикальном ряду другие элементы; следовательно, это предположение отпадает. Если принять атомный вес равным 76,6 (как тогда и считали), то индий попадает на место селена (№ 34). Однако индий совершенно не похож на другие элементы этого вертикального ряда. Если принять следующий возможный атомный вес 114,9, то индий попадет на место № 49, т. е. окажется в одном вертикальном столбце с алюминием (№ 31 — галлий не был известен), с которым он сходен по свойствам. Следовательно, атомный вес индия должен быть равен именно 114,9. Впоследствии этот и все другие атомные веса, указанные Менделеевым, были подтверждены опытом. Благодаря периодическому закону установление атомного веса элемента стало сводиться к возможно более точному определению его эквивалента.

Если для отдельных элементов сопоставить величины их атомных и эквивалентных весов, то окажется, что атомный вес либо равен эквивалентному, либо содержит два, три и т. д. эквивалентных веса. Число, показывающее, сколько эквивалентных весов заключается в атомном весе, т. е. частное от деления атомного веса на эквивалентный, называется **валентностью** рассматриваемого элемента. Так, атомный вес водорода равен эквивалентному, следовательно, водород одновалентный элемент; атомный вес кислорода равен 16, а эквивалентный — 8, следовательно, кислород двухвалентен и т. д. Элемент, имеющий два или более различных эквивалентных веса (например, медь), будет характеризоваться *переменной* валентностью.

Физический смысл понятия «валентность» выясняется следующим образом. Если в атомном весе какого-нибудь элемента, например кислорода, заключаются два эквивалентных веса, то это значит, что один его грамм-атом соответствует в соединениях двум грамм-атомам одновалентного элемента. Иначе говоря, атом кислорода способен соединяться с двумя атомами какого-либо одновалентного элемента (например, водорода). Следовательно, *валентность есть число, показывающее со скольким одновалентными атомами может соединиться атом данного элемента (или сколько таких атомов он может заместить) при об-*

разовании молекулы. Валентность часто обозначают соответствующим числом черточек при символе элемента.

Понятие о валентности элементов наметилось в 50-х годах прошлого века. Особое значение этого понятия для химии определяется тем, что оно было принято А. М. Бутлеровым за основу разработанной им в 1861 г. *теории строения* химических соединений, — той теории, которой химия руководствуется и в настоящее время.

§ 6. Химические формулы и уравнения. Трудно представить себе ту путаницу в химических обозначениях, которая существовала до признания гипотезы Авогадро. Поскольку общепринятых атомных весов не было, каждый химик руководствовался в этом вопросе теми соображениями, которые ему представлялись наиболее правильными. Соображения эти часто менялись в результате тех или иных отдельных опытов, что приводило к изменению и форм выражения состава химических соединений — *химических формул.* Даже для воды не существовало общепринятого обозначения. В отношении формул более сложных веществ разногласия нередко были так велики, что химики лишь с трудом понимали друг друга.

Все эти затруднения отпали с принятием единых атомных весов. Химики, наконец, нашли общий язык. Действительно, установление простейшей формулы какого-либо соединения уже не представляло трудностей: нужно было только знать его процентный состав (определявшийся путем химического анализа) и атомные веса содержащихся в нем элементов.

Пример 1. Соединение углерода с хлором содержит 7,8% C и 92,2% Cl. Соответствующие атомные веса равны 12,0 и 35,5. Рассуждаем следующим образом. Чем больше атомный вес элемента, тем меньше (при данном процентном составе соединения) относительное число его атомов в молекуле. Поэтому для нахождения чисел, характеризующих относительное содержание атомов каждого из элементов в молекуле соединения (атомных факторов), нужно числа процентов разделить на соответствующие атомные веса. Произведя такое деление, находим для углерода фактор 0,65 и для хлора 2,60. Эти числа уже отражают относительное содержание атомов в молекуле. Однако оба фактора дробные, а в молекуле может содержаться только целое число атомов. Для приведения к целым числам делим оба фактора на наименьший из них. Полученные величины (атомные множители) 1 и 4 непосредственно указывают число атомов каждого из элементов в искомой простейшей формуле, которая и будет, следовательно, CCl_4. Вычисления удобно располагать по приводимой ниже форме.

Элементы, входящие в соединение	Процентный состав	Атомный вес	Атомный фактор	Простейший атомный множитель
C	7,8	12,0	0,65	1
Cl	92,2	35,5	2,60	4

Пример 2. Найдем простейшие формулы окислов меди.

Элементы, входящие в соединение	Процентный состав	Атомный вес	Атомный фактор	Простейший атомный множитель
1) Cu	88,8	63,5	1,4	2
O	11,2	16,0	0,7	1
2) Cu	79,9	63,5	1,25	1
O	20,1	16,0	1,25	1

Соответствующие простейшие формулы будут Cu_2O и CuO.

Пример 3. Найдем простейшую формулу глицерина.

Элементы, входящие в соединение	Процентный состав	Атомный вес	Атомный фактор	Простейший атомный множитель
C	39,14	12,0	3,26	1
H	8,70	1,0	8,70	2,67
O	52,16	16,0	3,26	1

Получается, что в молекуле глицерина должно содержаться 2,67 атома водорода. Это, конечно, невозможно. Результат расчета указывает на то, что молекула глицерина содержит в действительности не по одному атому углерода и кислорода, а некоторое большее их число и соответственно большее число атомов водорода. Так как соотношение между атомными множителями измениться не может, пробуем увеличением их вдвое, втрое и т. д. привести атомный множитель водорода к целому числу. При умножении на 2 получаем 2; 5,34 и 2. Множитель для водорода опять значительно отличается от целого числа. При умножении на 3 получаем 3; 8,01 и 3. Следовательно, простейшая формула глицерина будет $C_3H_8O_3$.

Пример 4. Найдем простейшую формулу этана.

Элементы, входящие в соединение	Процентный состав	Атомный вес	Атомный фактор	Простейший атомный множитель
C	80,0	12,0	6,67	1
H	20,0	1,0	20,0	3

Расчет приводит, таким образом, к формуле CH_3.

Имея простейшие формулы веществ, можно вычислить по ним формульные веса (равные сумме соответствующих атомных весов) и сопоставить полученные числа с найденными на опыте.

	Четыреххлористый углерод	Закись меди	Окись меди	Глицерин	Этан
Молекулярный вес:					
по простейшей формуле	153,8	143,1	79,5	92,1	15,0
из опыта	154	Методы определения неизвестны		92	30

Как видно из данных таблицы, определение молекулярного веса подтверждает найденные формулы четыреххлористого углерода и глицерина, а для этана правильной оказывается удвоенная формула — C_2H_6. Следовательно, простейшие формулы только тогда действительно выражают атомный состав рассматриваемого соединения, когда они подтверждаются определением его молекулярного веса. Иными словами, для установления *истинной* формулы соединения, кроме процентного состава и атомных весов, нужно знать и молекулярный вес.

Хотя в настоящее время известно несколько методов определения молекулярных весов, однако имеется много веществ, к которым ни один из этих методов неприменим (примером могут служить оба окисла меди). В таких случаях приходится ограничиваться простейшими формулами, условно принимая их за истинные.[1, 2]

Имея формулу какого-либо соединения, легко рассчитать его процентный состав. Для этого суммированием атомных весов находят от-

вечающий формуле относительный вес (формульный вес) соединения и затем определяют процентное содержание каждой составной части по обычным правилам арифметики. С подобными вычислениями приходится встречаться довольно часто.

Пример. Рассчитать процентный состав H_2SO_4. Формульный вес серной кислоты равен: $2 \cdot 1{,}0 + 32{,}1 + 4 \cdot 16{,}0 = 98{,}1$. Отсюда

$$\%H = \frac{2{,}0 \cdot 100}{98{,}1} = 2{,}04; \quad \%S = \frac{32{,}1 \cdot 100}{98{,}1} = 32{,}70; \quad \%O = \frac{64{,}0 \cdot 100}{98{,}1} = 65{,}26$$

Установление формулы соединения часто упрощается, если известны валентности соответствующих элементов. Рассмотрим сначала соединение, состоящее из атомов только двух элементов, например алюминия и кислорода. Алюминий трехвалентен, кислород двухвалентен. Из самого вывода понятия валентности вытекает, что входящие в состав химического соединения атомы не могут иметь свободных валентностей. Следовательно, общее их число у атомов алюминия должно быть равно общему числу валентностей у атомов кислорода. Наименьшее число, делящееся без остатка и на 3, и на 2 (наименьшее *кратное*), *будет 6. Значит, общее число валентностей* как у *алюминия*, так и у кислорода должно быть равно шести. Но каждый атом алюминия трехвалентен, следовательно, в молекуле должно содержаться два атома алюминия. Подобным же образом заключаем, что число атомов кислорода равно трем. Итак, простейшая формула соединения алюминия с кислородом будет Al_2O_3.

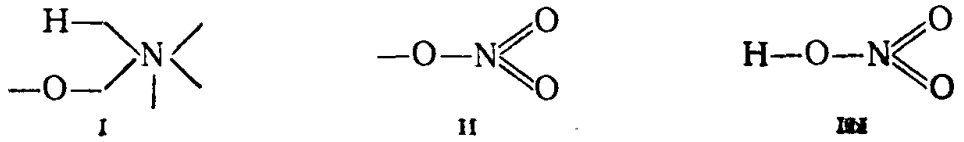
Не все соединения, формулы которых можно построить по валентности, существуют в действительности. Возможность их образования зависит в первую очередь от химических свойств элементов, а затем и от внешних условий. Поэтому составление формулы по валентности имеет смысл только тогда, когда из свойств элементов известно, что соответствующее соединение образоваться может.

Если соединение содержит три или более различных элемента, то для составления формулы по валентности необходимо иметь дополнительные данные. Например, для установления формулы азотной кислоты, состоящей из H, O и N, кроме валентности азота, равной пяти в этом соединении (валентности водорода и кислорода равны соответственно 1 и 2), такие данные требуются, так как без этого задача остается неопределенной и допускает различные решения. Зная же, что в молекуле азотной кислоты содержатся только один атом водорода и один атом азота, друг с другом непосредственно не связанные, можно получить вполне определенную формулу.

Для этого исходим из атома наиболее многовалентного элемента и рассуждаем следующим образом. Если пятивалентный атом азота непосредственно с водородом не соединен, то всеми своими валентностями он должен быть связан с атомами кислорода. Так как последний двухвалентен, к атому азота могут быть присоединены два атома кислорода полностью и третий — одной валентностью. У этого третьего атома остается, таким образом, одна свободная валентность. Вместе с тем в молекуле азотной кислоты должен содержаться один атом водорода. Он, очевидно, и присоединен к атому кислорода. Таким образом, свободных валентностей ни у одного атома не остается, и формула азотной кислоты будет HNO_3.

Большую наглядность рассуждениям во всех подобных случаях придает пользование *структурными* формулами, в которых непосредственные связи между атомами обозначаются черточками (причем

одна черточка соответствует единице валентности каждого из соединенных этой связью атомов). Последовательные стадии построения формулы азотной кислоты могут быть схематически изображены следующим образом:



I II III

Структурные формулы дают гораздо более полное представление о рассматриваемых веществах, чем обычные, так как показывают не только число атомов каждого элемента в молекуле, но и как эти атомы друг с другом соединены. В связи с этим установление структурных формул нередко требует больших исследований. Такого рода исследованиями занимались и занимаются многие ученые, что объясняется впервые выявленной А. М. Бутлеровым громадной ролью структурных формул в химии, особенно — органической. Относительно простые формулы неорганической химии обычно не пишутся в явно выраженной структурной форме, но часто содержат ее в скрытом виде. Например, азотная кислота обозначается HNO_3 (а не NHO_3 или NO_3H), что указывает на центральное положение в ее молекуле атома азота.[3]

Нередко приходится решать и обратную задачу — находить валентность элементов по уже имеющейся формуле соединения. Если она дана в структурной форме, то валентность всех элементов видна из нее непосредственно. При обычных формулах для вещества, состоящего только из двух элементов, достаточно, как правило, знать валентность одного, чтобы найти валентность другого.

Пример. Дана формула N_2O_5. Найти валентность азота в этом соединении. В молекуле содержится 5 атомов кислорода, следовательно, у них суммарно 10 валентностей, чему должны соответствовать 10 валентностей атомов азота. Но в молекуле таких атомов два, значит на каждый приходится по пять валентностей. Итак, азот в этом соединении пятивалентен.

Если вещество состоит из трех или более элементов, задача осложняется: для определения валентности одного элемента необходимо знать валентности всех остальных и, кроме того, иметь некоторые дополнительные сведения о строении молекулы.

Пример. Определить валентность серы в серной кислоте (H_2SO_4). Известно, что водород одновалентен, а кислород двухвалентен (причем атомы последнего друг с другом не связаны). Однако этого недостаточно, так как в зависимости от способа рассуждения можно получить два различных решения задачи: 1) четырем атомам кислорода соответствуют восемь валентностей, двум атомам водорода — две; в сумме имеем 10 валентностей, которые должны соответствовать валентности серы, т. е. сера десятивалентна; 2) четыре атома кислорода имеют восемь валентностей, но из них две тратятся на связь с водородом, следовательно, на серу приходится шесть, и она шестивалентна. Если же дополнительно известно, что в серной кислоте водород непосредственно с серой не соединен, то возможным оказывается только второе решение. Итак, сера в серной кислоте шестивалентна.

Понятие валентности можно распространить и на целую группу атомов, входящих в состав молекулы. Так, в азотной кислоте группа NO_3 соединена с одним атомом водорода и, следовательно, одновалентна. В серной кислоте группа SO_4 соединена с двумя атомами водорода, т. е. двухвалентна, и т. д. Если представить себе такую атомную группу

без водорода, то она, очевидно, будет иметь свободные валентности (в наших примерах — соответственно одну или две) и вследствие этого не будет способна к устойчивому самостоятельному существованию. Подобные группы атомов, имеющие свободные валентности, называются *радикалами* (радикалы кислот, например NO_3 и SO_4, часто называют кислотными остатками, а одновалентный радикал OH — гидроксилом или водным остатком). Представление о радикалах значительно упрощает составление формул по валентности, так как при записи многих химических реакций радикалы могут быть без изменения перенесены из одной формулы в другую.

Пример. При реакции между алюминием и серной кислотой выделяется водород и образуется сернокислый алюминий, т. е. в результате реакции алюминий оказывается соединенным с радикалом SO_4. Требуется написать формулу сернокислого алюминия, зная, что алюминий трехвалентен, а кислотный остаток SO_4 двухвалентен. Наименьшее кратное двух и трех есть 6, следовательно, в молекулу входят два атома алюминия и три кислотных остатка SO_4, т. е. формула будет $Al_2(SO_4)_3$. Если подобная формула известна, то, зная валентность входящего в нее радикала, можно определить валентность металла, и обратно.

Умея находить химические формулы веществ, можно перейти к следующей задаче — составлению химических уравнений. Если формулы позволяют производить сокращенную запись состава веществ, то уравнения являются подобными же записями химических реакций.

Химическое уравнение представляет собой равенство, левая часть которого содержит формулы всех исходных веществ, правая — всех веществ, получающихся в результате реакции. Перед каждой формулой ставят коэффициент, показывающий, сколько молекул данного вещества входит в уравнение реакции (если коэффициент оказывается равным единице, его не пишут). В качестве примера ниже проведено по стадиям составление уравнения реакции между окисью алюминия и серной кислотой.

Для составления химического уравнения необходимо:

1) Написать в левой части уравнения формулы всех исходных веществ, соединив их знаками плюса:

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \qquad (I)$$

2) Предварительно наметить (не обращая пока внимания на валентность) состав веществ, получающихся в результате реакции, и соединить полученные предварительные формулы знаком плюса. Наметить состав получающихся продуктов можно в результате их исследования и наблюдения за ходом реакции или зная химические свойства реагирующих веществ и входящих в них элементов:

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Al|\,SO_4 + H|\,O \qquad (II)$$

3) Проверить все предварительно намеченные формулы по валентности входящих в них элементов или радикалов и внести соответствующие исправления:

$$Al_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O \qquad (III)$$

4) Проверить число атомов каждого элемента (или число радикалов) и уравнять его в обеих частях записи, поставив перед формулами соответствующие коэффициенты. Так как большинство химических реакций протекает в водной среде, проверку числа атомов водорода

и кислорода следует обычно проводить лишь после проверки числа атомов других элементов:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \qquad (IV)$$

Разумеется, нет надобности переписывать каждое составляемое уравнение четыре раза, как это для наглядности сделано в примере. Разбивка составления уравнения на приведенные выше стадии имеет целью лишь направить рассуждение по определенному пути, позволяющему избегать ошибок при записи более сложных реакций.

Уравнение химической реакции дает возможность производить различные связанные с ней расчеты. При этом нужно иметь в виду, что символ каждого химического элемента имеет одновременно *два смысловых значения*: атомное и весовое. С одной стороны, символ, например О, обозначает один атом кислорода. С другой — тот же символ обозначает весовое количество, соответствующее атомному весу, т. е. 16 весовых единиц кислорода. При составлении формул по валентности оперируют с первым значением, при химических расчетах — со вторым. Какими именно весовыми единицами (граммами, килограммами и т. д.) в последнем случае пользоваться, — безразлично, но для всех входящих в расчет элементов выбранные единицы должны быть одними и теми же.

Пример 1. Сколько серной кислоты нужно затратить на взаимодействие со 100 *г* Al и сколько при этом получится сернокислого алюминия и водорода? Уравнение реакции:

$$2Al + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Вычисления располагаем следующим образом:

1) Исходя из атомных весов элементов, подсчитываем для всех атомов и молекул их общие массы, входящие в реакцию (т. е. массы с учетом коэффициентов):

$$\underset{\substack{2\cdot27,0\\54,0}}{2Al} + \underset{3\,(2\cdot1,0+32,1+4\cdot16,0)\\294,3}{3H_2SO_4} = \underset{2\cdot27,0+3\,(32,1+4\cdot16,0)\\342,5}{Al_2(SO_4)_3} + \underset{\substack{3\cdot2,0\\6,0}}{3H_2}$$

2) Составляем и решаем соответствующие пропорции.

а) Если 54,0 *г* Al реагируют с 294,3 *г* серной кислоты, то 100 *г* Al будут реагировать с *x г* кислоты:

$$\begin{matrix} Al & H_2SO_4 \\ 54,0 & — 294,3 \\ 100 & — x \end{matrix} \qquad x = \frac{294,3 \cdot 100}{54,0} = 543\ г$$

б) Для сернокислого алюминия получим аналогично:

$$\begin{matrix} Al & Al_2(SO_4)_3 \\ 54,0 & — 342,5 \\ 100 & — y \end{matrix} \qquad y = \frac{342,5 \cdot 100}{54,0} = 632\ г$$

в) Наконец, для водорода:

$$\begin{matrix} Al & H_2 \\ 54,0 & — 6,0 \\ 100 & — z \end{matrix} \qquad z = \frac{6,0 \cdot 100}{54,0} = 11\ г$$

Пример 2. Сколько нужно затратить металлической ртути для получения 100 *кг* хлорной ртути ($HgCl_2$)? Так как в данном случае нас интересует только один элемент — ртуть, знание уравнения реакции для расчета не обязательно. Находим прежде

всего формульный вес хлорной ртути: $200{,}6 + 2 \cdot 35{,}5 = 271{,}6$. Но одному атому Hg соответствует одна молекула $HgCl_2$, поэтому решение дает следующая пропорция:

$$\begin{array}{c} Hg \quad HgCl_2 \\ 200{,}6 - 271{,}6 \\ x - 100 \end{array} \qquad x = \frac{200{,}6 \cdot 100}{271{,}6} = 73{,}9 \text{ кг}$$

Приведенные примеры показывают, насколько важно научиться владеть химическими расчетами. Без них немыслимы ни правильно организованная работа производства, ни его контроль. Получаемый практически выход продуктов выражают обычно в процентах от теоретического, т. е. максимально возможного по уравнению реакции. Величина действительного выхода продукта определяется в основном характером самого химического процесса и применяемым для его проведения технологическим методом, но часто дает также возможность судить и о качестве работы.

Допустим, например, что из 20 *кг* чистого серебра было получено 27 *кг* $AgNO_3$. Формульный вес этого соединения $107{,}9 + 14{,}0 + 3 \times \times 16{,}0 = 169{,}9$. Теоретический выход находим из пропорции:

$$\begin{array}{c} Ag \quad AgNO_3 \\ 107{,}9 - 169{,}9 \\ 20 \quad - \quad x \end{array} \qquad x = \frac{169{,}9 \cdot 20}{107{,}9} = 31{,}5 \text{ кг}$$

Практический выход составил $(27 : 31{,}5) \cdot 100 = 85{,}7\%$ от теоретического. Между тем процесс получения азотнокислого серебра не должен быть связан со сколько-нибудь значительными потерями. Следовательно, работа была выполнена неудовлетворительно.

Дополнения

1) Следует отметить, что простейшие формулы в неорганической химии весьма распространены: ими пользуются для обозначения многих веществ с более сложной в действительности структурой (пример: P_2O_5) и для всех веществ, в строении которых отдельные молекулы обычно не выявляются (пример: NaCl), не говоря уже о веществах, для которых известен только химический состав. Простейшими формулами выражаются, как правило, и сами химические элементы (например, в уравнениях пишется S, а не S_8).

2) Так как простейшие формулы точно отображают относительное содержание отдельных элементов в частице рассматриваемого вещества, пользование ими, вместо истинных, никаких ошибок в весовые химические расчеты внести не может. Однако при гораздо реже встречающихся объемных расчетах правильное применение закона Авогадро и уравнения Клапейрона — Менделеева возможно лишь на основе истинных формул. Именно поэтому для газообразных веществ и применяют только истинные формулы (H_2, O_2 и т. д.).

3) Структурная формула является выражением строения химической молекулы данного вещества (§ 3 доп. 2). Вскрывая связи между отдельными атомами, она имеет смысл даже тогда, когда такая молекула (например, H_2CO_3) по тем или иным причинам к устойчивому самостоятельному существованию не способна.

Воздух. Кислород

§ 1. Воздух. Сами того не замечая, мы живем на дне огромного воздушного океана. Та смесь газов, которая образует атмосферу, необходима для нас более, чем что-либо другое. Человек может прожить несколько недель без пищи, несколько дней без воды, но не может прожить и нескольких минут без воздуха. В воздухе же таятся огромные, пока почти неиспользованные запасы энергии: вследствие неодинакового поглощения солнечных лучей различными участками земной поверхности создается неравномерный нагрев воздуха и возникают ветры, за счет которых могут быть получены многие миллиарды киловатт-часов ежегодно.[1–3]

Воздух имеет сложный состав. Его основные составные части можно подразделить на три группы: постоянные, переменные и случайные. К первым относятся *кислород* (около 21% по объему), *азот* (около 78%) и так называемые *инертные газы* (около 1%). Содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте поверхности земного шара взята проба сухого воздуха. Ко второй группе относятся *углекислый газ* (0,02—0,04%) и *водяной пар* (до 3%). Содержание случайных составных частей зависит от местных условий: вблизи металлургических заводов к воздуху часто бывают примешаны заметные количества сернистого газа, в местах, где происходит распад органических остатков, — аммиака и т. д. Помимо различных газов, воздух всегда содержит большее или меньшее количество пыли.[4–7]

Находящийся над Землей воздух давит на нее с силой более одного килограмма на каждый квадратный сантиметр поверхности. Эту величину легко подсчитать, зная, что нормальное атмосферное давление уравновешивается столбом ртути (плотность 13,6 $г/см^3$) высотой 760 *мм*. Общее давление атмосферы может быть разложено на давления отдельных составляющих ее газов — в этом случае говорят об их парциальных (частичных) давлениях. Например, из общей величины в 760 *мм рт. ст.* на долю кислорода приходится $760 \cdot 21/100 = 160$ *мм рт. ст.* Вся жизнь на земной поверхности развилась в условиях давления атмосферы, поэтому мы не замечаем его, подобно тому как глубоководные рыбы не замечают колоссальных давлений на

---

* При отсчетах высоких давлений в качестве единицы измерения обычно применяется атмосфера. Различают физическую (*атм*) и техническую (*ат*) атмосферы. Первая равна давлению 760 *мм рт. ст.* [или 101325 $н/м^2$, или 1,01325 *бар*, или $1{,}01325 \cdot 10^5$ *Па* (паскаля)], вторая — 1 $кГ/см^2$. Переход между ними дается соотношением 1 *атм* = 1,033 *ат*. На наибольших глубинах океана (11 *км*) давление превышает 1000 *атм*.

больших глубинах океана.* Изменение среднего атмосферного давления с высотой над уровнем моря видно из приводимых ниже данных:

Высота, *км*	0	1	2	3	4	5	10	20	50	100
Давление, *мм рт. ст.*	760	673	594	524	461	405	210	42,0	0,76	0,0006

Соотношение между постоянными составными частями воздуха в нижних слоях атмосферы с высотой почти не меняется.[8–14]

Зная из опыта массу литра воздуха при нормальных условиях (1,293 *г*), можно вычислить тот молекулярный вес, который имел бы воздух, если бы он был индивидуальным газом. Так как грамм-молекула всякого газа занимает при нормальных условиях объем 22,4 *л*, средний молекулярный вес воздуха равен $22{,}4 \cdot 1{,}293 = 29$. Это число — **29** — следует запомнить: зная его, легко рассчитать плотность любого газа по отношению к воздуху.

Пример. Вычислим плотность хлора по отношению к воздуху. Молекулярная формула хлора — Cl_2, молекулярный вес его — $35{,}5 \cdot 2 = 71$. Как вытекает из закона Авогадро, данный газ во столько раз тяжелее (легче) воздуха, во сколько раз его молекулярный вес больше (меньше) среднего молекулярного веса воздуха. Следовательно, плотность хлора по отношению к воздуху будет $71 : 29 = 2{,}45$, т. е. хлор приблизительно в 2,5 раза тяжелее воздуха.

Подобные расчеты встречаются в практике.

При достаточном охлаждении воздух переходит в жидкое состояние. Жидкий воздух можно довольно долго сохранять в сосудах с двойными стенками, из пространства между которыми для уменьшения теплопередачи выкачан воздух (рис. II-1). Подобные сосуды используются, например, в термосах.

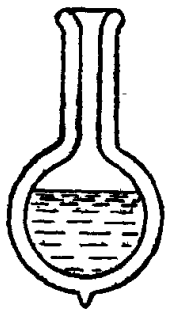


Рис. II-1. Сосуд для жидкого воздуха.

Свободно испаряющийся при обычных условиях жидкий воздух имеет температуру около —190° С. Состав его непостоянен, так как азот улетучивается легче кислорода. По мере удаления азота цвет жидкого воздуха изменяется от голубоватого до бледно-синего (цвет жидкого кислорода).[15–21]

При температуре жидкого воздуха свойства многих веществ резко изменяются. Например, желтая в обычных условиях сера становится белой. Такие жидкости и газы, как спирт, двуокись углерода и т. п., при соприкосновении с жидким воздухом затвердевают. Свинцовая пластинка после погружения в жидкий воздух издает при ударе ясный металлический звон, резина становится настолько хрупкой, что при ударе разбивается на куски, и т. д.

Химические реакции при температуре жидкого воздуха вообще очень сильно замедляются. Однако, благодаря большой концентрации в нем кислорода (*концентрацией называется количество вещества в единице объема или массы*), смешанные с жидким воздухом горючие вещества горят гораздо энергичнее, чем в обычных условиях. Например, смоченная жидким воздухом вата сгорает со вспышкой подобно бездымному пороху.

На этом основано применение жидкого воздуха для взрывных работ в горном деле, где используются патроны с пропитанными им горючими материалами. Подобное взрывчатое вещество (т. н. оксиликвит) по силе взрыва лишь немногим уступает динамиту, имея перед ним преимущество дешевизны и безопасности в обращении. Еще эффективнее оксиликвиты на основе жидкого кислорода.

Дополнения

1) Общая масса атмосферы равна $5{,}2 \cdot 10^{15}$ *т*, т. е. составляет менее одной миллионной от массы всего земного шара ($6{,}0 \cdot 10^{21}$ *т*). Однако на долю каждого человека все же приходится более 1,5 млн. *т* воздуха. Около 90% массы атмосферы заключено в слое высотой до 16 *км* и лишь одна миллионная — выше 100 *км*.

2) В древности воздух считался индивидуальным веществом. По учению греческого философа Анаксимена, воздух являлся началом всего сущего, а позднее стал рассматриваться в качестве одного из основных элементов природы. То обстоятельство, что воздух имеет массу, было известно уже Аристотелю.

Александрийский ученый Герон (62—150 гг. н. э.) писал о воздухе следующее: «Сосуды, которые кажутся большинству людей пустыми, на самом деле не пусты, а наполнены воздухом. Как считают обучавшиеся физике, воздух образован частицами маленькими и легкими, в своем большинстве невидимыми... Следовательно, должно быть принято, что воздух материален. Приведенный в движение, он становится ветром (так как ветер есть не что иное, как воздух в движении)».

Первые указания на сложность состава воздуха содержатся, по-видимому, в сочинениях древних китайских химиков. Из европейцев такое мнение впервые высказал Леонардо да Винчи (конец XV века). Оно было подтверждено опытным путем и стало общепринятым лишь к концу XVIII века.

3) Сила ветра измеряется специальными приборами (анемометрами) и обычно оценивается по 12-балльной шкале. Тихий ветер (1) лишь отклоняет дым из трубы, при сильном (6) качаются верхушки деревьев, а ураган (12) причиняет большие разрушения.

4) Кроме перечисленных в основном тексте газов, воздух постоянно содержит следы (т. е. ничтожные количества) озона, водорода, метана, аммиака, окислов азота и окиси углерода. По мере совершенствования методов газового анализа число таких, практически незаметных составных частей воздуха постепенно возрастает.

5) Атмосферная пыль содержит частицы диаметром от 10^{-7} до 10^{-2} *см* (из которых наиболее мелкие не оседают даже в неподвижном воздухе). Помимо пылинок, возникающих на самой земной поверхности (частиц почвы, дыма, пыльцы растений и т. д.), некоторое значение имеют пылинки вулканического и даже космического происхождения. Подсчитано, что на Землю ежегодно оседает около 5 млн. *т* космической пыли. Так как поверхность Земли равна 510 млн. $км^2$, это составляет лишь сотую долю грамма на квадратный метр.

6) Абсолютная запыленность воздуха может быть в отдельных местах очень различной. Его относительная запыленность быстро уменьшается с высотой, как видно из приводимых ниже примерных данных:

Высота, *км*	0,1	1	2	3	4	5	6
Число пылинок в 1 $см^3$	45 000	6 000	700	200	100	50	20

Кубический сантиметр комнатного воздуха обычно содержит миллионы пылинок.

Общая запыленность воздуха, по-видимому, возрастает. Так, было установлено, что за десятилетие с 1957 по 1967 г. помутнение атмосферы над Тихим океаном увеличилось на 30%. Количество пыли, выпадающее в большом городе, огромно. Было подсчитано, что на каждый $м^2$ в Нью-Йорке ежемесячно выпадает до 17 *г* пыли, а в Токио — даже вдвое больше. Каждый кубический сантиметр воздуха больших городов содержит несколько тысяч микроорганизмов.

7) Освобождение от пыли является первой стадией получения т. н. кондиционированного воздуха, который, помимо чистоты, характеризуется постоянными температурой и влажностью. Кондиционирование воздуха важно для некоторых отраслей промышленности, а также картинных галерей, музеев и т. д.

8) Налагаемая атмосферным давлением на живые организмы нагрузка гораздо значительнее, чем то представляется с первого взгляда. Так, общая поверхность чело-

вческого тела составляет в среднем около 20 тыс. *см*². Это значит, что человек незаметно для себя испытывает постоянную нагрузку в размере примерно 20 *т*.

9) Непосредственно примыкающий к поверхности Земли слой атмосферы характеризуется довольно закономерным изменением температуры — последняя понижается примерно на 6 *град* с каждым километром высоты. Слой этот — тропосфера — простирается на высоту около 18 *км* у экватора и 7 *км* у полюсов. Между ним и Землей существует известная разность потенциалов (с напряженностью поля у земной поверхности порядка *в/см*), причем тропосфера заряжена положительно, а земная поверхность отрицательно. Основное значение для поддержания такой разности потенциалов имеет, по-видимому, постоянное поступление в атмосферу множества мельчайших капелек морской воды, срываемых ветром с гребней океанских волн и приобретающих при этом значительный положительный заряд.

10) Более высокие слои атмосферы принято делить на стратосферу (приблизительно до 40 *км*), мезосферу (40—80 *км*), термосферу (80—800 *км*) и экзосферу (выше 800 *км*). Границы между этими слоями не являются четкими,

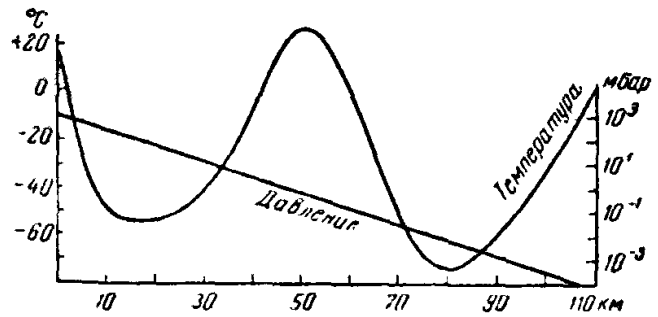


Рис. 11-2. Основные характеристики верхней атмосферы.

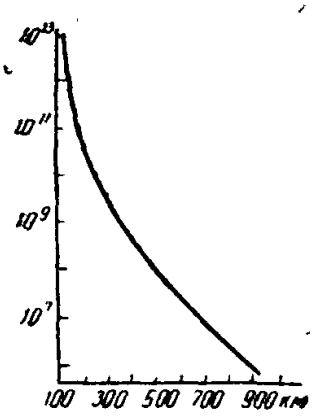


Рис. 11-3. Изменение плотности атмосферы с высотой (*атомов/см*³).

а также несколько изменяются в зависимости от широты местности, времени года и общего состояния атмосферы. Верхняя граница того или иного слоя носит название соответствующей «паузы». Например, граница между тропосферой и стратосферой называется тропопаузой. На высотах порядка несколько тысяч километров экзосфера постепенно переходит в межпланетный газ.

Помимо приведенной выше общей классификации атмосферных слоев, для некоторых из них применяются другие названия. Так, слой высотой 30—80 *км*, в котором преимущественно протекают химические реакции под действием солнечных лучей, иногда называют *хемосферой*, слой выше 80 *км*, характеризующийся большим относительным содержанием заряженных частиц, — *ионосферой*. Под «верхней атмосферой» в разных случаях понимают слои атмосферы, начиная с различной высоты.

11) Основной химический состав атмосферы примерно до 1000 *км* остается азотно-кислородным. Характер изменения температуры и давления в верхней атмосфере с высотой показан на рис. 11-2. В противоположность монотонно уменьшающемуся давлению, температурная кривая имеет минимум на высоте около 20 *км*, максимум около 50 *км* и новый минимум в мезопаузе. После этого температура начинает расти, достигая примерно 900 °C уже на высоте 200 *км*. Как видно из рис. 11-3, плотность атмосферы на больших высотах последовательно уменьшается.

12) Интересно отметить, что общий характер высотного изменения температуры воздуха был предугадан Аристотелем. Он делил атмосферу на три слоя, из которых прилегающий к Земле пригоден для жизни, следующий сильно охлажден, а самый верхний, наоборот, сильно нагрет.

13) По молекулярно-кинетической теории температура газа определяется средней энергией движения составляющих его частиц. «Совершенно очевидно, что имеется достаточное основание теплоты в движении. А так как движение не может происходить без материи, то необходимо, чтобы достаточное основание теплоты заключалось в движении какой-то материи», — писал в 1745 г. М. В. Ломоносов.

Соотношение между температурой и средней энергией движения частиц дается выражением

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT \qquad \text{или} \qquad T = \frac{mv^2}{3k}$$

где T — абсолютная температура; m — средняя масса частиц; v — их средняя скорость; k — постоянная величина ($1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*). Как видно из приведенного выражения, температура прямо пропорциональна квадрату скорости. По мере удаления от Земли средняя скорость частиц возрастает и для межпланетного газа достигает величин, отвечающих температурам в несколько тысяч градусов.

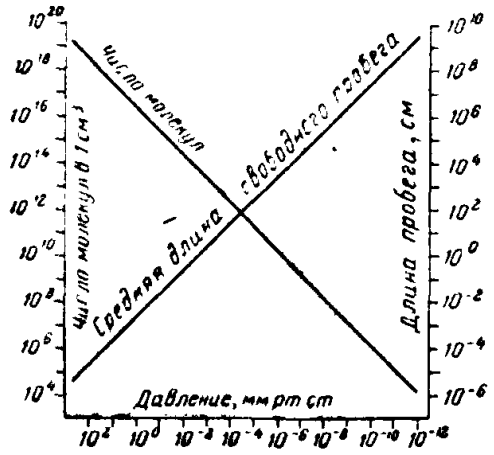


Рис. 11-4. Основные характеристики вакуума.

Это не значит, однако, что такую температуру показывал бы помещенный в межпланетном пространстве термометр. Напротив, будучи изолирован от излучений, он показал бы очень низкую температуру, ниже —200 °С. Дело в том, что термометр (дающий практически интересующие нас оценки) регистрирует не энергию движения каждой отдельной частицы, а общую энергию, сообщаемую ему ударами окружающих частиц. Таких ударов за единицу времени тем больше, чем значительнее число молекул в единице объема газа.

Каждый кубический сантиметр воздуха у земной поверхности содержит $2{,}7 \cdot 10^{19}$ молекул. Обычно достигаемый в лабораториях вакуум («пустота»), при котором столкновения молекул между собой уже сравнительно редки, соответствует давлению примерно в одну тысячную долю миллиметра ртутного столба. Как видно из рис. 11-4, при таком вакууме в каждом кубическом сантиметре разреженного газа остается еще около 30 тысяч миллиардов частиц. Даже с помощью самых совершенных методов современной техники не удается достигнуть вакуума, при котором в кубическом сантиметре газа оставалось бы менее 1000 частиц. Между тем кубический сантиметр межпланетного пространства содержит лишь десятки частиц, а межзвездного — еще гораздо меньше. Именно поэтому «межзвездное пространство одновременно и исключительно холодно и чрезвычайно горячо» (Эддингтон).

14) Фактическая температура находящегося в межпланетном пространстве тела соответствует средней энергии движения его собственных частиц. Она определяется в основном лучепоглощением и лученспусканием этого тела. Например, обращенная к Солнцу сторона Луны (на ее экваторе) нагревается до +120 °С, а обратная охлаждается до —150 °С. Так как одни поверхности (особенно — зеркальная) сильно затрудняют обмен лучистой энергией, а другие (особенно — шероховатая черная) такому обмену очень способствуют, путем изменения характера направленных к Солнцу и от него поверхностей находящегося в межпланетном пространстве тела можно регулировать его температуру.

15) До XIX века считали, что газы являются таковыми по самой своей природе, и вопрос о их сжижении даже не возникал. Лишь в 20-х годах XIX века, применяя значительные давления, удалось получить в жидком состоянии хлор, аммиак, двуокись углерода и ряд других веществ «газообразной природы». Однако оставались еще

многие, в частности основные газы воздуха — кислород и азот, которые, несмотря на все усилия, не сжижались. На них перенесли то представление, которое раньше было общим, и стали считать их «постоянными» газами. Только в 1877 г. впервые удалось получить в жидком состоянии один из этих «постоянных» газов — кислород. Вслед за тем были сжижены и все другие.

16) Причина неудач ранних попыток сжижения газов лежала в том, что еще неясна была сущность различия между газообразным и жидким состоянием вещества. Мы знаем теперь, что в обоих случаях имеет место и взаимное притяжение молекул, и их взаимное расталкивание. Жидкое состояние вещества характеризуется преобладанием первого, газообразное — второго. Взаимное притяжение молекул практически не зависит от температуры. Напротив, обусловленное их ударами друг о друга взаимное расталкивание весьма сильно зависит от температуры, так как ее величина определяет скорость движения молекул и их кинетическую энергию. Газ может быть переведен в жидкое состояние лишь тогда, когда стяжение получает преобладание над расталкиванием или по крайней мере становится равным ему. Та температура, при которой расталкивание уравновешивается стяжением, характеризуется отсутствием различия между жидкостью и ее паром и называется *критической*. Существование такой температуры было впервые установлено Д. И. Менделеевым (1861 г.).

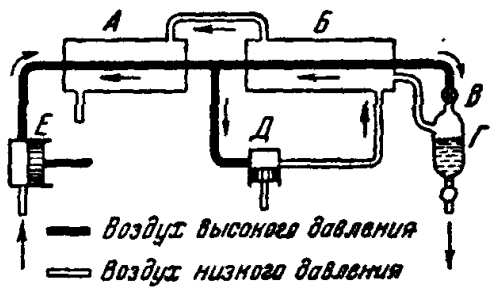


Рис. 11.5. Принципиальная схема установки для получения жидкого воздуха.

Критическая температура различна для разных веществ и, например, для хлора равна +144 °С. Поэтому, применив достаточное давление, хлор можно перевести в жидкое состояние и без его охлаждения. Критические температуры основных газов воздуха лежат, наоборот, очень низко: кислорода при —118 °С и азота при —147 °С. Поэтому воздух можно перевести в жидкое состояние, лишь охладив его предварительно ниже указанных температур. Между тем исследователи раннего периода пытались получить жидкий воздух, применяя высокие давления, но не заботясь о достаточном охлаждении.

17) Наиболее просто экспериментальное определение критической температуры жидкостей производят следующим образом. В толстостенной стеклянной трубке запаивают небольшое количество исследуемого вещества. На границе раздела жидкости и ее пара образуется мениск. При постепенном нагревании трубки в ней все время увеличивается давление, а потому жидкость целиком не испаряется и мениск отчетливо виден. Вблизи критической температуры он становится все более плоским и, наконец, исчезает. Та температура, при которой происходит исчезновение мениска (т. е. поверхности раздела двух фаз), и является критической температурой исследуемого вещества.

18) Принципиальная схема установки для получения жидкого воздуха показана на рис. 11-5. Предварительно освобожденный от пыли, влаги и углекислого газа воздух сжимается компрессором (*Е*) до 200—250 *ат* (при одновременном охлаждении водой), проходит первый теплообменник (*А*) и затем разделяется на два потока. Бо́льшая часть направляется в детандер (*Д*) — поршневую машину, работающую за счет расширения воздуха. Последний, значительно охладившись в детандере, омывает оба теплообменника и, охладив текущий навстречу сжатый воздух, покидает установку. Другой поток сжатого воздуха, охлажденный еще более во втором теплообменнике (*Б*), направляется через вентиль (*В*) в расширительную камеру (*Г*), после чего покидает установку вместе с воздухом из детандера. Вскоре наступает момент, когда в расширительной камере достигается температура сжижения воздуха, а затем он уже непрерывно получается в жидком состоянии.

В 1938 г. П. Л. Капицей был разработан метод получения жидкого воздуха при низком давлении — всего 5—6 *ат*. Основной особенностью этого метода является замена поршневых механизмов компрессора и детандера турбинными.

19) Зависимость температуры кипения жидкого воздуха от его состава показана на рис. II-6 (в несколько упрощенном виде — без учета инертных газов). Как видно из рисунка, отвечающие каждой данной температуре составы жидкости и пара различны: в жидкости относительно преобладает кислород, в паре — азот. Например, при

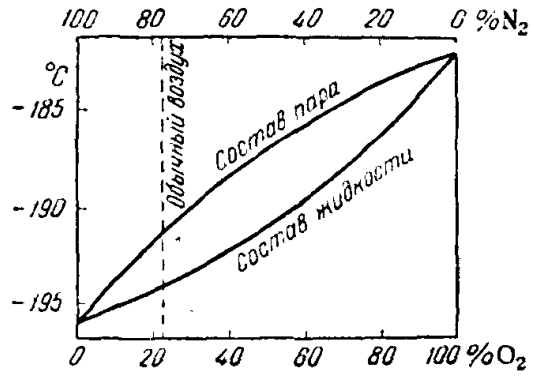


Рис. II-6. Температуры кипения и состав жидкого воздуха.

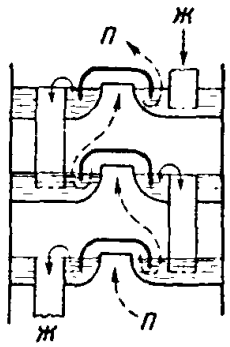


Рис. II-7. Схема работы «тарелок» разделительной колонны.

—190 °С жидкость содержит около 60% кислорода, пар — только 30%. Этим и обусловлено то обстоятельство, что по мере испарения воздуха жидкость обогащается кислородом, причем температура ее кипения постепенно повышается. Одновременно возрастает и плотность жидкого воздуха (приблизительно 0,94 *г/см*³ для нормального состава). Температура его затвердевания также зависит от состава, причем наинизшая она (—223 °С) при содержании 78% кислорода.

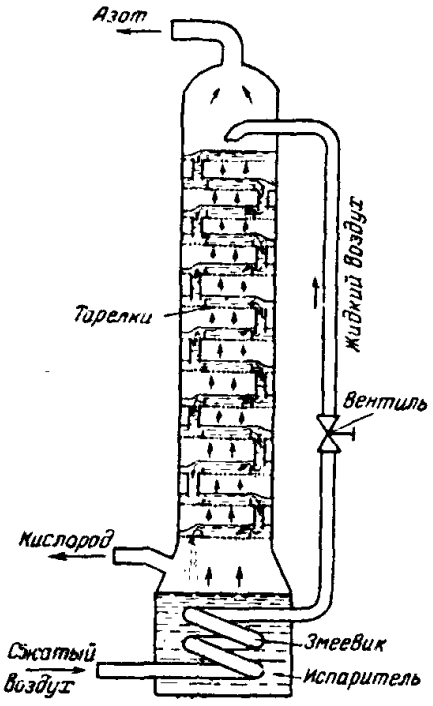


Рис. II-8. Общая схема колонны для разделения воздуха.

20) Отделение друг от друга жидкостей с близкими температурами кипения осуществляется обычно в *разделительных колоннах*. Основной задачей такой колонны является создание потока пара (*П*), направленного вверх, и потока жидкости (*Ж*), стекающей вниз (рис. II-7). Для обоих потоков при помощи специальных приспособлений — «тарелок» — обеспечиваются условия наиболее тесного соприкосновения, что ведет к постоянному обмену молекулами. При этом у вещества с более низкой точкой кипения (например, азота) молекулы чаще попадают в поток пара, а с более высокой (например, кислорода) — в поток жидкости. Колонна работает непрерывно и тем полнее разделяет оба вещества, чем больше в ней «тарелок». Общая схема колонны для разделения воздуха показана на рис. II-18.

21) Сжатый воздух хранят в стальных баллонах, рассчитанных на давление 150 *ат*. По действующим в СССР техническим условиям баллоны эти должны иметь черную окраску с белой надписью: «Воздух сжатый».

§ 2. Инертные газы. В 1893 г. было обращено внимание на несовпадение плотностей азота из воздуха и азота, получаемого при разложении азотных соединений: литр азота из воздуха весил 1,257 *г*, а полученного химическим путем — 1,251 *г*. Произведенное для выяснения этого загадочного обстоятельства очень точное изучение состава воздуха показало, что после удаления всего кислорода и азота получался небольшой остаток (около 1%), который ни с чем химически не ре-

агировал. Открытие нового элемента, названного *аргоном* (по-гречески — недеятельный), представило, таким образом, «торжество третьего десятичного знака». Молекулярный вес аргона оказался равным 39,9. Так как молекула его одноатомна, атомный вес аргона равен молекулярному.[1]

Следующий по времени открытия инертный газ — *гелий* («солнечный») был обнаружен на Солнце раньше, чем на Земле. Это оказалось возможным благодаря разработанному в 50-х годах прошлого века методу спектрального анализа.

Если тонкий пучок «белого» солнечного света направить на стеклянную призму, он разлагается на лучи различных цветов радуги (рис. II-9). Каждый луч может быть охарактеризован определенной длиной волны (λ) или частотой колебаний (ν), т. е. числом волн, сменяющихся за одну секунду. * По обе стороны от видимого спектра располагаются невидимые лучи: инфракрасные и ультрафиолетовые, которые могут быть обнаружены и изучены при помощи различных физических методов. [2]

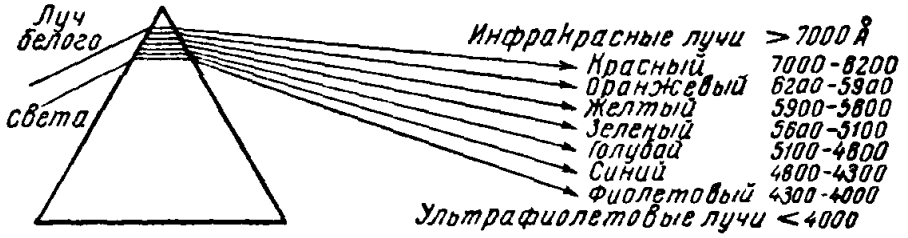


Рис. II-9. Разложение солнечного луча призмой.

Если внести в пламя горелки какую-нибудь летучую при нагревании соль натрия, оно окрасится в желтый цвет, при внесении летучих соединений меди — в сине-зеленый цвет и т. д. Каждый химический элемент при достаточном нагревании испускает лучи определенных, характерных для него длин волн.

Определение длин световых волн осуществляется с помощью спектроскопа. Прибор этот и дал возможность по спектру солнца установить его химический состав. Еще в 1868 г. были таким путем обнаружены линии, не отвечающие ни одному из известных веществ. Эти линии приписали новому элементу — гелию. На земле он был впервые (1895 г.) найден в газах, выделяющихся при нагревании минерала клевеита.

---

* Греческие буквы λ и ν читаются соответственно «лямбда» и «ню». Выражаемые ими величины легко могут быть переведены друг в друга, так как они связаны соотношением: $\lambda\nu = c$, где c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ *см/сек*). Отсюда следует, что чем меньше λ, тем больше ν, и обратно.

Для измерения длин световых волн (и других очень малых длин) обычно применяются следующие единицы: *микрон* (*мк*, μ) = 0,001 *мм* = 10^{-4} *см*; *миллимикрон* (*ммк*, *m*μ) = 0,001 *мк* = 10^{-7} *см*; *ангстрем* (Å) = 0,1 *ммк* = 10^{-8} *см*.

По международному соглашению (1960 г.) при образовании кратных и дольных единиц рекомендуется использовать определенные приставки к основным единицам (*м*, *г* и др.). Ниже приводятся соответствующие множители, названия отвечающих им приставок, их русские (верхняя строка) и латинские обозначения:

10^{12}	10^{9}	10^{6}	10^{3}	10^{2}	10^{1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}
тера	гига	мега	кило	гекто	дека	деци	санти	милли	микро	нано	пико
Т	*Г*	*М*	*к*	*г*	*да*	*д*	*с*	*м*	*мк*	*н*	*п*
T	G	M	k	h	da	d	c	m	μ	n	p

В этой системе обозначений 1 микрон = 1 *мкм*, 1 миллимикрон = 1 *нм* и 1 ангстрем = 0,1 *нм* = 100 *пм*.

Через несколько лет после открытия аргона и гелия (в 1898 г.) были выделены из воздуха еще три инертных газа: *неон* («новый»), *криптон* («скрытый») и *ксенон* («чуждый»). Насколько трудно было их обнаружить, видно из того, что 1 $м^3$ воздуха, наряду с 9,3 *л* аргона, содержит лишь 18 *мл* неона, 5 *мл* гелия, 1 *мл* криптона и 0,09 *мл* ксенона.

Последний инертный газ — *радон* был открыт в 1900 г. при изучении некоторых минералов. Содержание его в атмосфере составляет лишь $6 \cdot 10^{-18}\%$ по объему (что соответствует 1—2 атомам в кубическом сантиметре). Было подсчитано, что вся земная атмосфера содержит лишь 374 литра радона.

Для инертных газов характерно полное (He, Ne, Ar) или почти полное (Kr, Xe, Rn) отсутствие химической активности. В периодической системе они образуют особую группу (VIII). Разделение инертных газов основано на различии их физических свойств.[3]

Для физической характеристики того или иного вещества наибольшее значение обычно имеет выяснение тех условий, при которых происходит изменение его *агрегатного состояния* (газообразного, жидкого или твердого). В твердом виде каждое вещество характеризуется некоторым строго закономерным расположением составляющих его частиц, в газообразном и жидком — более или менее беспорядочным. При последовательном нагревании твердого вещества энергия колебательного движения его частиц все время увеличивается, в результате чего усиливается и их взаимное расталкивание. Рано или поздно достигается такая температура (*температура плавления*), при которой притяжение частиц друг к другу уже не может обеспечить сохранение строгого порядка в их расположении: вещество плавится.

Однако в жидкости взаимное притяжение молекул еще достаточно, чтобы удержать их вместе, и лишь отдельным, наиболее быстро в данный момент движущимся молекулам удается оторваться от поверхности. При дальнейшем нагревании число таких молекул все возрастает, т. е. увеличивается давление пара данного вещества. Наконец, достигается такая характерная для каждого вещества температура (*температура кипения*), при которой давление его пара становится равным внешнему давлению; парообразование начинает идти не только с поверхности, но и в массе жидкости — последняя «закипает».

Очевидно, что температура кипения должна сильно зависеть от внешнего давления. Напротив, температура плавления при небольших его колебаниях заметно не изменяется.

Наиболее практически важно знание тех температурных условий, которые отвечают изменениям агрегатных состояний при нормальном атмосферном давлении (760 *мм рт. ст.*). Они обычно и указываются как температуры или «точки» плавления (т. пл.) и кипения (т. кип.) рассматриваемого вещества. Значения их для инертных газов видны из приводимого ниже сопоставления.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Атомный номер	2	10	18	36	54	86
Атомный вес	4,00260	20,179	39,948	83,80	131,3	222
Температура плавления, °С	—271	—249	—189	—157	—112	—71
Температура кипения, °С	—269	—246	—186	—153	—108	—62

Твердое состояние гелия устойчиво под давлением не ниже 25 *атм*.[4—14]

Все инертные газы бесцветны и состоят из одноатомных молекул. Растворимость их при переходе от гелия к радону быстро по-

вышается. Так, в 100 объемах воды растворяется при 0 °С следующее число объемов инертного газа:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
1,0	2,2	5,7	11,1	24,2	41,5

Органические растворители (спирт, бензол и др.) дают подобный же ход изменения растворимости, но растворяют инертные газы значительно лучше воды.[15]

Отсутствие у тяжелых инертных газов полной химической инертности было обнаружено лишь в 1962 г.: оказалось, что они способны соединяться с наиболее активным металлоидом — фтором (и только с ним). Ксенон (и радон) реагируют довольно легко, криптон — гораздо труднее. Получены XeF_2, XeF_4, XeF_6 и малоустойчивый KrF_2. Все они представляют собой бесцветные летучие кристаллические вещества. По-видимому, можно думать, что легкие инертные газы так и останутся полностью инертными.*

Инертные газы находят довольно разнообразное практическое применение. В частности, исключительно важна роль гелия при получении низких температур, так как жидкий гелий является самой холодной из всех жидкостей.[16–18]

Дополнения

1) Вопрос об атомности молекулы аргона был разрешен при помощи кинетической теории. Согласно последней, количество тепла, которое нужно затратить для нагревания грамм-молекулы газа на один градус, зависит от числа атомов в его молекуле. При постоянном объеме грамм-молекула одноатомного газа требует 3 *кал*, двухатомного — 5 *кал*. Для аргона опыт давал 3 *кал*, что и указывало на одноатомность его молекулы. То же относится и к другим инертным газам.

2) Лежащие за пределами видимого спектра лучи обладают рядом интересных особенностей. Как видно из рис. II-10, ультрафиолетовые лучи при определенных длинах волн обладают сильным бактерицидным (убивающим бактерии), а при несколько больших — эритемным (вызывающим загар кожи) действием. Облучение ими в умеренных дозах благотворно влияет на организм человека. Установлено, что насекомые весьма чувствительны к ультрафиолетовым лучам, которые привлекают их даже сильнее, чем обычный видимый свет.

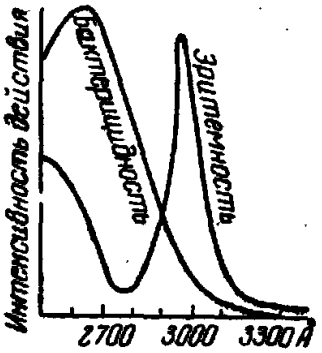


Рис. II-10. Биологическая активность ультрафиолетовых лучей.

На долю инфракрасных лучей приходится около 50% всей доходящей до Земли солнечной энергии, и они имеют основное значение для жизни растений. Лучи эти почти не задерживаются туманом, что позволяет, в частности, фотографировать земную поверхность сквозь облачный покров (рис. II-11). Инфракрасные лучи испускаются всяким нагретым предметом, в том числе каждым теплокровным животным (характерные длины волн порядка 0,01 *мм*). Исследованием, проведенным на гремучих змеях, было выяснено, что они имеют в передней части головы специальные теплочувствительные органы и при охоте руководствуются главным образом тепловым излучением своих жертв. Высокочувствительные приемники в инфракрасном диапазоне улавливают разности температур до тысячных долей градуса. Такое «тепловидение» позволяет решать ряд важных задач — от медицинской диагностики некоторых заболеваний до точного определения местонахождения самолетов в полной темноте.

* Более подробно о соединениях инертных газов см. VII § 1 доп. 12.

3) Вскоре после открытия инертных газов образованиая ими в периодической системе новая группа была названа нулевой, чтобы подчеркнуть этим нулевую валентность данных элементов, т. е. отсутствие у них химической активности. Такое название часто применяется и в настоящее время, однако по существу периодического закона правильнее считать группу инертных газов *восьмой*, так как этими элементами соответствующие периоды не начинаются, а заканчиваются. По инертным газам имеются монографии. *

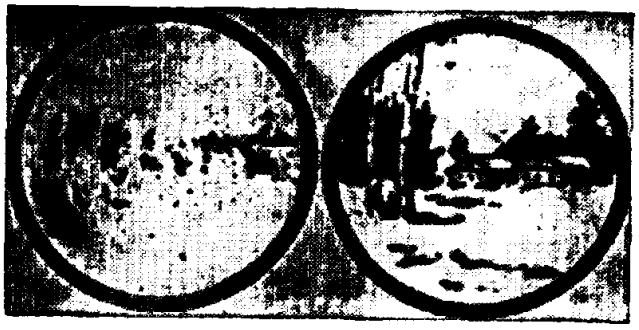


Рис. II-11. Снимок местности в тумане (*А* — видимый свет, *Б* — инфракрасные лучи).

4) Количество тепла, необходимое для перевода вещества из твердого состояния в жидкое, носит название *теплоты плавления*, а для перевода из жидкого состояния в парообразное — *теплоты испарения* рассматриваемого вещества. Обе величины относят обычно к переходам, происходящим под нормальным давлением. Для инертных газов они имеют следующие значения (*ккал/г-атом*):

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Теплота плавления	0,002	0,08	0,28	0,39	0,55	0,69
Теплота испарения	0,029	0,43	1,56	2,16	3,02	4,01

Как видно из приведенных данных, теплоты испарения во всех случаях гораздо больше теплот плавления. И те, и другие величины возрастают вместе с повышением температур плавления и кипения инертных газов.

5) Значения плотности инертных газов в жидком состоянии (при температуре кипения) и их относительные теплопроводности (при 0 °С) равны:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Плотность, г/см³	0,13	1,2	1,4	2,6	3,1
Относительная теплопроводность (воздух = 1)	6,0	1,96	0,73	0,38	0,22

6) Ниже сопоставлены критические температуры инертных газов и те давления, которые необходимы и достаточны для их перевода при этих температурах из газообразного состояния в жидкое, — *критические давления*:

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Критическая температура, °С	−268	−229	−122	+64	−16,6	+104
Критическое давление, *атм*	2,3	27	48	54	58	62

7) Гелий был последним из газов переведен в жидкое и твердое состояние. По отношению к нему имели место особые трудности, обусловленные тем, что в результате расширения при обычных температурах гелий не охлаждается, а нагревается. Лишь ниже −250 °С он начинает вести себя «нормально». Отсюда следует, что обычный процесс ожижения мог быть применен к гелию лишь после его предварительного очень сильного охлаждения. С другой стороны, и критическая температура гелия лежит крайне низко. В силу этих обстоятельств благоприятные результаты при работе с гелием были получены лишь после овладения методикой оперирования с жидким водородом, пользуясь испарением которого только и можно было охладить гелий до нужных температур. Получить жидкий гелий удалось впервые в 1908 г., твердый гелий — в 1926 г. Интересно, что жидкий гелий практически не растворяет никакие другие вещества.

* Финкельштейн Д. Н. Инертные газы. М., Изд-во АН СССР, 1961. 198 с.; Фастовский В. Г., Ровинский А. Е., Петровский Ю. В. Инертные газы. Изд. 2-е. М., Атомиздат, 1972. 352 с.

8) Точки кипения и плавления гелия находятся в непосредственной близости к наиннзшему возможному пределу охлаждения вещества — *температуре абсолютного нуля*, представление о которой было впервые намечено М. В. Ломоносовым (1747 г.). Она лежит при —273,15 °С (точно). Хотя абсолютный нуль недостижим, в лабораторных условиях уже были получены температуры, отличающиеся от него лишь на миллионные доли градуса.

9) От абсолютного нуля начинается отсчет по шкале абсолютных температур, часто применяемой при научных и технических исследованиях. *Абсолютная шкала* очень удобна, так как не содержит отрицательных температур. Градус ее (°К) имеет такую же величину, как и градус обычной шкалы Цельсия (°С). Поэтому соотношение между отсчетами по шкалам абсолютной (T) и Цельсия (t) дается простыми выражениями $T = t + 273{,}15$ и $t = T - 273{,}15$.

10) Согласно классической кинетической теории, температура абсолютного нуля характеризуется тем, что при ней прекращается всякое движение частиц, т. е. наступает полный покой. Однако «абсолютный покой мыслим лишь там, где нет материи» (Энгельс). В настоящее время установлено, что частицы вещества сохраняют некоторую колебательную энергию даже при абсолютном нуле. Эта «нулевая энергия» тем больше, чем меньше массы частиц и чем сильнее они взаимодействуют друг с другом. Общая нулевая энергия многоатомных молекул может достигать значительных величин.

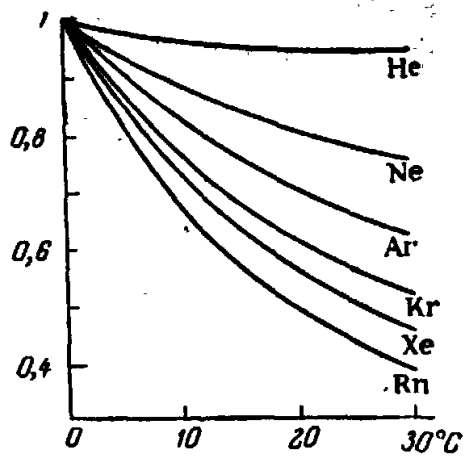


Рис. II-12. Изменение относительной растворимости инертных газов с температурой.

11) Неустойчивость твердого состояния гелия под обычным давлением обусловлена крайне малыми силами стяжения между его атомами. Из-за этого уже небольшая сама по себе нулевая энергия гелия (около 50 *кал/г-атом*) оказывается достаточной для нарушения того строгого порядка расположения частиц, который обязателен для твердого тела. Повышение давления, искусственно сближая частицы, компенсирует тем самым недостаточность их собственных сил стяжения и поэтому повышает устойчивость твердого состояния.

12) Если точка абсолютного нуля принципиально ограничивает возможности получения низких температур, то для высоких температур подобного принципиального ограничения нет. Чем выше температура, тем больше возможностей для взаимодействия веществ друг с другом и тем быстрее эти взаимодействия протекают. Однако по мере повышения рабочих температур быстро возрастают трудности технического оформления и эксплуатации соответствующих установок. Поэтому практически используемые для проведения химических процессов температуры обычно не превышают 2000 °С.

13) Для приближенной характеристики высоких температур иногда пользуются указанием на тип свечения нагреваемого вещества (твердого или жидкого). Обычно различают области различных яркостей красного (600—1000 °С), желтого (1000—1300 °С) или белого (1300—1500 °С) каления.

14) Очень высокие температуры могут быть получены различными путями. Например, электрическая дуга с водяным охлаждением при диаметре токопроводящего канала 2,4 *мм* и силе тока 1450 *а* дает на оси канала температуру 55 000 °С (что примерно в 2,5 раза выше температуры канала молнии). Для измерения столь высоких температур используются методы астрофизики.

15) При нагревании растворимость инертных газов в воде уменьшается и тем значительнее, чем инертный газ тяжелее (рис. II-12). Напротив, растворимость в органических жидкостях при повышении температуры часто возрастает. Например, 100 объемов спирта растворяют 2,8 объема гелия при 15 °С и 3,2 объема при 25 °С.

16) Гелий (обычно с добавкой 15% водорода) может быть использован, в частности, для наполнения дирижаблей. Подъемная сила последних определяется разностью весов воздуха и заполняющего газа в объеме дирижабля. Зная молекулярные веса газов и применяя закон Авогадро, находим, что отношение подъемных сил дирижабля при заполнении его гелием или водородом должно быть равно $(29 - 4):(29 - 2) = 0{,}93$. Таким образом, сообщаемая дирижаблю гелием подъемная сила равна 93% той, которую дает водород. Это уменьшение грузоподъемности с избытком окупается устранением огнеопасности. Для наполнения среднего дирижабля требуется примерно 100 тыс. $м^3$ гелия.

Получение гелия в больших количествах стало возможным лишь после открытия источников природных газов, содержащих гелий. В настоящее время газ этот стал доступен для многих отраслей техники. Весьма перспективна, например, электросварка металлов в атмосфере гелия. Следует отметить, что он способен более или менее быстро проникать сквозь перегородки из стекла, пластмасс и некоторых металлов (но не железа). Хранят его в коричневых баллонах с белой надписью «Гелий».

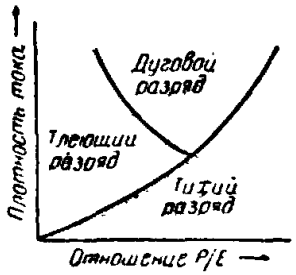


Рис. II-13. Условия возникновения непрерывных электрических разрядов в газах.

17) Искусственный воздух, в составе которого азот заменен гелием, был впервые применен для обеспечения дыхания водолазов. Растворимость газов с возрастанием давления сильно увеличивается, поэтому у опускающегося в воду и снабжаемого обычным воздухом водолаза кровь растворяет азота больше, чем в нормальных условиях. При подъеме, когда давление падает, растворенный азот начинает выделяться и его пузырьки частично закупоривают мелкие кровеносные сосуды, нарушая тем самым нормальное кровообращение и вызывая приступы «кессонной болезни». Благодаря замене азота гелием болезненные явления резко ослабляются вследствие гораздо меньшей растворимости гелия в крови, что особенно сказывается именно при повышенных давлениях. Работа в атмосфере «гелийного» воздуха позволяет водолазам опускаться на большие глубины (свыше 100 *м*) и значительно удлинять сроки пребывания под водой.

Так как плотность такого воздуха примерно в три раза меньше плотности обычного, дышать им гораздо легче. Этим обусловлено большое медицинское значение гелийного воздуха при лечении астмы, удуший и т. п., когда даже кратковременное облегчение дыхания больного может спасти ему жизнь. Подобный гелийному, «ксеноновый» воздух (80% ксенона, 20% кислорода) оказывает при вдыхании сильное наркотическое действие, что может найти медицинское использование.

18) Неон и аргон широко используются электротехнической промышленностью. При прохождении электрического тока сквозь заполненные этими газами стеклянные трубки газ начинает светиться, что применяется для оформления световых надписей и т. п. Как видно из рис. II-13, характер непрерывного электрического разряда в газовой среде, помимо природы самого газа, зависит от давления этого газа (P), напряжения (E) и плотности тока, т. е. количества электричества, проходящего за единицу времени сквозь единицу поверхности. Используемый в разрядных трубках с инертными газами тлеющий разряд возникает лишь при малых отношениях P/E, т. е. сравнительно низких давлениях газа и высоких напряжениях тока. Расход электроэнергии в таких газосветных трубках очень мал.

Мощные неоновые трубки этого типа особенно пригодны для маяков и других сигнальных устройств, так как их красный свет мало задерживается туманом. Цвет свечения гелия по мере уменьшения его давления в трубке меняется от розового через желтый к зеленому. Для Ar, Kr и Xe характерны различные оттенки голубого цвета.

Аргон (обычно в смеси с 14% азота) служит также для заполнения электроламп. Вследствие значительно меньшей теплопроводности еще лучше подходят для этой цели криптон и ксенон: заполненные ими электролампы дают больше света при том же расходе энергии, лучше выдерживают перегрузку и долговечнее обычных.

Атмосферой аргона широко пользуются как защитной при различных химических работах и производственных процессах, когда нужно изолировать реагирующие вещества от окружающего пространства. Хранят аргон в черных баллонах с синей надписью «Аргон» и белой полосой под ней.

§ 3. Кислород. Кислород является самым распространенным элементом земной коры. В атмосфере его находится около 23 вес.%, в составе воды — около 89%, в человеческом организме — около 65%, в песке содержится 53% кислорода, в глине — 56% и т. д. Если подсчитать его количество в воздухе (атмосфере), воде (гидросфере) и доступной непосредственному химическому исследованию части твердой земной коры (литосфере), то окажется, что на долю кислорода приходится примерно 50% их общей массы. Свободный кислород содержится почти исключительно в атмосфере, причем количество его оценивается в $1{,}2 \cdot 10^{15}$ *т*. При всей громадности этой величины она не превышает 0,0001 общего содержания кислорода в земной коре.

Изучение химических превращений земной коры составляет предмет *геохимии*. С позиций этой науки значение того или иного элемента для протекающих в земной коре химических взаимодействий определяется его относительным числом атомов. Поэтому более правильным является сопоставление распространенности отдельных элементов не в весовых, а в атомных процентах. Последние находят (I § 6), деля весовые проценты на соответствующие атомные веса и выражая каждый полученный таким путем атомный фактор в долях от их общей суммы, принятой за 100. Для кислорода подобный пересчет дает цифру 52,3. Таким образом, более половины всех составляющих земную кору атомов приходится на долю кислорода.[1, 2]

Свободный кислород состоит из двухатомных молекул. Под обычным давлением он сжижается при —183 °С и затвердевает при —219 °С. В газообразном состоянии кислород бесцветен, а в жидком и твердом имеет бледно-синюю окраску.[3]

Лабораторное получение кислорода основано на разложении богатых им, но сравнительно непрочных веществ. Обычно применяется хлорноватокислый калий («бертолетова соль»), распадающийся при нагревании на хлористый калий и кислород:

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

Эта реакция интересна тем, что она значительно ускоряется и идет при более низких температурах, если к $KClO_3$ предварительно добавить немного двуокиси марганца (MnO_2), количество которой после окончания процесса остается неизменным. Подобные двуокиси марганца вещества, ускоряющие реакции, но в результате их сами остающиеся химически неизменными, называются *катализаторами*. Каталитическая активность веществ специфична, т. е. какое-либо из них, служащее хорошим катализатором для одной реакции, нередко оказывается совершенно недеятельным при другой. Вместе с тем для реакции, катализируемой каким-либо одним веществом, можно обычно подобрать еще ряд катализаторов. Так, при разложении $KClO_3$ вместо MnO_2 можно применить окись железа (Fe_2O_3), окись хрома (Cr_2O_3) и т. д.[4–6]

Основным источником промышленного получения кислорода является жидкий воздух. Выделяемый из него кислород содержит обычно лишь незначительные примеси азота и тяжелых инертных газов. Для получения особо чистого кислорода пользуются иногда разложением воды электрическим током.

В 100 объемах воды растворяется при 0 °С около пяти объемов кислорода, при 20 °С — около трех. Воды гидросферы содержат $1{,}5 \times 10^{13}$ *т* растворенного кислорода. Растворимость его в воде имеет громадное значение для жизни, так как служащий источником энергии живых организмов процесс дыхания осуществляется с участием растворенного кислорода.[7]

Химическая сущность дыхания состоит в соединении углерода и водорода органических веществ с кислородом воздуха. Как у животных, так и у растений оно происходит в химическом смысле одинаково. Однако у растений параллельно протекает процесс питания: под действием солнечных лучей организм растений синтезирует необходимые ему органическне вещества из углекислого газа и воды, причем свободный кислород возвращается в атмосферу. Общее его количество, выделяемое растениями в процессе питания, примерно в шесть раз больше потребляемого ими при дыхании.

Дыханию живых организмов аналогичны в химическом отношении протекающие повсюду разнообразные процессы окисления. В узком смысле слова под окислением понимается соединение вещества с кислородом. Так как последний является одним из самых активных химических элементов, он более или менее энергично реагирует почти со всеми остальными. Если окисление протекает с выделением большого количества тепла и света, его обычно называют горением. Медленно протекающие процессы окисления в зависимости от характера окисляющегося вещества называют ржавлением (для железа), тлением (для органических остатков) или чаще всего просто окислением.

Окислительные процессы протекают гораздо энергичнее в чистом кислороде, чем на воздухе. Например, тлеющая лучинка вспыхивает и ярко горит в кислороде. Такой же эффект из всех бесцветных газов дает только закись азота, почти не встречающаяся в практике. Поэтому проба на тлеющую лучинку часто служит для доказательства того, что испытуемый газ является именно кислородом.

Кислород широко применяется для получения высоких температур, которые достигаются путем сжигания различных горючих газов (водорода, светильного газа и т. д.) в смеси не с воздухом, а с чистым кислородом. Особенно распространено применение кислорода в смеси с ацетиленом (температура пламени около 3000 °С) для сварки и резки металлов. В медицине вдыхание чистого кислорода иногда назначается при некоторых отравлениях, заболеваниях легких и др. Очень большое практическое значение имеет использование кислорода (чаще — обогащенного им воздуха) для интенсификации ряда важнейших производственных процессов металлургической и химической промышленности.[8, 9]

В результате разнообразных процессов окисления кислород постоянно переходит из свободного состояния в связанное. Однако количество свободного кислорода остается практически неизменным, так как убыль его компенсируется жизнедеятельностью растений.

Дополнения

1) Древнейшая атмосфера Земли, по-видимому, не содержала свободного кислорода. Можно предполагать, что первичное его появление было обусловлено происходящим под действием ультрафиолетовых лучей Солнца разложением молекул водяного пара по общей схеме: $2H_2O = 2H_2 + O_2$. Возникавший таким путем водород уходил вверх, а главная масса кислорода расходовалась на взаимодействие со способными

окисляться веществами. Быстрое обогащение атмосферы кислородом началось, вероятно, лишь после появления на Земле растительности.

2) Кислород был открыт в 1774 г. Хотя вблизи земной поверхности атмосфера содержит его в виде молекул (O_2), выше 100 *км* основной формой существования этого элемента становится атомарная. Распад молекул O_2 на атомы осуществляется под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца.

Соединение отдельных атомов кислорода в молекулы O_2 сопровождается значительным выделением энергии (59,5 *ккал/г-атом*). Есть предположение, что это может быть использовано для обеспечения полетов на больших высотах.

3) Критическая температура кислорода равна —118 °С, критическое давление 50 *атм*. Жидкий кислород имеет плотность 1,14 *г/см*^{3} (при температуре кипения) и характеризуется теплотой испарения 1,63 *ккал/моль*. Плотность твердого кислорода (при температуре плавления) равна 1,27 *г/см*^{3}, а его теплота плавления 0,11 *ккал/моль*. Для твердого кислорода характерны кристаллы трех различных типов, причем каждый из них устойчив в определенных пределах температур: ниже —249 °С, от —249 до —229 °С и от —229 °С до температуры плавления. Пограничные значения температур между такими областями устойчивости (в данном случае —249 и —229 °С) носят название *точек перехода*.

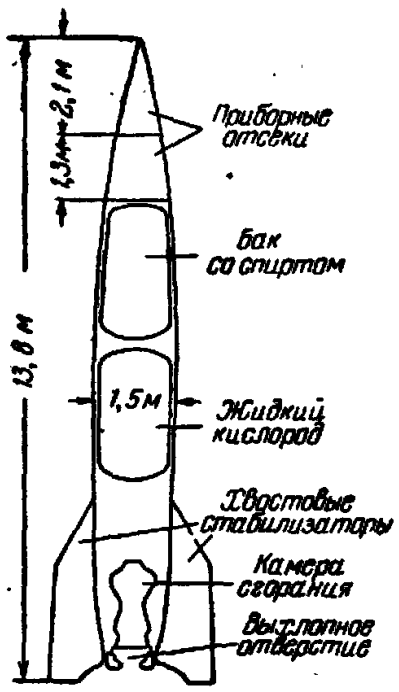


Рис. 11-14. Примерная схема не большой ракеты для высотных исследований.

4) Для получения медленного и равномерного тока кислорода вместо MnO_2 к $KClO_3$ примешивают измельченную поваренную соль. Однако в этом случае нагревание должно быть более сильным. При точных работах следует иметь в виду, что получаемый путем разложения $KClO_3$ кислород обычно содержит следы хлора.

5) Кислород может быть получен в лаборатории также рядом других методов, из которых наиболее удобны следующие: а) слабое накаливание $KMnO_4$; б) приливание по каплям раствора $KMnO_4$ к подкисленному серной кислотой растаору H_2O_2; в) действие воды в присутствии солей кобальта на перекись натрия; г) действие разбавленной азотной кислоты на смесь равных весовых частей BaO_2 и PbO_2; д) разложение воды, содержащей H_2SO_4 или NaOH, постоянным электрическим током (одновременно образуется также водород). Для получения особо чистого кислорода (содержащего только примесь водяного пара) электролизу подвергают освобожденный кипячением от растворенных газов воздуха сернокислый раствор K_2CrO_4. По техническому получению кислорода имеется специальная монография.* Его ежегодная мировая добыча исчисляется миллионами тонн.

6) В полевых условиях для получения кислорода удобно пользоваться тесной смесью 100 вес. ч. $KClO_3$ с 13 вес. ч. MnO_2 и небольшим количеством угольной пыли. Смесь эта — т. н. оксигенит — начинает выделять кислород при ее поджигании. Очистка от CO_2 может быть осуществлена пропусканием выделяющегося газа сквозь сосуд с влажной гашеной известью.

7) Ниже приводятся данные по растворимости кислорода в воде при нормальном давлении и различных температурах:

Температура, °С	0	10	15	20	25	30	40	60	80	100
Растворимость (объемы O_2 на 100 объемов воды)	4,9	3,8	3,4	3,1	2,8	2,6	2,3	2,0	1,8	1,7

8) Кислород держат в голубых баллонах с черной надписью «Кислород». Большие его количества хранят и перевозят в жидком состоянии. Для этого служат

* Глизманенко Д. Л. Получение кислорода. Изд. 5-е. М., «Химия», 1972. 740 с.

специальные емкости («танки») с хорошей теплоизоляцией. Исправный танк на 1 *т* теряет за час не более 4 *кг* кислорода (путем испарения сквозь отверстие в верхней части). Жидкий кислород применяется для заправки ракет (рис. II-14).

9) Используемое в ракетах *реактивное топливо* обычно слагается из горючего вещества и окислителя. Оно должно одновременно удовлетворять ряду условий (скорость сгорания, теплотворная способность, температура пламени, характер продуктов сгорания, плотность и др.), далеко не всегда совместимых друг с другом. Важной числовой характеристикой такого топлива является его удельный импульс (удельная тяга). Чем он больше, тем меньший расход топлива требуется для получения заданной тяги. Удельный импульс определяется как отношение развиваемой тяги (*кГ*) к секундному расходу топлива (*кГ/сек*) и обычно не превышает 300 *сек*. Например, удельный импульс часто применяемой в небольших ракетах смеси спирта с кислородом (при наиболее принятых условиях сопоставления — давлении около 20 *ат* в камере сгорания) составляет примерно 250 *сек* (а смеси керосина с кислородом — примерно 300 *сек*). По химии реактивных топлив имеется специальная монография.*

§ 4. Озон. В 1840 г. было получено газообразное вещество, состоящее из молекул O_3 и сильно отличающееся по свойствам от обычного кислорода (O_2). Новый газ, обладающий характерным запахом, назвали *озоном* (по-гречески — «пахучий»).

Подобно обычному кислороду, озон представляет собой простое вещество. Если какой-либо элемент способен существовать в нескольких различных формах, то формы эти называют его аллотропическими видоизменениями. Следовательно, озон является аллотропическим видоизменением кислорода. Для молекулы его вероятна структурная формула

O=O=O

с четырехвалентным атомом кислорода в центре.

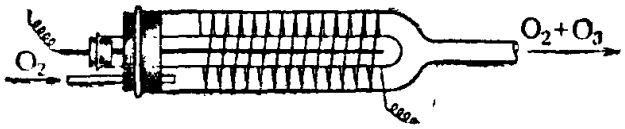


Рис. II-15. Простейший озонатор.

Газообразный озон голубоватого цвета, в жидком состоянии он становится темно-синим, в твердом — почти черным. Температура плавления озона —192 °С, температура кипения —112 °С. Во всех агрегатных состояниях озон способен взрываться от удара. Растворимость его в воде гораздо больше, чем кислорода.[1, 2]

У земной поверхности озон образуется главным образом при грозовых разрядах и окислении некоторых органических веществ. В связи с этим заметные его количества обычно содержатся в воздухе хвойных лесов, где окислению подвергается древесная смола, и на берегу моря, где окисляются выброшенные прибоем водоросли. Очень небольшое содержание озона в воздухе благотворно действует на организм человека, особенно при болезнях дыхательных путей.[3, 4]

Получают озон чаще всего действием на газообразный кислород т. н. тихого разряда (электрического разряда без свечения и искр). Применяемый для этого в лабораторных условиях прибор — озонатор — схематически изображен на рис. II-15 (концы проводов присоединяют к полюсам индукционной катушки высокого напряжения). Тихий разряд происходит в пространстве между стенками внутреннего и внешнего стеклянных сосудов. Выходящий из озонатора кислород содержит несколько процентов озона. Его образование сопровождается уменьшением объема, так как по реакции $3O_2 = 2O_3$ из 3 объемов кислорода получается 2 объема озона.[5, 6]

* Паушкин Я. М. Химия реактивных топлив. М., Изд-во АН СССР, 1962, 436 с.

Озон сравнительно легко самопроизвольно переходит в кислород, что сопровождается значительным выделением энергии. Следовательно, образование озона связано с поглощением такого же количества энергии. Это вытекает из общего принципа термохимии, согласно которому при образовании любого соединения поглощается (выделяется) точно такое же количество энергии, какое выделяется (поглощается) при его распаде на исходные вещества.

Сам этот принцип является по существу частным случаем более общего закона природы, намеченного уже М. В. Ломоносовым (1748 г.), но экспериментально обоснованного и окончательно сформулированного лишь около середины прошлого столетия, — **закон сохранения и превращения энергии:** *энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но отдельные ее виды могут переходить друг в друга по строго определенным эквивалентным соотношениям.*[7]

Предметом упомянутой выше *термохимии* является изучение энергетических изменений при химических превращениях. В зависимости от характера процесса и условий его протекания энергия может выделяться или поглощаться в различных формах. Однако ввиду взаимной эквивалентности отдельных видов энергии все они могут быть выражены в тепловых единицах.

Реакции, протекающие с выделением теплоты, называются *экзотермическими*, протекающие с его поглощением — *эндотермическими*. Выделенное или поглощенное количество энергии может быть указано в уравнении реакции, причем оно относится к тому числу грамм-молекул (или грамм-атомов) веществ, которое входит в уравнение. Так, для распада и образования озона имеем:

$$2O_3 = 3O_2 + 68\ ккал$$

(над стрелкой: экзотермическая реакция; под стрелкой: эндотермическая реакция)

Уравнение показывает, что при распаде (образовании) двух грамм-молекул озона (96 *г*) выделяется (поглощается) 68 *ккал*.[8, 9]

Сами соединения, образующиеся с выделением энергии, называются *экзотермичными*, а образующиеся с поглощением энергии — *эндотермичными*. Подобные озону эндотермичные вещества всегда имеют склонность к распаду (и тем бо́льшую, чем более они эндотермичны). Все они, следовательно, более или менее неустойчивы. Однако многие из них все же можно сохранять, так как при обычных условиях разложение практически не идет. В частности, это относится к озону, смешанному с избытком кислорода. Вместе с тем чистый озон чрезвычайно взрывчат, и поэтому работы с ним весьма опасны.[10, 11]

Молекула O_3 легко отдает один атом кислорода. Поэтому озон является очень сильным окислителем. Под его действием почти все металлы (кроме Au, Pt и Ir) превращаются в окислы, сернистые соединения окисляются в сернокислые, аммиак — в азотистую и азотную кислоты и т. д. Резина очень быстро разрушается озоном, а многие другие органические вещества (например, спирт) при соприкосновении с ним воспламеняются. Эта исключительно высокая окислительная активность озона и является его наиболее характерным химическим свойством.[12, 13]

Дополнения

1) Критическая температура озона равна —12 °С, критическое давление 55 *атм*. Плавление твердого озона требует затраты лишь 0,5 *ккал/моль* и сопровождается заметным уменьшением плотности (от 1,73 до 1,61 *г/см*^{3}). Плотность жидкого озона при температуре кипения составляет 1,46 *г/см*^{3}, а теплота испарения равна 3,6 *ккал/моль*. С жидким кислородом озон смешивается в любых отношениях лишь выше —180 °С (под давлением), тогда как ниже этой температуры происходит разделение жидкости на два слоя.

2) Под нормальным давлением озона 100 объемов воды растворяют при обычных температурах около 45 объемов этого газа. Еще лучшим его растворителем является четыреххлористый углерод, один объем которого в тех же условиях поглощает около трех объемов озона. Такой раствор имеет красивый голубой цвет.

3) Среднее содержание озона в воздухе у земной поверхности составляет обычно от 0,01 до 0,06 *мг/м*^{3}. Общее его содержание в атмосфере соответствует слою газа толщиной приблизительно в 3 *мм* (при нормальном давлении). Основная масса озона сосредоточена в высоких слоях воздуха (10—30 *км*), где он образуется из кислорода под действием ультрафиолетовых лучей Солнца с длиной волны до 1850 Å. Более длинные волны (2000—3200 Å с максимумом действия при 2550 Å) вызывают, наоборот, распад озона. Таким образом, в атмосфере существует подвижное равновесие между процессами образования и распада озона, на поддержание которого затрачивается около 5% всей идущей к Земле солнечной энергии. Поглощение озоном коротковолнового излучения Солнца имеет очень большое биологическое значение: если бы эти «жесткие» лучи свободно достигали земной поверхности, они быстро убили бы всю жизнь на ней.

4) Запах озона становится заметным при концентрации его более 1 : 100 000 000 по объему. Продолжительное пребывание в атмосфере с содержанием озона порядка 1 : 1 000 000 вызывает раздражительность, чувство усталости и головную боль. При более высоких концентрациях к этим симптомам добавляются тошнота, кровотечение из носа и воспаление глаз. В производственных условиях озон может образовываться всюду, где происходят электрические разряды или действует коротковолновое излучение. Повышенное его содержание часто обнаруживается, например, в рентгеновских кабинетах. Максимально допустимой концентрацией озона в закрытых помещениях считается 0,1 *мг/м*^{3}.

5) Обычно используемый для получения озона тихий разряд возникает в газе при малых плотностях тока (рис. 11-13). Для повышения выхода O_3 вводить в озонатор следует осушенный и охлажденный кислород (при замене его воздухом в плохо сконструированных аппаратах наряду с O_3 могут частично получаться окислы азота). Образование озона идет, по-видимому, в две стадии: первой является распад под действием тихого разряда молекулы кислорода на атомы ($O_2 + 119$ *ккал* $= O + O$), второй — соединение атомов кислорода с нераспавшимися молекулами ($O + O_2 = O_3 + 25$ *ккал*).

6) Более или менее значительный процент озона содержится в кислороде, образующемся при распаде различных перекисных соединений. Небольшие количества озона можно получить слабым нагреванием (в пробирке) персульфата аммония с концентрированной азотной кислотой или действием концентрированной H_2SO_4 на BaO_2. С хорошими выходами — более 20 вес.% — озон может быть получен в больших количествах электролизом концентрированных (40 вес.%) водных растворов хлорной кислоты при низких температурах (ниже —50 °С) и уменьшенном давлении (0,1 *атм*).

7) М. В. Ломоносов формулировал закон сохранения как единый закон вечности материи и ее движения: «Все перемены в натуре случающиеся такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимается, столько присовокупится к другому. Так, ежели где убудет несколько материи, то умножится в другом месте... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения: ибо тело,

движущее своею силою другое, столько же оныя у себя теряет, сколько сообщает другому, которое от него движение получает».

8) «Вопрос о количестве теплоты, выделяемой или поглощаемой при химических реакциях, очень сложен, так как рядом с химическим процессом имеют место и физические явления, также могущие влиять на термическую сторону дела», — писал Д. И. Менделеев в 1875 г. В частности, на общее выделение или поглощение энергии при той или иной химической реакции более или менее существенное влияние оказывает переход реагирующих веществ из одного агрегатного состояния в другое, так как все подобные переходы связаны с выделением или поглощением энергии.

В термохимии агрегатные состояния исходных веществ и получающихся продуктов условно обозначают, заключая формулы твердых при условиях протекания реакции веществ в квадратные скобки, жидких — в фигурные (или оставляя их без скобок) и газообразных — в круглые. Другой часто применяемый способ обозначения агрегатных состояний использует начальные буквы их названий — (г), (ж) и (т) в виде индексов при формулах.

Термохимические уравнения часто относят к одной грамм-молекуле получающегося вещества. В соответствии с этим реакция распада озона записывается следующим образом:

$$^2/_3(O_3) = (O_2) + 22{,}7\ ккал \qquad или \qquad ^2/_3O_3\ (г) = O_2\ (г) + 22{,}7\ ккал$$

При отсутствии указаний относительно агрегатных состояний входящих в уравнение веществ подразумевается, что они находятся в том виде, который соответствует условиям протекания реакции, а если эти условия не оговорены, то обычным условиям (комнатная температура, атмосферное давление).

9) Химические процессы проводятся обычно под неизменным (чаще всего — атмосферным) давлением, но при различных температурах, причем изменение температуры влияет на тепловой эффект. Например, для реакции по уравнению $2(SO_2) + (O_2) = 2(SO_3) + Q$ имеем:

Температура, °С . . .	25	400	500	600	700
Q, ккал	47,0	45,4	45,0	44,6	44,1

Подобным же образом теплота синтеза аммиака по уравнению $(N_2) + 3(H_2) = 2(NH_3) + Q$, равная 22,1 ккал при 25 °С, составляет 25,4 ккал при 500 °С и 26,2 ккал при 660 °С. Так как научная литература по международному соглашению (в целях сопоставимости) обычно приводит данные, отнесенные к 25 °С, ими приходится пользоваться для оценки тепловых эффектов реакций, протекающих и при других температурах. Приведенные примеры показывают, что привносимые этим ошибки, как правило, невелики.

Следует также отметить различие з н а к о в тепловых эффектов, принятых в термохимии и термодинамике. Термохимия рассматривает энергетику процессов с точки зрения их наблюдателя, т. е. положительным знаком отмечает выделение тепла при реакциях. Напротив, термодинамика рассматривает процессы с точки зрения увеличения или уменьшения запаса энергии в самих веществах и положительным знаком отмечает поглощение тепла. Поэтому при пользовании справочниками необходимо прежде всего установить проводимую в них систему обозначений. В настоящей книге принята термохимическая система.

10) Распад молекулы озона инициируется, по-видимому, ее столкновением с какой-либо другой частицей (X). Действительный ход превращения озона в обычный кислород хорошо описывается следующими уравнениями: $O_3 + X = X + O_2 + O$ и затем $O + O_3 = 2O_2$. Почленное сложение этих двух реакций (с сокращением одинаковых членов) приводит к данному в основном тексте суммарному уравнению: $2O_3 = 3O_2$.

11) Взрывоопасность озона резко уменьшается при полном исключении возможности его соприкосновения даже со следами способных окисляться веществ. Эффективным путем повышения стабильности (устойчивости) озона является предварительное пропускание исходного молекулярного кислорода сквозь слой нагретой до 700 °С

окиси меди. Газообразные смеси озона с кислородом взрывобезопасны лишь при содержании в них более 80 объемн.% кислорода. По стабилизации концентрированного озона имеется обзорная статья.*

12) После некоторого поверхностного окисления довольно хорошо противостоят действию озона Cu, Ni и Sn. Не разрушается озоном также сплав железа (не содержащего углерода) с 25% хрома.

13) Практическое применение озона основано на его сильном окисляющем и стерилизующем действии. Под действием озона погибают не только бактерии, но и грибковые образования, и вирусы. Озонированным воздухом пользуются для дезинфекции помещений (холодильных складов и др.), устранения неприятных запахов (в курительных комнатах и т. д.), стерилизации питьевой воды, кондиционирования воздуха и проведения некоторых других окислительных процессов. Сжигание горючих веществ в атмосфере озона создает возможность резкого ускорения сгорания и получения более высоких температур, чем при сжигании тех же веществ в кислороде. Поэтому озон представляет большой интерес для реактивной техники.

§ 5. Основные классы соединений. Уже в конце XVIII века наметилось деление химических элементов на две группы: *металлы* и *металлоиды*. Различие между ними бросалось в глаза прежде всего по физическим свойствам: металлический блеск, ковкость, тягучесть были обычно характерны для первых и не наблюдались у вторых. Однако не эти признаки послужили основным критерием принадлежности элемента к той или иной группе — им являлся химический характер продуктов, которые получались в результате взаимодействия рассматриваемого элемента с кислородом и водой.[1]

При соединении элемента с кислородом в валентных соотношениях получается *окисел* данного элемента. Все окислы можно рассматривать как продукты полного замещения на данный элемент атомов водорода в молекулах воды.

Отдельные окислы носят различные названия. Если элемент образует с кислородом только одно соединение, то оно называется окисью. Так, Li_2O, MgO, Al_2O_3 представляют собой соответственно окись лития, окись магния, окись алюминия. Если для элемента известно два различных окисла, то тот, в котором кислорода относительно меньше, называют обычно закисью, а тот, в котором кислорода больше, — окисью. Например, Cu_2O — закись меди, CuO — окись меди, FeO — закись железа, Fe_2O_3 — окись железа и т. д. Окислы, в которых на один атом элемента приходится два или три атома кислорода, часто называют двуокисями или трехокисями, например, NO_2 — двуокись азота, CrO_3 — трехокись хрома и т. д. Если, наконец, элемент образует большее число окислов, то остальные называют обычно ангидридами тех кислот, которые получаются при действии на них воды. Примером может служить азот, для которого известно пять окислов: N_2O — закись азота, NO — окись азота, N_2O_3 — азотистый ангидрид, NO_2 — двуокись азота, N_2O_5 — азотный ангидрид. От указанной номенклатуры встречаются и отклонения. Например, соединения состава $Э_2O_3$ (где Э — общее обозначение элемента) иногда называют «полуторными» окислами; в тех случаях, когда элемент образует два окисла типов ЭО и $ЭO_2$, первый называют обычно окисью, второй — двуокисью (вместо закиси и окиси). Пример: CO — окись углерода, CO_2 — двуокись углерода.**

* Токарева С. А., Вольнов И. И., Успехи химии, 1967, № 4, 686.

** Приведенная номенклатура окислов сложилась стихийно и страдает многими недостатками. Главное то, что в ней нет однозначного соответствия между названием соединения и его формулой. Например, одинаково называемые окисями Li_2O, MgO и Al_2O_3 имеют разный состав, а однотипные по составу CuO и FeO носят

По более рациональной номенклатуре точно определяется состав окисла с использованием для атома кислорода термина «оксид» (в более общем случае — «оксо»). Например, будем иметь дилитий-оксид (Li_2O), магний-оксид (MgO), диалюминий-триоксид (Al_2O_3) и т. д.

В результате взаимодействия окислов с водой образуются *гидроокиси* соответствующих элементов. При этом металлические окислы дают *основания*, металлоидные — *кислоты*. Сам процесс заключается в присоединении к окислу воды, например:

$MgO + H_2O = Mg(OH)_2$ осиованне (гидрат окиси магния)

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ кислота (серная кислота)

Названия *оснований* часто образуют, прибавляя к названию соответствующего окисла слово гидрат (соединение с водой). Например, $Mg(OH)_2$ — гидрат окиси магния, $CuOH$ — гидрат закиси меди, $Cu(OH)_2$ — гидрат окиси меди и т. д. Кроме этих названий, для некоторых оснований применяются и чисто эмпирические. Например, гидрат окиси натрия иногда называют едким натром. Большинство оснований почти нерастворимо в воде. Те, которые хорошо растворяются (главным образом $NaOH$, KOH), часто называют *щелочами*.

В состав молекулы всякого основания входят металл и некоторое, в зависимости от его валентности, число радикалов OH. Зная, что гидроксил одновалентен, из формулы основания легко найти валентность металла или по валентности металла составить формулу основания. При рационализированных названиях гидроокисей (с использованием для радикала OH термина «гидроксид» или «гидроксо») формула дается прямо в названии: например, медь-гидроксид — $CuOH$ или медь-дигидроксид — $Cu(OH)_2$. Число имеющихся в молекуле гидроксилов определяет кислотность основания. Так, $NaOH$ — однокислотное основание, $Mg(OH)_2$ — двухкислотное и т. д.

Названия *кислот* производят от названий тех элементов, которые их образовали. Например: H_2CrO_4 — хромовая кислота, H_3BO_3 — борная кислота и т. д. Если элемент образует две кислоты, то названия их отличаются окончаниями: в содержащей больше кислорода название оканчивается на *ная* или *овая*, в кислоте с меньшим содержанием кислорода — на *истая* или *овистая*. Например: HNO_3 — азотная, HNO_2 — азотистая кислота, H_2SO_4 — серная, H_2SO_3 — сернистая кислота, H_3AsO_4 — мышьяковая, H_3AsO_3 — мышьяковистая кислота и т. д. Хотя большинство кислот имеет в своем составе кислород (отсюда и само название этого элемента), однако существуют и кислоты, которые его не содержат. Названия таких бескислородных кислот обычно имеют окончание *водородная*, например HCl — хлористоводородная (соляная) кислота, H_2S — сероводородная кислота и т. д.

Как видно из изложенного, молекулы всех кислот содержат водород и кислотный остаток. Число атомов водорода, способных замещаться на металл, определяет основность кислоты (и одновременно валентность кислотного остатка). Так, азотная кислота одноосновна, серная — двухосновна и т. д.

разные названия. Для перехода от названия соединения к его формуле (или обратно) необходимо, следовательно, иметь какие-то дополнительные сведения. Между тем основным принципом рациональной систематической номенклатуры неорганических соединений должно быть единство формулы и названия, обеспечивающее возможность непосредственного перехода от одного к другому. Проект основ такой номенклатуры дается в Приложении 1 к книге.

При взаимодействии основания и кислоты (*реакция нейтрализации*) образуется соль и вода, например:

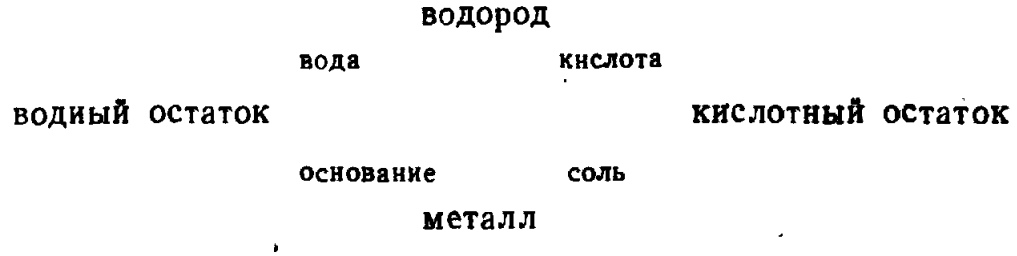
$$Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2H_2O$$

Молекула *соли* содержит, следовательно, металл и кислотный остаток. Зная валентность того и другого, легко составить формулу соли, а по уже имеющейся формуле и известной валентности одной из составных частей определить валентность другой.

Названия солей производят от названий кислот и металлов, из которых они образованы, причем в случае кислородных кислот первая часть названия имеет окончание — кислый. Примеры: $Ca(NO_3)_2$ — азотнокислый кальций, K_2SO_4 — сернокислый калий, но NaCl — хлористый натрий и т. д. Соли сероводородной кислоты называются сернистыми: FeS — сернистое железо и т. д.

Применяется также номенклатура солей, исходящая из латинских названий элементов, образующих кислотные остатки. Примеры: $Ca(NO_3)_2$ — нитрат кальция, K_2SO_4 — сульфат калия, NaCl — хлорид натрия, FeS — сульфид железа и т. д. Рациональнее соблюдать принцип точного указания состава соединений и последовательности написания формул. Например, названия кальций-динитрат и дикалий-сульфат передают формулы соответственно $Ca(NO_3)_2$ и K_2SO_4 более однозначно.

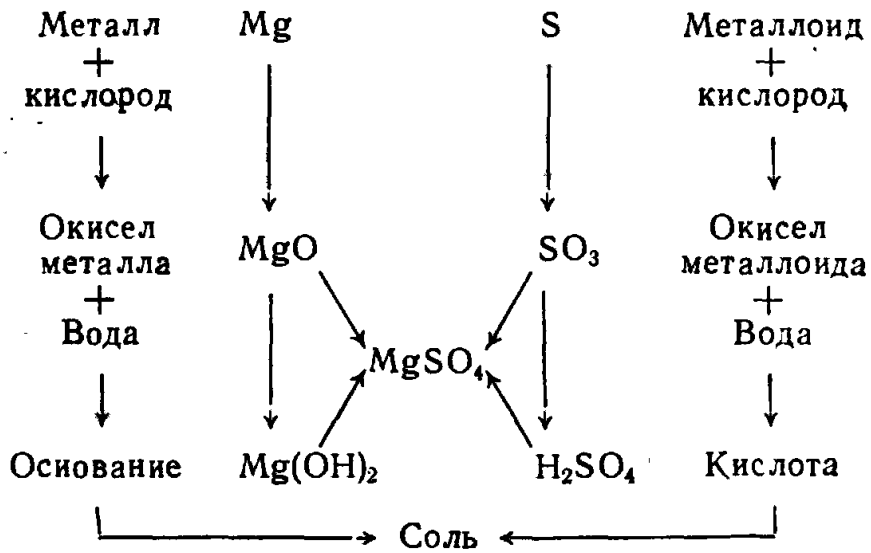
Соотношение между составом солей, кислот, оснований и воды может быть наглядно выражено приводимой ниже схемой:



В тех случаях, когда для нейтрализации кислоты взято недостаточно основания, часть водородов остается не замещенной на металл. Образующиеся при этом соли, содержащие не замещенный на металл водород исходной кислоты (для которого может быть использован термин «ацидо»), называют *кислыми*. Например, $NaHSO_4$ — кислый сернокислый натрий (иначе: натрий-ацидо-сульфат), KH_2PO_4 — кислый фосфорнокислый калий (калий-диацидо-фосфат) и т. д. Наоборот, при недостатке кислоты могут образоваться *основные* соли, в составе которых содержатся гидроксильные группы исходного основания, не замещенные на кислотные остатки. Например: $Al(OH)SO_4$ — основной сернокислый алюминий (алюминий-гидроксо-сульфат), $Bi(OH)_2NO_3$ — основной азотнокислый висмут (висмут-дигидроксо-нитрат) и т. д. Очевидно, что основные соли могут существовать лишь у многокислотных оснований, а кислые — лишь у многоосновных кислот.

Реже, чем кислые или основные, встречаются *смешанные* соли, примерами которых могут служить $KNaCO_3$ (калий-натрий-карбонат) и PbFCl (свинец-фторид-хлорид). Как видно из этих формул, смешанная соль содержит одновременно либо разные металлы при одном и том же кислотном остатке, либо разные кислотные остатки при одном и том же металле.

Все сказанное выше о продуктах окисления металлов и металлоидов наглядно иллюстрируется следующей схемой:



Такая схема (без формул) была разработана еще в конце XVIII — начале XIX века. Она внесла ясность во взаимоотиошеиия между различными классами веществ и тем самым сыграла большую положительную роль в развитии химических представлений. Однако она же отчасти и задержала это развитие вследствие того, что ее считали обязательной для всех случаев. Наиболее ярко такое задерживающее влияние сказалось во взглядах на химическую природу хлора, который долго не признавали самостоятельным элементом и считали окислом некоторого гипотетического элемента «мурия».* Происходило это потому, что иначе казалось невозможным объяснить кислотные свойства соляной кислоты, так как согласно схеме кислота должна была образовываться соединением с водой окисла металлоида.

Хотя приведенная выше схема и является правильиой, одиако в настоящее время ее следует рассматривать лишь как отображение крайних случаев взаимодействия элементов с кислородом и водой. Благодаря развитию учеиия о строении атомов и молекул к вопросу о металличности и металлоидности теперь уже возможен более глубокий и общий подход.

Дополнения

1) Термин «металлоид» в буквальном переводе означает «металловидный». На этом формально-лингвистическом основании его часто заменяют крайне неудачным термином «неметалл». Не говоря уже об отрицательном характере такого определения (что само по себе плохо), оно просто не эквивалентно сложившемуся в химии понятию «металлоид» по объему. Например, ни один химик не назовет металлоидами инертные газы, тогда как под понятие «неметалл» они подходят ничуть не менее кислорода.

Вообще, в каждом языке существует много слов, общепринятое смысловое значение которых не отвечает их буквальному пониманию (например, парикмахер не занимается деланием парнков). Вряд ли разумно на этом основании от них отказываться и пытаться их чем-то заменять. Следовательно, не нужно отказываться и от установившегося термина «металлоид».

* Отсюда сохранившееся до настоящего времени фармакологическое название соляной кислоты — *acidum muriaticum*.

§ 6. Чистое вещество. Весьма практически важным вопросом, возникающим при различных химических работах, является вопрос о чистоте веществ. Определяя, например, состав какого-либо загрязненного примесями соединения путем его химического анализа, можно получить такие результаты, которые приведут к неверной формуле. Подобным же образом легко прийти к ошибочным выводам при изучении характера протекания химических реакций, т. е. получить ложное представление о свойствах участвующих в них элементов. Уже из приведенных примеров видно, что применяемые для химических работ вещества должны быть достаточно чистыми.

К проверке чистоты вещества можно, вообще говоря, подойти с двух сторон: исходя из его состава или из его свойств. На практике часто параллельно используют оба подхода, так как результаты их хорошо дополняют друг друга.

Принципиально простейшим (но не всегда легко выполнимым) методом проверки чистоты вещества, исходя из его состава, является количественный анализ: близкое совпадение найденного процентного содержания отдельных элементов с вычисленным по молекулярной формуле указывает обычно на отсутствие в изучаемом веществе значительных количеств примесей. Так как, однако, каждый анализ неизбежно связан с некоторыми неточностями, даже самые благоприятные его результаты не дают еще возможности говорить об отсутствии загрязнений. Характер последних удается большей частью заранее наметить исходя из природы контролируемого соединения и способа его получения. Отсутствие или наличие (а также количественное содержание) таких определенных примесей можно установить путем специальных проб. В этом и заключается другой часто применяемый метод контроля чистоты вещества исходя из его состава.

В основе контроля чистоты веществ по их свойствам лежит *закон постоянства свойств* (Пруст, 1806 г.): свойства чистого вещества не зависят от его происхождения и предыдущей обработки. Закон этот строго соблюдается только для газов и жидкостей, тогда как у твердых веществ может иметь место изменение некоторых свойств в зависимости от обработки. Поэтому применительно к твердым веществам законом постоянства свойств приходится пользоваться с известной осторожностью.

Из отдельных свойств веществ для контроля их чистоты лучше всего подходят те, которые могут быть измерены и выражены числом. Имея для какого-либо вещества точно установленный ряд характеризующих его констант (постоянных), на основании закона постоянства свойств следует ожидать, что точно такие же значения соответствующих констант будет иметь любой другой образец того же вещества, если он достаточно чист. Поэтому для контроля чистоты вещества нужно определить те или иные его константы и сравнить полученные результаты с уже имеющимися данными для заведомо чистого образца. Практически чаще всего определяют следующие константы: плотность, температуру плавления и температуру кипения.[1, 2]

Так как плотность представляет собой массу единицы объема, нахождение ее сводится к взвешиванию точно известного объема исследуемого вещества. Для газов результаты выражают обычно массой литра (при нормальных условиях), для жидких и твердых веществ — массой одного кубического сантиметра (при температуре опыта).[3, 4]

Температура, при которой происходит переход вещества из твердого состояния в жидкое или обратно, большей частью заметно изменяется

при наличии в нем примесей. Поэтому ее определение может служить хорошим методом проверки чистоты исследуемого образца.

Практически можно идти двумя путями, исходя либо из твердого, либо из жидкого состояния. В первом случае определяется температура плавления исследуемого вещества, во втором — температура его затвердевания (замерзания). Так как результат обоих определений должен быть одинаков, выбор метода зависит от удобства пользования им. Обычно более удобным оказывается определение температуры плавления.[5]

Хотя температура кипения и менее чувствительна к влиянию примесей, чем температура плавления (замерзания), ею все же часто пользуются для контроля чистоты вещества. Особенно удобно осуществлять

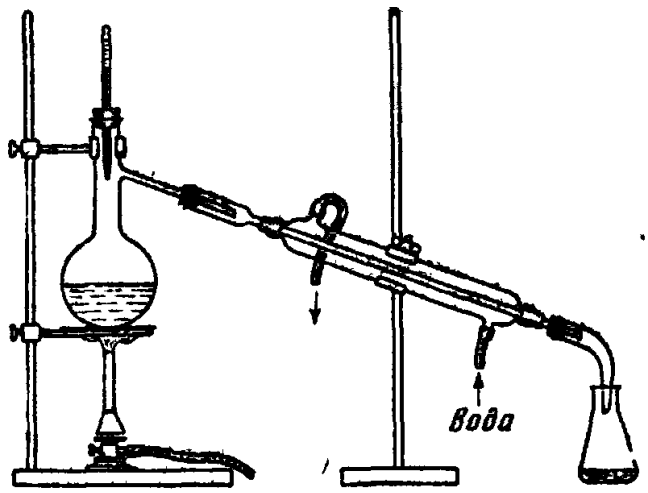


Рис. II-16. Простейшая установка для перегонки жидкостей.

этот контроль при самом процессе очистки жидкостей путем их перегонки (рис. II-16), так как температура кипения чистой жидкости должна при этом оставаться все время неизменной. Напротив, у загрязненных примесями веществ температура кипения в процессе перегонки обычно изменяется. Таким образом, здесь получаются одновременно два показателя чистоты: само числовое значение температуры кипения и степень его постоянства. Так как температура кипения сильно зависит от внешнего давления (понижаясь по мере его уменьшения), при производстве определений оно должно отмечаться.[6,7]

Если какое-либо вещество при соответствующем испытании ведет себя как чистое, это еще не значит, что оно совсем не содержит примесей. Действительно, каждый метод контроля чистоты характеризуется определенной чувствительностью к тем или иным загрязнениям. Полученное при пользовании им указание на чистоту исследуемого образца гарантирует, следовательно, только то, что содержание в этом образце примесей меньше некоторого предельного, отвечающего чувствительности избранного метода контроля.

Из изложенного выше следует, что практически не существует абсолютно чистых веществ. Вместе с тем содержание примесей в отдельных образцах может быть весьма различным. Для вырабатываемых химической промышленностью продуктов применяются специальные наименования, обозначающие ту или иную степень их чистоты. Так, содержащий значительное количество примесей продукт носит название «технического». По мере его очистки последовательно получаются следующие торговые сорта: «чистый», «чистый для анализа», «химически

чистый». Каждому из них отвечает максимально допускаемое государственным общесоюзным стандартом (ГОСТ) содержание отдельных примесей (в %). В качестве примера ниже приведены требования к серной кислоте:

Допустимые примеси	Чистая	Чистая для анализа	Химически чистая
Нелетучий остаток (в сумме)	0,01	0,002	0,001
Селен	0,001	0,0005	0,0002
Тяжелые металлы (Pb и др.)	0,0005	0,0005	0,0002
Аммонийные соли	0,001	0,0003	0,0001
Соляная кислота	0,0005	0,0002	0,0001
Окислы азота (в пересчете на N_2O_3)	0,0005	0,0002	0,0001
Железо	0,0003	0,0001	0,00005
Мышьяк	0,00001	0,000003	0,000003

Химически чистое состояние близко к тому пределу чистоты, до которого можно довести вещество в условиях обычного заводского производства. При необходимости дальнейшей очистки она осуществляется с помощью специальных методик. Для контроля чистоты пользуются при этом каким-либо особенно чувствительным методом (например, спектральным анализом).[8]

Требуемая в том или ином случае степень чистоты исходных веществ может быть очень различной: иногда приходится подвергать дальнейшей очистке «химически чистые» продукты, иногда достаточно иметь «технические». Поэтому с практической точки зрения чистота вещества является понятием относительным. Имея в виду, что каждая последующая очистка препарата резко повышает его стоимость, следует избегать пользования материалами более высокой чистоты, чем это необходимо для успешного выполнения проводимой работы.[9]

Дополнения

1) Необходимость предварительной очистки веществ при работах с ними была ясна уже М. В. Ломоносову. В программе работ химика (1745 г.) он писал: «Нужные и в химических трудах употребительные натуральные материи сперва со всяким старанием вычистить, чтобы в них никакого постороннего примесу не было, от которого в других действиях обман быть может».

2) При установлении констант веществ приходится считаться с двумя основными источниками ошибок. Один из них можно условно назвать химическим, другой — физическим. Первый обусловлен недостаточной предварительной очисткой исследуемого образца, второй — недостаточным совершенством методики самого определения константы.

Ярким примером ошибки по первой причине могут служить результаты установления точки плавления урана. До 1930 г. для этого элемента (неопределенной степени чистоты) разными авторами указывались точки плавления от 1600 до 1850 °С. В 1930 году для урана с чистотой 99,9% было найдено значение 1689 ± 3 °С. Вопрос казался, таким образом, окончательно разрешенным. Между тем точка плавления урана, тщательно очищенного (в связи с работами по атомной энергии), оказалась равной 1133 °С (±2°). Следовательно, наличие лишь 0,1% примесей вызвало в данном случае ошибку при определении точки плавления более чем на 500 *град*. Хотя столь резкое влияние примесей обычно не наблюдается, однако возможность существенных неточностей при установлении констант недостаточно очищенных веществ необходимо учитывать всегда.

Ошибки методики определения можно подразделить на две группы — касающиеся ее надежности и степени точности. Очевидно, что результаты, получаемые с ненадежной по той или иной причине методикой, сами не могут быть надежными. Что касается степени точности, то она определяется главным образом характером применяемой методики, выбор которой до известной степени зависит от условий определения. Например, для измерения низких и высоких температур приходится пользоваться разными приемами, характеризующимися совершенно различной точностью. В результате при низких температурах термические константы веществ могут быть установлены несравненно точнее, чем при высоких. Так, для точки плавления кислорода дается значение —218,79 °С, а для точки плавления рения 3180 ± 20 °С.

Рис. II-17. Пикнометр.

3) Числовые значения констант во многих случаях устанавливают не непосредственно измерением, а с помощью того или иного расчета (как среднее из нескольких определений и т. д.), который сам по себе часто может быть выполнен с любой степенью точности. Но «недостаток математического образования легче всего обнаруживается в чрезмерной точности вычислений» (Хаген). Очевидно, что получаемые значения не должны даваться с большей точностью, чем они могут быть определены. Например, температуру плавления кислорода можно (но обычно не нужно) давать с точностью до второго десятичного знака, но бессмысленно указывать хотя бы первый десятичный знак для температуры плавления рения, потому что в данном случае не имеют сколько-нибудь существенного значения даже единицы градусов. Так как излишнее обилие цифр лишь затемняет суть дела, приводить значения констант целесообразно только с той точностью, которая соответствует задачам их использования.

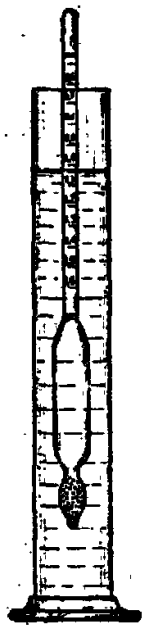


Рис. II-18. Определение плотности ареометром.

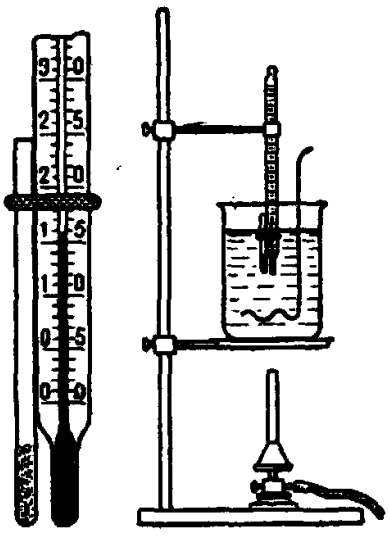


Рис. II-19. Простейшая установка для определения температур плавления.

4) Взвешивание газа можно производить в любом сосуде точно известного объема. Для определения плотности жидких и твердых веществ пользуются обычно специальным прибором — пикнометром. В простейшей форме (рис. II-17), он представляет собой колбочку, снабженную пришлифованной стеклянной пробкой с тонким внутренним капилляром, наличие которого способствует более точному соблюдению постоянства объема при заполнении пикнометра. Объем прибора (включая капилляр) находят взвешиванием его с водой.

Пикнометрическое определение плотности жидкости сводится к простому взвешиванию ее в пикнометре. Зная его массу и объем, легко затем найти и искомую плотность жидкости. При определении плотности твердого вещества сначала взвешивают частично заполненный им пикнометр, что дает массу взятого для исследования образца. После этого дополняют пикнометр водой (или какой-либо другой не взаимодействующей с исследуемым веществом жидкостью, плотность которой известна) и снова взвешивают. Разность обоих взвешиваний позволяет определить объем незаполненной жидкостью части пикнометра, т. е. объем взятого для исследования образца. Отсюда уже легко найти и искомую плотность твердого вещества.

5) Для быстрых, но не очень точных определений плотности жидкостей часто пользуются ареометром (рис. II-18). Он представляет собой стеклянный поплавок, шкала которого проградуирована в единицах плотности. Отсчет производят по

точке шкалы, находящейся на уровне поверхности жидкости. Обычно в лабораториях имеется набор ареометров для различных интервалов плотности.

6) При определении температур плавления сравнительно легкоплавких веществ чаще всего пользуются простой установкой, показанной на рис. II-19. Исследуемое вещество тонко растирают в ступке и полученный порошок набивают в кончик заплавленного с одной стороны тонкостенного стеклянного капилляра. Последний резиновым кольцом прикрепляют к термометру, шарик которого погружают в стакан с какой-либо достаточно высококипящей прозрачной жидкостью. Затем начинают медленно подогревать стакан на маленьком пламени горелки, все время водя вверх и вниз кольцеобразной мешалкой и наблюдая за состоянием вещества в капилляре. Как только его содержимое станет прозрачным, замечают показание термометра. Это и будет температура плавления исследуемого вещества.

7) Если вещество малоустойчиво при нагревании, прямое определение его точки кипения иногда становится невозможным. Между тем знание этой константы желательно для сравнительной (с другими) характеристики данного вещества. В подобных случаях определяют давление его пара при ряде более низких температур (когда вещество еще не разлагается) и строят соответствующую кривую, а затем находят точку кипения путем экстраполяции этой кривой к давлению 760 *мм рт. ст.* Подобным же образом обычно устанавливают точки кипения высококипящих веществ. Применительно к химическим элементам по данному вопросу имеется специальная монография. *

8) При контроле чистоты веществ путем определения температуры кипения приходится считаться с возможностью существования *азеотропных смесей* жидкостей, т. е. смесей, кипящих при п о с т о я н н о й температуре и б е з изменения своего состава. Наиболее известным примером является азеотропная смесь спирта с водой (96 вес.% спирта). От чистых жидкостей азеотропные смеси отличаются тем, что с изменением д а в л е н и я меняются не только их температуры кипения, но и с о с т а в.

9) Как показывают данные приводившейся в основном тексте таблицы, из всех отдельно отмечаемых примесей к серной кислоте минимальное количество допускается для мышьяка (0,000003% для химически чистой H_2SO_4). Если выразить это количество числом частиц, то окажется, что оно отвечает содержанию одного атома As на каждые 25 м и л л и о н о в молекул H_2SO_4. Вместе с тем каждый кубический миллиметр такой кислоты содержит 440 м и л л и а р д о в атомов As. Это наглядно демонстрирует, насколько еще далеко «химически чистое» вещество от абсолютной чистоты.

10) Запросы ряда отраслей новой техники (полупроводники, атомная энергетика и др.) потребовали получения некоторых элементов и соединений в гораздо более свободном от примесей состоянии, чем то достигалось ранее. Такая г л у б о к а я о ч и с т к а требует разработки не только особых приемов и условий ее проведения, но и особых методов контроля чистоты. Последняя часто суммарно характеризуется «числом девяток» процентного содержания очищаемого вещества. Если ранее «три девятки» (99,9%) во многих случаях считались уже хорошим показателем чистоты, то в настоящее время отдельные вещества могут быть доведены до чистоты в «десять девяток» (т. е. 99,99999999%) и даже более.

Свойства тщательно очищенных веществ иногда резко отличаются от обычных для них. Например, очень чистый цинк практически не растворяется в кислотах (тоже очень чистых), а очень чистый хром теряет характерную для него в обычном состоянии исключительную твердость и становится пластичным. Изучение свойств самым тщательным образом очищенных веществ имеет поэтому принципиальное значение для химии. По чистым веществам имеется монография. **

---

* Н е с м е я н о в Ан. Н. Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.

** Ф и н к е л ь ш т е й н Д. Н. Чистое вещество, М., «Наука», 1965. 168 с.

Основные представления о внутреннем строении вещества

§ 1. Реальность атомов и молекул. Отношение каждого исследователя к изучению природы определяется тем философским направлением, которым он сознательно или бессознательно руководствуется. «Какую бы позу ни принимали естествоиспытатели, над ними властвует философия» (Энгельс). Вместе со сменой господствующих в умах ученых философских систем меняется и толкование опытных данных и само направление развития науки.

Охватившее науку в конце XIX и начале XX века идеалистическое поветрие не оставило в стороне и химию; на нее начинают влиять идеи «энергетической» философии, глашатаем которой становится один из видных химиков того времени — Вильгельм Оствальд. В основу мировоззрения им кладется абстрактное понятие энергии, не связанной с материей. Сама материя трактуется не как «объективная реальность, существующая независимо от человеческого сознания и отображаемая им» (Ленин), а лишь как понятие о пространственном сосуществовании массы и веса, коэффициент в уравнениях, отображающих процессы природы. В связи с этим химические элементы понимаются не как определенные вещества, а как различные формы химической энергии.

Очевидно, что представление о реальном существовании атомов и молекул не только чуждо духу «энергетической» философии, но и противоречит ее основным установкам. Эти таинственные частицы, которые нельзя поодиночке увидеть, измерить и взвесить, объявляются продуктом неразвитого воображения прежних естествоиспытателей, вера в них — столь же наивной, как вера в ведьм и колдунов.

Хотя идеи Оствальда затронули довольно многих ученых того времени, однако далеко не все соглашались с принципиальной недоказуемостью существования простейших частиц вещества. Одним из таких ученых был Перрен, которому в основном и принадлежит заслуга непосредственного экспериментального подтверждения реальности атомов и молекул.

Путь к его работам (1908 г.) открывала кинетическая теория газов, основные представления которой разрабатывались еще М. В. Ломоносовым. Согласно этой теории лишь очень небольшая (при обычных условиях примерно одна десятитысячная) доля всего объема газа занята самими молекулами, которые находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения. Каждая молекула ежесекундно несколько миллиардов раз сталкивается с другими, поэтому средняя длина ее свободного пробега измеряется лишь десятками миллимикронов. На рис. III-1 (в сильно увеличенном виде) показан примерный путь молекулы газа по представлениям кинетической теории.[1, 2]

Ударяясь о ту или иную преграду, молекулы производят на нее давление, которое, таким образом, является суммарным результатом толчков молекул. Очевидно, что оказываемое давление будет тем значительнее, чем больше толчков за единицу времени и чем сильнее каждый из них. Одним из важнейших выводов кинетической теории было то, что при данной температуре средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул не зависит от их природы; иначе говоря, с изменением массы молекул скорости их изменяются так, что средняя кинетическая энергия остается постоянной. Поэтому давление должно зависеть только от числа молекул (в единице объема).

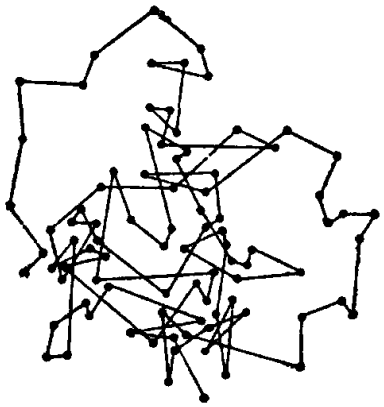


Рис. III-1. Примерный путь частицы газа.

В воздухе у земной поверхности площадь размером в 1 $см^2$ испытывает 10^{23} ударов молекул за секуиду. Но, как известно, по мере удаления от поверхности земли давлеиие воздуха уменьшается. Отсюда вытекает, что чем выше находится данный слой газа, тем меньше в нем коицентрация молекул. Кинетическая теория дает возможность рассчитать изменение концентрации с высотой для частиц любой массы.

Очевидно, что если бы удалось доказать правильность расчетов кинетической теории при опытах с учетом поведения каждой отдельиой частицы, то тем самым были бы подтверждены молекулярно-атомистические представления. Но из-за ничтожных размеров молекул в этом-то именно и заключалось затрудиение.

Перрен устранил это затруднеиие, воспользовавшись более крупными частицами. В результате долгой кропотливой работы ему удалось наладить получение из некоторых смолистых веществ шариков приблизительно одинакового радиуса — порядка десятых долей микрона. Такие частицы хорошо видны под микроскопом. Зная их радиус и плотность применениого для изготовления вещества, легко вычислить массу каждого шарика. Будучи разболтаны с водой (или другой жидкостью) в маленькой стеклянной камере, они первоначально заполняют весь ее объем равномерно, но затем, после отстаивания, устанавливается определеиное распределение частиц по высоте (рис. III-2). Производя при помощи микроскопа (M) подсчет числа частиц в единице объема на разных высотах, можно проверить, совпадают лн результаты с требованиями кинетической теории.[3]

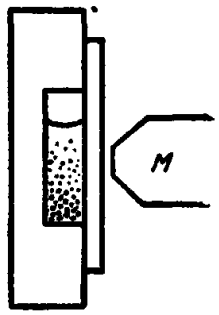


Рис. III-2. Схема опыта Перрена.

Совпадение результатов Перрена с требованиями кинетической теории как при распределении частиц по высоте, так и при проверке других вытекающих из этой теории следствий получилось блестящее. После этого стало уже невозможно возражать против реальности молекул. Даже Оствальд вынужден был призиать, что «атомистическая гипотеза поднята на уровень научио обосиованной теории». Таким образом, приблизительно с 1910 г. молекулярно-атомистические представления вновь стали общепринятыми.

Еще значительно раньше, во второй половине XIX века, были сделаны первые попытки подойти к вопросу об абсолютиой массе и размерах атомов и молекул. Хотя взвесить отдельную молекулу явио невозможно, однако теория открывала другой путь: надо было как-то

определить число молекул в грамм-молекуле (или атомов в грамм-атоме) — так называемое *число Авогадро* (N). Непосредственно сосчитать молекулы так же невозможно, как и взвесить их, но число Авогадро входит во многие уравнения различных отделов физики, и его можно, исходя из этих уравнений, вычислить. Очевидно, что если результаты таких вычислений, произведенных несколькими независимыми путями, совпадают, то это может служить доказательством правильности найденной величины.

Результаты первых определений числа Авогадро

Метод	$N \cdot 10^{-23}$	Метод	$N \cdot 10^{-23}$
Голубой цвет неба	6,04	Радиоактивные явления . . .	6,04
Теория излучения	6,05	Структура спектральных линий	6,08
Распределение частиц по высоте	6,05	Строение кристаллов	6,04
Электрические заряды частиц	6,02	Поверхностное натяжение растворов	6,00

Результаты первых определений числа Авогадро сопоставлены в приводимой таблице. Из нее видно, что все они, несмотря на различие использованных методов, очень близки друг к другу. В настоящее время значение числа Авогадро принимается равным $6{,}02 \cdot 10^{23}$. Некоторое представление о громадности этой величины можно получить, исходя из следующих данных: если бы все население Земли (около 4 миллиардов человек) стало считать молекулы, содержащиеся в одной грамм-молекуле, то при непрерывном отсчете каждым человеком по одной молекуле в секунду для выполнения работы потребовалось бы около 5 миллионов лет. [4]

Зная число Авогадро, легко найти абсолютную массу частицы любого вещества. Действительно, абсолютная масса (в граммах) единицы атомных и молекулярных весов равна $1/N$, т. е. $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *г*. Умножая эту величину на соответствующий атомный или молекулярный вес, получаем абсолютную массу рассматриваемой частицы. В частности, атом водорода (атомный вес 1,008) имеет массу $1{,}67 \cdot 10^{-24}$ *г*. Масса эта во столько же раз меньше массы маленькой дробинки, во сколько раз масса человека меньше массы всего земного шара. [5]

Пользуясь числом Авогадро, можно оценить также размеры атомов. Например, атомный вес натрия равен 23,0 и плотность его — 0,97 *г/см*^{3}. Объем, занимаемый грамм-атомом натрия (т. н. атомный объем), равен, следовательно, $23 : 0{,}97 = 23{,}7$ *см*^{3}. Так как грамм-атом содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ атомов, на долю каждого приходится $23{,}7/6{,}02 \cdot 10^{23} = 3{,}9 \cdot 10^{-23}$ *см*^{3} $= 39$ Å^3, что соответствует кубику с длиной ребра 3,4 Å.

В действительности правильнее рассматривать атомы не как кубики, а как шары, причем определение радиуса атома Na более точными методами дает 1,86 Å. Радиусы других атомов также выражаются величинами порядка ангстремов.

Дополнения

1) Кинетические представления М. В. Ломоносова наиболее полно развиты в его работе «Опыт теории упругости воздуха» (1748 г.). «Атомы воздуха, — писал Ломоносов, — в нечувствительные промежутки времени сталкиваются с другими, сходными, в

беспорядочной взаимности, и когда одни находятся в соприкосновении, другие отпрыгивают друг от друга и снова сталкиваются с другими, более близкими, снова отскакивают, так что стремятся рассеяться во все стороны, постепенно отталкиваемые друг от друга такими очень частыми взаимными ударами».

2) Средняя скорость молекул основных газов воздуха — азота и кислорода — составляет при обычных условиях около 460 *м/сек*, среднее число столкновений каждой молекулы за секунду — около 7 миллиардов, а средняя длина свободного пробега — около 70 *ммк*. Так как средняя длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению газа (рис. II-4), под вакуумом, например, в миллионную долю миллиметра ртутного столба она составляет уже около 50 *м*. Практически это означает, что молекулы при таком вакууме несравненно чаще будут сталкиваться со стенками заключающего газ сосуда, чем друг с другом.

3) Наиболее трудной частью исследования Перрена было приготовление шариков определенных размеров. «Мне пришлось, — пишет он, — обработать 1 *кг* гуммигута, чтобы получить через несколько месяцев фракцию, содержавшую несколько дециграммов зерен, диаметр которых был весьма близок к той величине, какую хотелось получить». Сами опыты проводились при очень различных условиях: температура изменялась от —9 до +58 °С, вязкость среды — в отношении 1 : 330, масса шариков — в отношении 1 : 70 000 и т. д.

Подсчет частиц на различных высотах производился в очень узком поле зрения, причем выводилось среднее из многих отдельных отсчетов. Например, при одном из опытов с гуммигутовыми шариками радиусом 0,21 *мк* отсчеты производились на высотах 5, 35, 65 и 95 *мк* от дна камеры. По теории, отношение числа частиц на этих высотах ожидалось в данном случае равным 100 : 48 : 23 : 11. При проведении опыта было пересчитано 13 тыс. шариков, причем результаты относительного распределения по высотам выразились цифрами 100 : 47 : 23 : 12.

4) Уточненное значение числа Авогадро равно $(6{,}0225 \pm 0{,}0003) \cdot 10^{23}$. На его основе формулируется расширенное понятие *моль*, как число единиц *любого* вида (молекул, атомов, электронов и др.), равное числу Авогадро. Следует отметить, что в химии термин «моль» понимается иначе (I § 4).

5) Для абсолютной массы единицы атомных весов ($1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *г*) были предложены два названия — «дальтон» и «авограмм». Ни одним из них широко не пользуются.

§ 2. Сложность структуры атома. До конца прошлого столетия физика и химия имели сравнительно мало точек соприкосновения. Лишь в XX веке была стерта резкая граница между обеими науками. Промежуточная область, о которой Энгельс в 1882 г. писал, что «именно *здесь надо ожидать наибольших результатов*», заполнилась двумя новыми дисциплинами — физической химией и химической физикой.

Хотя начало первой из них было положено еще М. В. Ломоносовым (1752 г.), широко развилась она лишь в конце XIX века и имела своим содержанием применение к обычным химическим проблемам теоретических и экспериментальных методов физики. Областью второй, целиком развившейся в XX веке, являлось изучение внутреннего строения атомов и молекул и изменений его в процессе химических реакций. [1, 2]

Атомы «не неделимы по своей природе, а неделимы только доступными нам средствами и сохраняются лишь в тех химических процессах, которые известны теперь, но могут быть разделены в новых процессах, которые будут открыты впоследствии». Это гениальное предвидение А. М. Бутлерова (1886 г.) не было понято и принято его современниками. Не говоря уже о влиянии «энергетической» философии, даже в сознании ученых, твердо стоявших на точке зрения атомистической теории, укрепилось представление об атомах, как о последних, ни при каких условиях неделимых частицах вещества. Из-за этого на

несколько лет задержалось правильное истолкование важного открытия, сделанного Беккерелем в 1896 г.

Известно было, что существуют вещества, которые после предварительного освещения светятся затем некоторое время сами. Явление это называется фосфоресценцией. Изучать его можно, в частности, по действию испытуемых материалов на фотографическую пластинку. Исследуя таким образом различные вещества, Беккерель заметил, что образцы, содержащие в своем составе уран, действуют на фотографическую пластинку и без предварительного освещения.

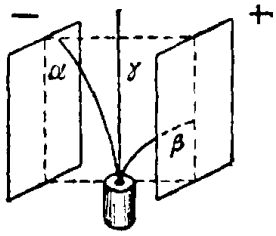


Рис. III-3. Расщепление радиоактивного излучения в электрическом поле.

Заинтересовавшись этими опытами и продолжая их, М. Склодовская-Кюри обратила внимание на то, что действие на фотографическую пластинку природных руд урана сильнее, чем чистой его окиси, несмотря на большее процентное содержание урана в последней. Это навело ее на мысль, что урановые минералы содержат в своем составе какой-то неизвестный элемент, более активный, чем сам уран. В результате тщательной и кропотливой работы Кюри в 1898 г. удалось выделить из урановой руды два новых элемента — полоний и радий. Оказалось, что оба они действуют на фотографическую пластинку несравненно сильнее урана.

Само явление, изучавшееся в дальнейшем преимущественно на соединениях радия, было названо *радиоактивностью*. Опыт показывал, что активность препарата определяется исключительно содержанием в нем радия и совершенно не зависит от того, в виде какого соединения он находится. Активность препарата практически не зависит также и от внешних условий: нагревание или охлаждение, действие света, электричества и т. д. не оказывают на нее сколько-нибудь заметного влияния. Все эти факты заставляли сделать предположение, в корне противоречившее установившимся взглядам, — предположение, что радиоактивные явления обязаны своим происхождением самопроизвольному распаду атомов радия и других радиоактивных элементов. Тем самым был поставлен вопрос о внутреннем строении атома.

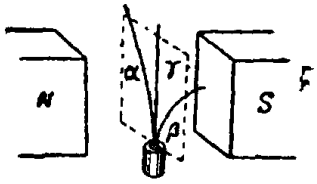


Рис. III-4. Расщепление радиоактивного излучения в магнитном поле.

Исследование радиоактивного излучения показало, что оно является сложным. Если радиоактивный препарат, заключенный в непроницаемую для его лучей свинцовую капсулу с отверстием наверху, поместить в электрическое поле, то излучение распадается на три составные части, так называемые *альфа*-(α), *бета*-(β) и *гамма*-(γ) лучи (рис. III-3). Первые отклоняются к отрицательному полюсу; они представляют собой поток частиц сравнительно большой массы, заряженных положительно. Вторые сильнее отклоняются к положительному полюсу; они слагаются из частиц очень малой массы, заряженных отрицательно. Наконец, γ-лучи представляют собой волны, подобные световым, но гораздо более короткие. Аналогичное расщепляющее действие на радиоактивное излучение оказывает магнитное поле (рис. III-4). Все три вида лучей действуют на фотографическую пластинку, вызывают свечение некоторых веществ и т. д.

Еще до открытия радиоактивности было известно, что при накаливании металлов, а также при освещении их ультрафиолетовыми

лучами поверхность металла испускает отрицательное электричество. Вопрос о природе этого электричества был выяснен опытами с т. н. катодными лучами, которые получаются при электрическом разряде в разреженном пространстве. На рис. III-5 показана схема установки, применяемой для их изучения. В стеклянном сосуде, из которого выкачан воздух, впаяны анод A и катод K. При разряде между ними от катода распространяются катодные лучи, которые частично проходят сквозь узкое отверстие в аноде, затем между двумя металлическими пластинками E и наконец попадают в пространство M, где могут быть обнаружены при помощи фотографирования или иными путями. Если между пластинками E создать электрическое поле, то лучи отклоняются в сторону пластинки, заряженной положительно, — это показывает, что сами лучи заряжены отрицательно. Изменяя условия опыта (силу поля и др.), можно изучить различные свойства этих лучей.

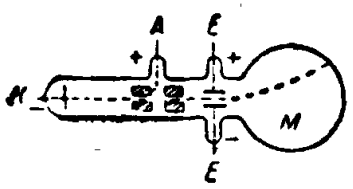


Рис. III-5. Схема установки для исследования катодных лучей.

В результате подобных опытов выяснилось, что катодные лучи являются потоком отрицательно заряженных частиц с очень малой массой. Этот вывод был подтвержден дальнейшими исследованиями, причем оказалось, что частички, испускаемые металлами при их нагревании или освещении, равно как частички катодных лучей и β-лучи, представляют собой одно и то же. Частички эти были названы *электронами*.

До работ с катодными лучами считалось, что количество электричества может изменяться непрерывно. После этих работ стали склоняться к противоположному мнению. Уже в конце XIX века удалось получить приблизительно правильную оценку величины наименьшего возможного количества электричества. Этот мельчайший заряд — «атом электричества» — соответствует по велнчине заряду электрона. Представление об атомистической природе электричества, согласно которому каждый электрический заряд составляет целое кратное от заряда электрона (e) с тем или иным знаком, является в настоящее время общепринятым.[3,4]

Опыты с нагреванием и освещением металлов показывают, что наиболее легко удаляемыми частями атомной структуры являются именно электроны. Последние заряжены отрицательно, а атом в целом нейтрален; следовательно, внутри самого атома отрицательный заряд должен как-то компенсироваться положительным.

Учитывающая это атомная модель была предложена Томсоном (1904 г.) на основе представления о положительном заряде, равномерно распределенном во всем объеме атома и нейтрализуемом электронами, вкрапленными в это «море положительного электричества». Она не успела подвергнуться детальной разработке, так как была опровергнута работами Резерфорда.

Резерфорд проводил опыты с α-частицами. Масса каждой из них равна 4 единицам атомного веса (тогда как масса электрона составляет лишь $^1/_{1820}$ такой единицы). Заряд их положителен и по абсолютной величине равен удвоениому заряду электрона. При радиоактивном распаде атома α-частицы вылетают с большой начальной скоростью.

Схема опытов показана на рис. III-6. Узкий пучок α-частнц иаправлялся на тонкий металлический листочек M. Следить за их дальнейшим поведением можно было, передвигая по дуге $Д$ приспособление P, регистрирующее α-частицы. Оказалось, что большинство α-частиц

проходит сквозь листочек без отклонения, часть отклоняется на различные углы, а некоторая ничтожная доля, примерно 1 частица на каждые 10 000, отскакивает почти в обратном направлении.[5]

Результаты этих опытов, особенно отскоки частиц обратно, невозможно истолковать на основе модели Томсона. В самом деле, летящая с большой скоростью и обладающая относительно большой массой при двойном положительном заряде α-частица может быть резко отброшена назад только в том случае, если она встретит на своем пути препятствие, обладающее большим, сконцентрированным в одном месте положительным зарядом. Распределенный по всему объему атома положительный заряд таких отклонений дать не может.

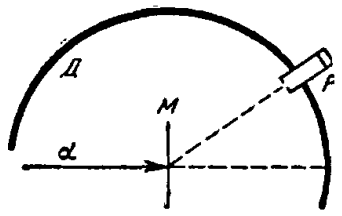


Рис. III-6. Схема опыта Резерфорда.

Кроме того, каждая α-частица на своем пути через металлический листок должна пройти сквозь множество атомов, а резкие отскоки наблюдаются лишь весьма редко. Это также заставляет предполагать, что пространство в атоме вовсе не сплошь заполнено положительным электричеством. На основании результатов опытов Резерфорда объем положительно заряженной части атома, его «ядра», оценивался примерно следующим образом. Если представить себе атом увеличенным до размеров шара с диаметром в 10 *м*, то ядро имело бы размеры булавочной головки. Поэтому громадное большинство α-частиц и не отклоняется от прямолинейного пути, несмотря на то что каждая из них пролетает сквозь много тысяч атомов.[6]

Отклонения испытывают лишь α-частицы, пролетающие достаточно близко к ядру одного из встречаемых на пути атомов (рис. III-7). При этом отскакивают обратно только те, которые прямо налетают на ядро. Подсчет относительного числа таких отскоков и позволил оценить размеры ядра.

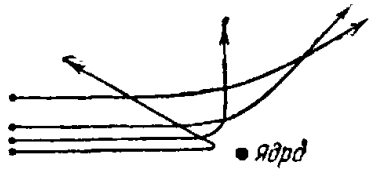


Рис. III-7. Отклонения α-частиц ядром.

Опыты с α-частицами дали, однако, еще больше — они позволили приблизительно оценить также и величину положительного заряда ядер различных атомов. В самом деле, отклонения α-частиц должны быть выражены тем сильнее, чем больше положительный заряд ядра. Результаты подсчетов показали, что этот заряд равняется наименьшему электрическому заряду (e), помноженному на число, соответствующее приблизительно половине атомного веса рассматриваемого элемента.

Основываясь на своих исследованиях, Резерфорд в 1911 г. предложил новую, «планетарную» модель, уподоблявшую атом солнечной системе. В центре должно было находиться очень маленькое положительно заряженное ядро, заключающее в себе почти всю массу атома, а вокруг ядра — располагаться электроны, число которых определяется значением положительного заряда ядра. Однако подобная система может быть устойчивой только в том случае, если электроны движутся, так как иначе они упали бы на ядро. Следовательно, электроны атома должны находиться приблизительно в таком же движении вокруг ядра, как планеты вокруг Солнца.[7]

Правильность планетарной модели атома была вскоре подтверждена дальнейшими опытами с α- и β-частицами, пути которых стало возможным видеть и фотографировать благодаря разработанной в 1911 г. Вильсоном конденсационной камере. Принцип ее действия основан на том, что при охлаждении насыщенного паром воздуха капельки тумана

образуются почти исключительно вокруг посторонних частичек, особенно электрически заряженных. Конденсационная камера (рис. III-8) имеет сверху и частично с боков стеклянные стенки, а снизу поршень, при быстром выдвижении которого содержащийся в ней влажный воздух несколько охлаждается за счет расширения. Если воздух был перед опытом тщательно освобожден от пыли, то образование тумана не наблюдается. Иначе обстоит дело при прохождении через камеру α- или β-частиц. И те и другие выбивают электроны из встречных молекул, создавая тем самым множество заряженных частиц. Вокруг последних тотчас образуются капельки тумана, ясно обозначающие весь пройденный α- или β-частицей путь.

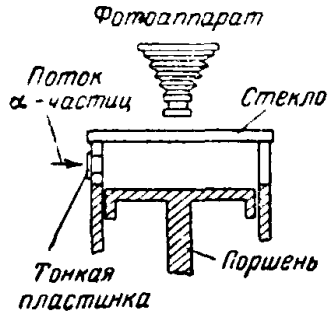


Рис. III-8. Схема конденсационной камеры.

Тяжелая α-частица, выбивая из молекулы электрон, не изменяет своего прямолинейного движения; заметное отклонение ее происходит лишь тогда, когда она пролетает вблизи ядра одного из атомов. Наоборот, легкая β-частица при выбивании электронов и сама изменяет свой путь (особенно, когда скорость ее уменьшается). На рис. III-9 приведена сделанная в конденсационной камере фотография концов путей α- и β-частиц, а на рис. III-10 — двух α-частиц. Обычным является прямолинейный путь, который заканчивается, когда скорость α-частицы уменьшается настолько, что она перестает выбивать электроны из встречных молекул. Путь, подобный верхнему, встречается на фотографиях крайне редко. Первое искривление на нем соответствует отклонению вследствие пролетания вблизи ядра атома, второе — столкновению с другим ядром.

Произведенные на основании подобных фотографий подсчеты показали, что β-частица пролетает в среднем сквозь 10 тыс. атомов,

Рис. III-9. Снимок концов путей α- и β-частиц.

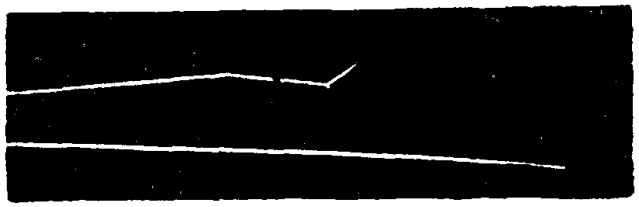


Рис. III-10. Пути двух α-частиц.

прежде чем выбивает электрон, а α-частица проходит сквозь 500 тыс. атомов, не подходя более двух или трех раз к какому-либо ядру настолько близко, чтобы претерпеть заметное отклонение. Это убедительно доказывает, что ядра и электроны заполняют ничтожно малую часть занимаемого атомом пространства: фактический общий объем ядер всех атомов человеческого тела составляет лишь миллионную долю кубического миллиметра.

Дополнения

1) «Физическая химия — наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах». Такое определение дает М. В. Ломоносов в своем «Курсе истинной физической химии» (1752 г.). Как и во многих других случаях, он опередил со-

временную ему науку более чем на столетие. Следующий по времени курс физической химии читался Н. Н. Бекетовым (1865 г.). Важность данной дисциплины была широко осознана лишь к концу XIX века.

Вопрос о внутреннем строении атомов и молекул интересовал уже М. В. Ломоносова. «Во тьме должны обращаться физики, а особливо химики, не зная внутреннего нечувствительных частиц строения», — писал он, ставя перед наукой будущего те задачи, которые разрешаются в настоящее время химической физикой.

2) Различие между физической химией и химической физикой до известной степени условно (и вторую часто включают в первую). Вместе с тем каждая из них может быть довольно четко отграничена от другой: предметом физической химии (классической) является суммарное рассмотрение химических процессов, протекающих с одновременным участием м н о ж е с т в а частиц, тогда как предметом химической физики — рассмотрение о т д е л ь н ы х частиц и взаимодействий между ними, т. е. элементарных процессов.

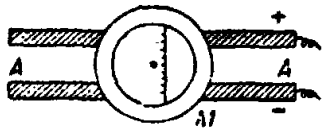


Рис. III-11. Схема определения заряда электрона.

3) Первое точное определение заряда электрона было произведено в 1911 г., причем метод исследования основывался на наблюдении за поведением мельчайших капелек распыленного масла в электрическом поле. Если в пространство A между двумя электродами (рис. III-11) ввести небольшое число таких капелек, то за каждой из них можно следить через снабженный шкалой микроскоп M.

Под действием силы тяжести капельки опускаются вниз тем быстрее, чем они тяжелее. Следовательно, по скорости падения можно вычислить вес любой отдельной капельки.

Если теперь направить в пространство A пучок электронов, часть их задержится на капельках и тем самым сообщит последним отрицательный электрический заряд. При отсутствии поля это существенно не изменит поведения капелек и они будут продолжать медленно падать. Напротив, сообщая верхней металлической пластине достаточный положительный, а нижней отрицательный заряд, можно не только приостановить падение, но и заставить заряженные капельки подниматься вверх.

Допустим, что при некоторой напряженности поля между пластинами та или иная капелька не движется ни вверх, ни вниз. Это значит, что электрические силы в точности уравновешивают ее вес. Зная напряженность поля и вес капельки, можно рассчитать величину имеющегося на ней заряда.

Результаты многочисленных опытов при различных размерах капелек и напряжениях поля неизменно показывали, что заряд всегда составляет целое кратное некоторого наименьшего или просто равен ему. Такое скачкообразное изменение заряда само по себе представляет наиболее убедительное доказательство атомистической природы электричества. Очевидно, что поглощение капелькой только одного электрона и должно обусловить наименьшую величину заряда, а поглощение двух, трех и т. д. — соответствовать целым кратным от него. Наименьшая величина заряда и отвечает, следовательно, заряду электрона. Он равен $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ абсолютных электростатических единиц. * Насколько эта величина мала, видно из того, что для создания силы тока в 1 a по проводу должно ежесекундно протекать $6{,}25 \cdot 10^{18}$ электронов.

4) Летящий электрон отклоняется от прямолинейного пути и электрическим и магнитным полями. Изучение характера этих отклонений позволило установить величину отношения заряда электрона к его массе (e/m). Зная заряд, можно было затем найти и массу электрона: она равна $9{,}11 \cdot 10^{-28}$ $г$. Радиус электрона оценивается в $2 \cdot 10^{-13}$ $см$.

* Под абсолютной электростатической единицей количества электричества понимается заряд, который действует на равный ему заряд, находящийся на расстоянии 1 *см*, с силой в 1 *дин* (приблизительно равной весу 1 *мг*).

5) Результаты одного из опытов с рассеиванием α-частиц листочком золота приводятся ниже:

Угол отклонения . . .	15°	30°	45°	60°	75°	105°	120°	135°	150°
Число α-частиц . . .	132 000	7 800	1 435	477	211	70	52	43	33

6) Диаметр атома металла составляет обычно около 3 Å (т. е. $3 \cdot 10^{-8}$ *см*). На толщине металлического листочка лишь в 0,1 *мм* (т. е. $1 \cdot 10^{-2}$ *см*) укладывается, следовательно, более 300 тыс. атомов.

7) Интересно отметить, что еще в 1819 г., т. е. почти за 100 лет до работ Резерфорда, очень сходные представления развивал в своих лекциях профессор Московского университета М. Г. Павлов. Основными его положениями были следующие: а) движение домиирует в природе, абсолютного покоя нет; б) природа света — электрическая; в) все вещества образовались из первичной материи; г) материя связана в своем строении с электрическим зарядом; д) элементы имеют планетарное строение; е) первый атом построен из положительного и отрицательного зарядов. Само собой разумеется, что теоретические построения М. Г. Павлова имели умозрительный характер.

§ 3. Атомные модели. Планетарная модель имела большое принципиальное значение как новый и значительный шаг на пути познания внутренней структуры атома. Однако на первых порах она не могла быть уточнена, так как не было известно ни число, ни расположение электронов в атомах отдельных элементов.

Решение первого вопроса дали работы с так называемыми рентгеновскими лучами. В 1895 г. Рентген, изучая свойства катодных лучей, обнаружил, что те места стеклянной трубки, на которые попадает поток электронов, испускают какое-то новое, действующее на фотографическую пластинку излучение, легко проходящее сквозь стекло, дерево и т. д., но сильно задерживаемое большинством металлов.

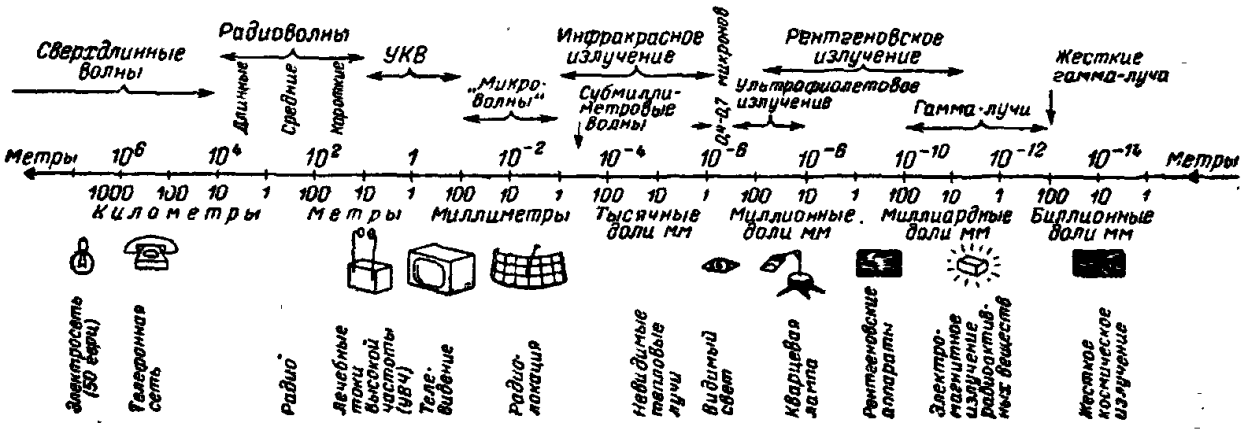


Рис. III-12. Электромагнитный спектр.

Исследование рентгеновских лучей показало, что они являются аналогичными видимому свету электромагнитными колебаниями, но характеризуются гораздо меньшими длинами волн (приблизительно 0,05—20 Å). В электромагнитном спектре (рис. III-12) рентгеновские лучи располагаются между ультрафиолетовыми и γ-лучами радия, частично налагаясь на последние.[1]

Благодаря большой проникающей способности рентгеновские лучи широко применяются в медицине, так как позволяют путем просвечивания и фотографирования обнаруживать внутри живого организма различные дефекты (переломы костей, опухоли и т. п.). На рис. III-13 в качестве примера показан снимок кисти руки. Очень «жесткие» (т. е.

характеризующиеся очень малой длиной волны) рентгеновские лучи применяют также для контрольного просвечивания металлического литья с целью обнаружения в нем внутренних пустот («раковин»).

Рентгеновские лучи возникают при ударе быстро летящих электронов об атомы элементов, входящих в состав стекла. Если применить грубое сравнение, то это можно сопоставить с падением камня в спокойную жидкость — при таком ударе на ее поверхности возникнут волны. Характер последних будет при данной массе камня, его скорости, размерах и т. д. зависеть также и от свойств самой жидкости и изменится с заменой, например, воды на масло. Аналогично этому при данной скорости электрона характер рентгеновских лучей — их длина волны — будет изменяться в зависимости от того, в атом какого элемента ударяется летящий электрон.

Рис. III-13. Снимок руки в рентгеновских лучах.

Так как в состав стекла входят различные элементы, получаемое излучение содержит лучи разных длин волн, что создает неудобства при пользовании им. Для избежания этого в рентгеновской трубке (рис. III-14) против катода (K) устанавливается анод (A), сделанный из какого-либо простого вещества. Попадая на его однородную поверхность, поток электронов вызывает образование рентгеновских лучей, характеризующихся некоторой определенной длиной волны.

В 1912 г. Мозли поставил перед собой задачу изучить длины волн рентгеновских лучей, получаемых от анодов, сделанных из различных химических элементов. Оказалось, что длины волн изменяются довольно закономерно, как это видно из рис. III-15. При обработке результатов измерений обнаружилось, что корень квадратный из обратных значений длин волн является линейной функцией атомного номера, т. е. порядкового номера элемента в периодической системе (рис. III-16).[2]

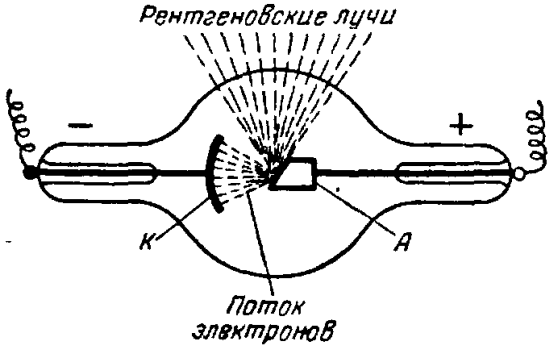


Рис. III-14. Схема рентгеновской трубки.

Теоретически следовало ожидать, что длина волны должна быть тем меньше (т. е. обратное ее значение тем больше), чем больше заряд атомного ядра соответствующего элемента. Результаты опытов Резерфорда показывали, что заряд ядра (Z в e-единицах) равняется приблизительно половине атомного веса. Но порядковый номер, по крайней мере для не очень тяжелых атомов, приблизительно и равняется половине атомного веса. Все это, вместе взятое, с очевидностью указывало на то, что *положительный заряд ядра численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе.*[3]

Таким образом, каждое атомное ядро имеет следующие основные характеристики: *заряд* (Z) и *массу* (A). В настоящее время общепринято, что структурными составляющими всех атомных ядер («нуклонами») являются две более простые частицы с почти одинаковой массой, очень близкой к единице атомных весов. Одна из этих частиц — *протон* (p) — несет единицу положительного заряда, а другая — *нейтрон* (n) — электрически нейтральна. Структуру любого атомного ядра можно выразить простой формулой $Zp + (A - Z)n$, где A — округленная

до ближайшего целого числа масса атома в единицах атомных весов. Например, ядро атома фтора ($Z = 9$, $A = 19$) состоит из 9 протонов и 10 нейтронов.

У большинства химических элементов ядра отдельных атомов при постоянном числе протонов (Z) могут несколько различаться числом нейтронов ($A - Z$). Например, ядра атомов углерода всегда содержат 6 протонов, но нейтронов могут содержать либо 6, либо 7. Поэтому в

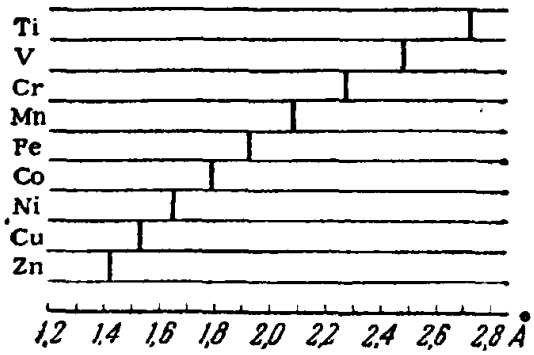


Рис. III-15. Длины волн рентгеновских лучей для элементов от Ti до Zn.

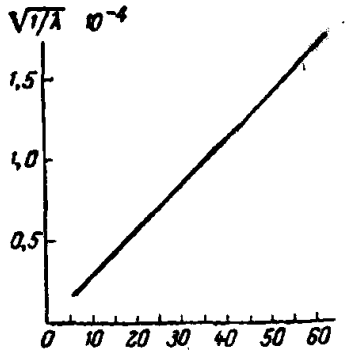


Рис. III-16. Длины волн рентгеновских лучей и атомный номер.

природе существуют атомы углерода и с массовым числом 12 (сокращенно — ^{12}C), и с массовым числом 13 (^{13}C). Такие атомы одного и того же элемента, характеризующиеся различными массовыми числами (т. е. суммарным числом нуклонов), носят название *изотопов* данного элемента. Обычный углерод, имеющий атомный вес 12,011, представляет собой природную смесь ^{12}C (около 98,9%) и ^{13}C (около 1,1%). Так как химические свойства изотопов в подавляющем большинстве случаев практически тождественны, состав их природной смеси при реакциях обычно не изменяется.[4, 5]

Ввиду электронейтральности атома число электронов, входящих в его структуру, равно заряду ядра, т. е. порядковому (атомному) номеру соответствующего химического элемента. Установление этого числа (Z) позволило подойти к построению атомных моделей.

В общих чертах вопрос был решен Бором (1913 г.). Для химии наиболее интересны модели, разработанные в 1916 г. Косселем. Хотя при их построении принимался во внимание ряд различных свойств атомов, здесь можно ограничиться рассмотрением химической стороны рассуждений.

При переходе от легких ко все более тяжелым атомам заряды их ядер последовательно возрастают. С другой стороны, химические свойства элементов при том же переходе изменяются периодически (1 § 5). Отсюда следует, что химические свойства определяются не столько общим числом электронов в атоме, сколько их относительным расположением.

Но если это так, то и обратно, исходя из химических свойств можно получить указания на расположение электронов. В частности, следует ожидать некоторую периодичность его изменения при последовательном возрастании зарядов ядер.

Известно было, что при определенных условиях молекула, например, поваренной соли способна распадаться на натрий и хлор таким образом, что первый оказывается заряженным положительно, а второй

отрицательно. Исследование этих частиц показывает, что заряд каждой из них численно равен заряду электрона. Происхождение обоих зарядов естественнее всего объяснить переходом одного электрона с атома натрия на атом хлора. Но в поваренной соли и натрий, и хлор одновалентны — из этого следует, что одна единица валентности отвечает одному передаваемому электрону. Тогда в случае, например, двухвалентного кальция можно ожидать перехода двух электронов. Действительно, опыт показывает, что получающаяся в тех же условиях частица кальция имеет два положительных заряда. Точно так же и в других случаях валентность элементов совпадает с числом передаваемых электронов. Такими легче всего передаваемыми — в а л е н т н ы м и — могут быть только электроны, наиболее удаленные от положительно заряженного ядра атома.

Наконец, большую роль играли соображения, связанные со свойствами инертных газов: то обстоятельство, что элементы этой группы не вступали в химические реакции, указывало на особую устойчивость электронных структур их атомов.

Построение простейшей модели атома водорода не представляет трудностей: электрон вращается в этом атоме вокруг протона. Для следующего элемента — гелия — возможны уже две различные модели (рис. III-17): два его электрона могут вращаться по орбитам, расположенным либо на различных расстояниях от ядра (*А*), либо на одинаковом (*Б*), что схематически обозначено помещением их на одну окружность. Выбор между ними может быть произведен на основании химических свойств гелия. Если бы верна была модель *А*, то внешний электрон был бы связан в гелии не прочнее, чем в водороде. В соответствии с этим гелий должен был бы походить по свойствам на водород. Между тем он химически инертен. Это говорит за то, что оба его электрона находятся в одинаковых условиях и оба весьма прочно связаны с ядром, что и заставляет остановиться на модели *Б*.

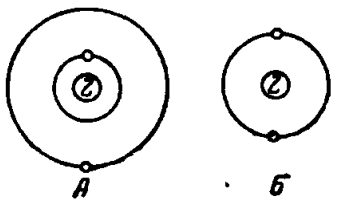


Рис. III-17. Возможные модели атома гелия.

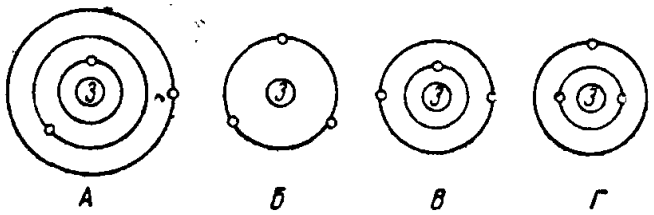


Рис. III-18. Возможные модели атома лития.

Следующий элемент — литий — имеет уже три электрона. Для него мыслимы четыре различные модели, показанные на рис. III-18. Литий представляет собой металл, по химическим свойствам похожий на натрий и во всех своих соединениях одновалентный. Очевидно, что этому лучше всего соответствует модель *Г*. Принципиально важно то обстоятельство, что в ней сохраняется устойчивая конфигурация гелия из двух электронов в п е р в о м слое около ядра.

Элемент с атомным номером 4 — бериллий — всегда двухвалентен. Это показывает, что валентными являются в нем только два электрона, причем оба они находятся в одинаковых условиях. Очевидно, что и в бериллии сохраняется устойчивая гелиевая двойка, а два остальных электрона располагаются в следующем слое.

Элемент № 5 — бор — трехвалентен. Его модель, следовательно, строится аналогично модели бериллия, с той лишь разницей, что во втором от ядра слое содержится уже три электрона. Элемент № 6 —

углерод — четырехвалентен и расположение его электронов будет: 2 в первом слое и 4 во втором. Общая тенденция развития атомных структур уже видна: при сохранении гелийной двойки в первом слое постепенно заполняется электронами второй. Это заполнение второго слоя будет, очевидно, продолжаться до тех пор, пока не достигнется число электронов, соответствующее его максимальной устойчивости. Но тогда должен получиться атом инертного газа. Рассматривая элементы, следующие в системе за углеродом, находим, что азот (2 и 5), кислород (2 и 6) и фтор (2 и 7) являются химически активными. Лишь элемент № 10 — неон — со структурой 2 и 8 оказывается аналогом гелия — инертным газом. Отсюда можно сделать вывод, что второй электронный слой становится устойчивым при 8 электронах.

Продолжая рассмотрение, находим, что элемент № 11 — натрий — одновалентен, магний — двухвалентен и т. д. Так как второй электронный слой заполнен уже в неоне, валентные электроны этих элементов будут располагаться в третьем слое. Электронные модели для элементов от неона до аргона приведены на рис. III-19.

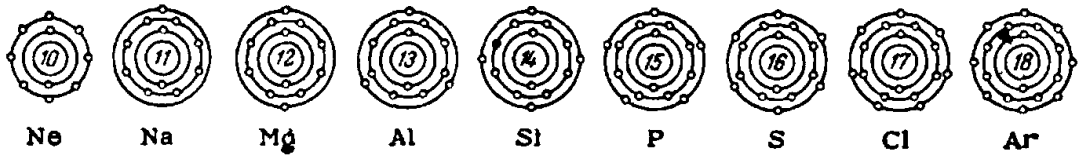


Рис. III-19. Электронные модели атомов.

Ввиду того что пользование моделями атомов для выражения структур химических соединений затруднительно (с чисто графической стороны), обычно применяется упрощенный способ их изображения, при котором указывается только число электронов во внешнем слое:

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Ne}}}: \quad \mathrm{Na} \quad \mathrm{Mg} \quad \dot{\mathrm{Al}} \quad \dot{\mathrm{Si}} \quad \dot{\mathrm{P}}\cdot \quad \dot{\mathrm{S}}: \quad \cdot\dot{\mathrm{Cl}}: \quad :\dot{\underset{\cdot\cdot}{\mathrm{Ar}}}:$$

Свободные электронные пары иногда обозначают черточками. Например, атомы серы и хлора в таком изображении имеют вид: $\overline{\mathrm{S}}|$ и $\cdot\overline{\mathrm{Cl}}|$.

Само собой разумеется, что приведенные модели атомов отображают их строение лишь весьма схематично. Однако именно эта первая ступень познания структуры атома — распределение электронов по слоям — имеет основное значение для понимания химических свойств и процессов.

Дополнения

1) Соответствующее отдельным областям электромагнитного спектра излучение различно поглощается земной атмосферой (рис. III-20). Весьма важно существование «окна» для сантиметровых и метровых радиоволн. Оно прежде всего позволяет принимать отражение посылаемых с Земли радиоволн от различных небесных тел. Таким путем может быть, например, с недоступной ранее точностью определено расстояние до Луны (в среднем 384 тыс. *км*). Вместе с тем перед радиоастрономией открывается возможность регистрации собственного радиоизлучения, идущего из различных частей Вселенной.

2) Наиболее надежные результаты получаются при использовании жестких рентгеновских лучей. Применительно к ним уравнение Мозли имеет вид $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z-1)$, где λ — длина волны, Z — порядковый номер элемента в периодической системе и

a — константа. Неизменность этой константы при переходе от одних элементов к другим и доказывает правильность найденного соотношения.

3) Приведенный в основном тексте вывод, вскрывающий физический смысл порядкового номера, имел настолько принципиальное значение, что представлялось крайне желательным получить для него прямое экспериментальное подтверждение.

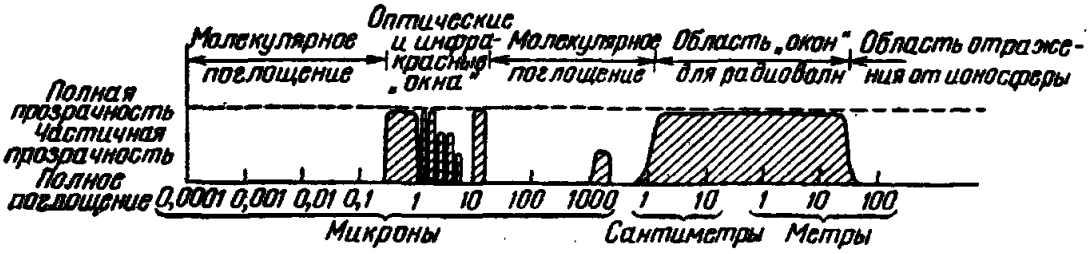


Рис. III-20. Взаимодействие различных волн с атмосферой.

С этой целью на основе усовершенствованной методики было тщательно изучено рассеивание α-частиц тонкими листочками меди, серебра и платины (Чэдвик, 1920 г.). Результаты отдельных опытов дали следующие значения положительных зарядов ядер (в единицах заряда электрона):

Cu — 27,8;	29,0;	29,6;	27,6;	29,6;	29,6;	30,0;	28,2;	30,4;	29,6 — в среднем 29,3
Ag — 46,0;	41,0;	44,0;	45,9;	46,5;	49,1 — в среднем 46,3				
Pt — 80,6;	79,4;	79,6;	76,0;	71,1;	78,5;	77,0;	76,5;	75,3; 76,5;	76,2 — в среднем 77,4

Порядковые номера изучавшихся элементов равны соответственно 29, 47 и 78. Таким образом, результаты прямого определения с несомненностью подтверждают правильность рассматриваемого вывода.

4) В качестве примера ниже приводятся данные по изотопному составу для инертных газов: массовые числа отдельных стабильных изотопов и (в скобках) процентное их содержание в природной смеси.

Гелий	$(Z=2): A=3\ (\infty\ 10^{-4})$, 4 ($\infty$ 100)
Неон	$(Z=10): A=20$ (90,92), 21 (0,26), 22 (8,82)
Аргон	$(Z=18): A=36$ (0,34), 38 (0,06), 40 (99,60)
Криптон	$(Z=36): A=78$ (0,35), 80 (2,27), 82 (11,56), 83 (11,55), 84 (56,90), 86 (17,37)
Ксенон	$(Z=54): A=124$ (0,09), 126 (0,09), 128 (1,92), 129 (26,44), 130 (4,08), 131 (21,18), 132 (26,89), 134 (10,44), 136 (8,87)

5) Радон ($Z = 86$) не имеет стабильных, т. е. не испытывающих радиоактивного распада, изотопов. Наиболее устойчивы его атомы с массовым числом 222, среднее время жизни которых составляет 5,5 суток. Аналогичные радону-222 естественные радиоактивные изотопы сравнительно немногочисленны, но искусственное их получение возможно для всех элементов. Примерами могут служить атомы ^{11}C и ^{14}C, средняя продолжительность жизни которых составляет соответственно 30 *мин* и 8,5 тыс. лет. Подобные радиоактивные изотопы («радиоизотопы») находят широкое использование при различных научных исследованиях и в технике.

§ 4. Теория водородного атома. Хотя вопрос о структуре простейшего атома — атома водорода — и казался разрешенным предложенной в 1911 г. планетарной моделью, однако в самой этой модели таились внутренние противоречия. Действительно, по представлениям классической электродинамики вращающийся вокруг ядра электрон должен непрерывно излучать энергию в виде электромагнитных волн. Отсюда вытекают два важных следствия.

1. Из-за постоянного излучения энергии радиус орбиты электрона должен последовательно уменьшаться; в конце концов электрон должен упасть на ядро, что привело бы к уничтожению атома, как такового.

2. Вследствие постепенного изменения скорости вращения электрона электромагнитное излучение атома должно состоять из непрерывного ряда лучей различных длин волн. Иначе говоря, спектр водорода должен быть сплошным, т. е. содержать линии, соответствующие всевозможным длинам волн.

Ни то, ни другое следствие не оправдывается: самоуничтожения атомов водорода не происходит, а видимый спектр этого элемента состоит из ряда отдельных линий, соответствующих некоторым определенным длинам волн, как это видно из рис. III-21.

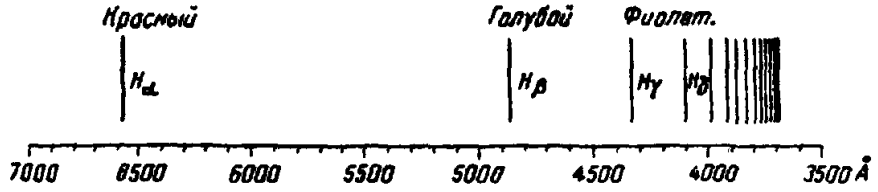


Рис. III-21. Видимый спектр водорода (серия Бальмера).

Таким образом, либо планетарная модель, либо классическая теория должна была быть неправильна. На самом деле в серьезных поправках нуждались и та, и другая.

Еще до появления планетарной модели атома был отвергнут тезис классической электромагнитной теории света о непрерывности излучения. «Тезису, гласящему, что скачков ие бывает, а есть только непрерывность, с полным правом можно противопоставить антитезис, по смыслу которого в действительности изменение всегда совершается скачками, и о только ряд мелких и быстро следующих один за другим скачков сливается для нас в один «непрерывный процесс» (Плеханов). Таким антитезисом явилась *квантовая теория* (Планк, 1900 г.).

Согласно этой теории, энергия излучается не непрерывно, а определенными порциями, являющимися кратными некоторого «кванта действия» (h). Величина излучаемого кванта энергии тем больше, чем больше частота колебаний излучения, т. е. чем меньше длина его волны (II § 2). Например, фиолетовые лучи имеют бо́льшую энергию, чем красные. В электромагнитном спектре (рис. III-12) наибольшей энергией обладают γ-лучи, наименьшей — радиоволны. Величину кванта энергии (E в эргах*) для любого электромагнитного излучения можно вычислить из соотношения $E = h\nu$, где h — квант действия ($6{,}62 \cdot 10^{27}$ *эрг·сек*) и ν — частота колебаний рассматриваемого излучения. Квантовая теория подтверждена обширным опытным материалом и является в настоящее время общепринятой.[1,2]

Исходя из планетарных представлений и квантовой теории, Бор в 1913 г. построил модель атома водорода, не заключающую в себе тех противоречий, о которых говорилось выше. Модель эта была разработана на основе следующих положений.

1. Электрон может вращаться вокруг ядра не по всевозможным орбитам, а лишь по некоторым определенным. На таких «дозволенных» орбитах он вращается, не излучая энергии.

2. Ближайшая к ядру орбита соответствует наиболее устойчивому («нормальному») состоянию атома. При сообщении последнему энергии извне электрон может перейти на одну из более удаленных орбит, причем запас его энергии будет тем больше, чем дальше от ядра

* Величина эрга близка к энергии падения 1 *мг* с высоты 1 *см*.

орбита, на которую он переходит. Иначе это выражают, говоря, что такой электрон находится на более высоком энергетическом уровне. Атом, содержащий электрон на одном из высоких энергетических уровней, в отличие от нормального, называют «возбужденным». Как показывает опыт, обратный переход из возбужденного состояния в нормальное осуществляется весьма быстро: средняя «продолжительность жизни» большинства возбужденных атомов оценивается величинами порядка 10^{-8} *сек*.

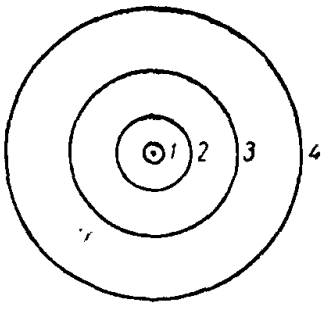


Рис. III-22. Возможные электронные орбиты атома водорода по Бору.

3. Поглощение и излучение атомом энергии имеет место только при перескоке электрона с одной орбиты на другую. При этом разность энергий начального ($E_н$) и конечного ($E_к$) состояний воспринимается или отдается в виде кванта лучистой энергии (фотона), отвечающего излучению с частотой колебаний, определяемой соотношением $h\nu = E_н - E_к$.

Изложенные представления позволили вычислить радиусы различных «дозволенных» квантовыми условиями орбит электрона в атоме водорода. Оказалось, что они относятся друг к другу как $1^2:2^2:3^2:4^2: \ldots :n^2$. Величина n была названа главным квантовым числом. Как видно из приведенного выше, n может принимать различные значения, соответствующие натуральному ряду целых чисел.

Радиус ближайшей к ядру орбиты ($n = 1$) оказался для водорода равным 0,53 Å. Электрон вращается по ней со скоростью около 2200 *км/сек* (средняя скорость вращения Земли вокруг Солнца составляет 30 *км/сек*). На рис. III-22 дана схема возможных для атома водорода орбит, причем приведены лишь первые четыре. Скорость вращения электрона на второй из них вдвое меньше, чем на первой, на третьей — втрое меньше и т. д.[3, 4]

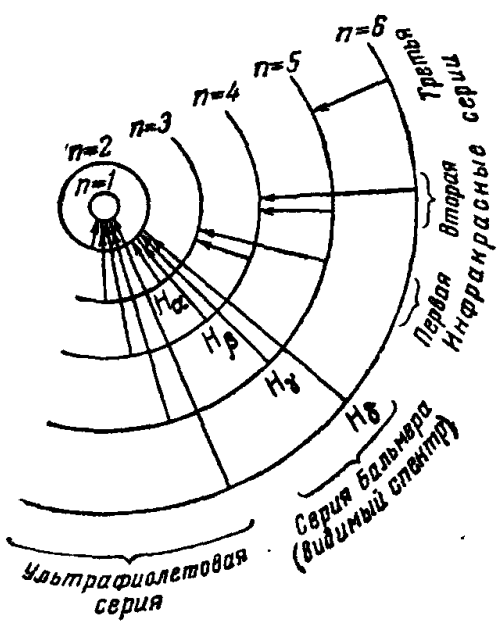


Рис. III-23. Схема происхождения водородного спектра.

Работа, которую необходимо затратить для вырывания электрона водородного атома с той или иной орбиты, обратно пропорциональна квадрату ее главного квантового числа. Поэтому, например, вырвать электрон с третьей орбиты в девять раз легче, чем с первой.

Вычисленные частоты излучений, возникающих при перескоках электрона с одних орбит на другие, оказались совпадающими с частотами линий наблюдаемого на опыте водородного спектра. Как видно из рис. III-23, перескокам с различных более удаленных от ядра орбит на отвечающую $n = 1$ соответствуют линии серии, лежащей в ультрафиолетовой области, перескокам на орбиту с $n = 2$ — линии серии Бальмера (рис. III-21), а перескокам на орбиты с $n = 3$, 4 и 5 — линии трех серий, лежащих в инфракрасной области. Две последние серии были обнаружены экспериментально уже после разработки теории водородного атома и имеют на основе ее предсказаний.[5, 6]

Если сообщить водородному атому достаточную энергию, то происходит его ионизация — распад на электрон и протон. Энергия, которую нужно для этого затратить, отвечает $n = \infty$ (рис. III-24) и называется энергией ионизации (I). Она определена из спектра и для нормального состояния атома водорода составляет 313,6 *ккал* на грамм-атом:

$$H + 313{,}6\ ккал = H^+ + e$$

По соотношению $I = 313{,}6/n^2$ энергия ионизации может быть рассчитана и для возбужденных состояний атома водорода.[7]

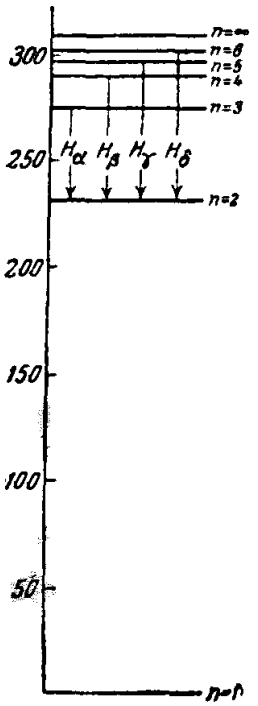


Рис. III-24. Уровни энергии атома водорода (*ккал/г-атом*).

Дальнейшее развитие теории водородного атома было дано Зоммерфельдом (1916 г.), показавшим, что кроме круговых орбит электрон может двигаться и по эллиптическим (с ядром в одном из фокусов эллипса), причем почти одинаковому уровню энергии соответствует столько возможных типов орбит, сколько единиц в главном квантовом числе. Последнее определяет размер большой полуоси данного семейства эллипсов (в частном случае круга — его радиус). Величина малой полуоси определяется «побочным» квантовым числом (k), которое также принимает значения последовательных целых чисел, но не может быть больше главного.

Для большой полуоси эллипса действительно соотношение $a = n^2r$, а для малой $b = nkr$, где r — радиус орбиты при нормальном состоянии атома (0,53 Å). Например, для главного квантового числа 3 возможны три типа эллипсов, характеризующиеся обозначениями 3_1, 3_2 и 3_3, которые показывают, что большая полуось относится к малой соответственно как 3:1, 3:2 и 3:3. В последнем случае имеем частный вид эллипса — круг, который один только и рассматривался первоначальной теорией.

Модель возможных электронных орбит атома водорода по Зоммерфельду показана на рис. III-25. Отвечающие каждой из них энергетические уровни (подуровни) схематически сопоставлены на рис. III-26 (*Б*) с уровнями, соответствующими только круговым орбитам (*А*). Произведенное Зоммерфельдом уточнение модели водородного атома позволило объяснить тонкую структуру спектральных линий.

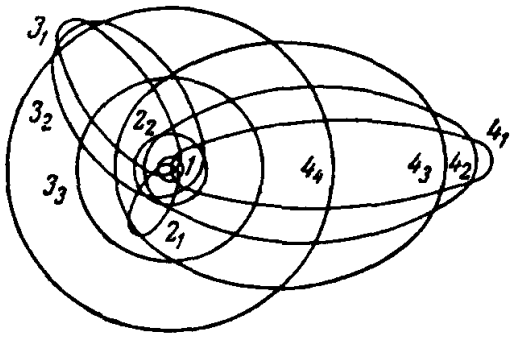


Рис. III-25. Схема возможных электронных орбит атома водорода по Зоммерфельду.

На рис. III-26 видно, что наинизшие подуровни отвечают наиболее вытянутым эллиптическим орбитам. Именно они и будут поэтому в первую очередь заполняться электронами при построении нового слоя в многоэлектронных атомах. Сами *электронные слои* (т. е. совокупности электронов с одинаковым значением главного квантового числа) в порядке удаления от ядра часто обозначаются буквами K, L, M, N, O, P, Q.

У тяжелых атомов линии видимого спектра обусловливаются перескоками лишь самых внешних электронов, тогда как при перескоках в более глубоких слоях получаются линии, отвечающие ультрафиолето-

вым или рентгеновским лучам. Энергия ионизации для этих атомов понимается как энергия, необходимая для удаления наименее прочно связанного электрона, каковым является один из занимающих самые внешние орбиты.[8]

Работу отрыва электрона от атома часто выражают путем указания его *ионизационного потенциала*. Под последним понимается то минимальное напряжение электрического поля в вольтах, при котором ускоряемый этим полем свободный электрон становится способным вызывать ионизацию данного атома (выбивая его внешний электрон). Например, ионизационный потенциал атома водорода равен 13,595 *в*.

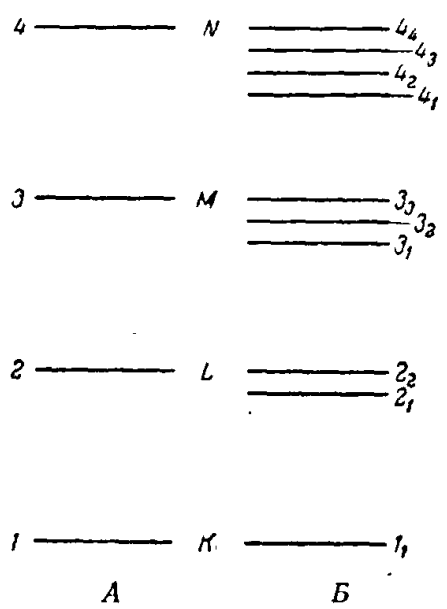


Рис. III-26. Схемы относительных энергетических уровней круговых и эллиптических орбит.

Ионизационному потенциалу численно равна *энергия ионизации*, измеряемая в электрон-вольтах (*эв*), а переход от них к тепловым единицам дается соотношением: *эв* = 23,06 *ккал/моль*. Переводной коэффициент представляет собой энергию моля (т. е. $6{,}02 \cdot 10^{23}$) электронов, приобретаемую ими при прохождении ускоряющего поля с напряжением в 1 *в*. Таким образом, работы ионизации атомов могут быть по желанию выражены и в тепловых единицах (*ккал/моль*), и в электрон-вольтах (*эв*).[9–11]

Рассмотренные выше представления не противоречат простейшим атомным моделям (рис. III-19), а лишь уточняют их. Действительно, распределение электронов по слоям сохраняется в моделях Бора — Зоммерфельда и соответствует приводившемуся в предыдущем параграфе. И те, и другие модели, конечно, не отображают структуру атомов во всей ее сложности. Несомненно, однако, что они все же дают правильное представление о некоторых основных чертах этой структуры. Именно так и надо их понимать. «Признание теории снимком, приблизительной копией с объективной реальности, — в этом и состоит материализм» (Ленин).[12–14]

Дополнения

1) Числовая связь между значениями длин волн, частот колебаний и энергией электромагнитного излучения для видимой части спектра (4000—7000 Å) и ближайших к ней областей наглядно показана на рис. III-27. В последней включены также наиболее употребительные в химии значения соответствующих энергий в *ккал* на грамм-атом (т. е. на $6{,}02 \cdot 10^{23}$ фотонов). Как легко установить по рис. III-27, энергия излучения на протяжении видимого спектра изменяется почти вдвое.

2) При рассмотрении вопросов, связанных со спектрами, часто пользуются не непосредственно длинами волн, а их обратными значениями — т. н. волновыми числами: $\omega = 1/\lambda$. Так как длины волн при этом выражают в сантиметрах, ω имеет размерность $см^{-1}$. Волновое число показывает, сколько волн данной длины укладывается на протяжении 1 *см*. Взаимосвязь между энергией излучения и его волновым числом хорошо передается простым соотношением: $Q = \omega/350$ *ккал/г-атом*. Подобное же соотношение $Q = 1/350\,\lambda$ (где λ выражено в *см*) может быть использовано для приближенного расчета энергии излучения по длинам волн. Следует отметить, что волновые числа нередко называют «частотами» и обозначают через ν. Это может повести

к недоразумениям, так как в действительности $\nu = \omega \cdot c$, где c — скорость света. Менее опасно в этом отношении также применяемое для волновых чисел обозначение $\bar{\nu}$. Для обозначения $см^{-1}$ иногда вводят термин «кайзер» (K), а для 1000 $см^{-1}$ — «килокайзер» ($кK$).

3) Условием равновесия в круговом движении является равенство сил центробежной и центростремительной. Для атома водорода первая из них определяется энергией движения электрона и радиусом окружности, по которой он вращается, вторая — электростатическим притяжением электрона к ядру. Если m — масса электрона

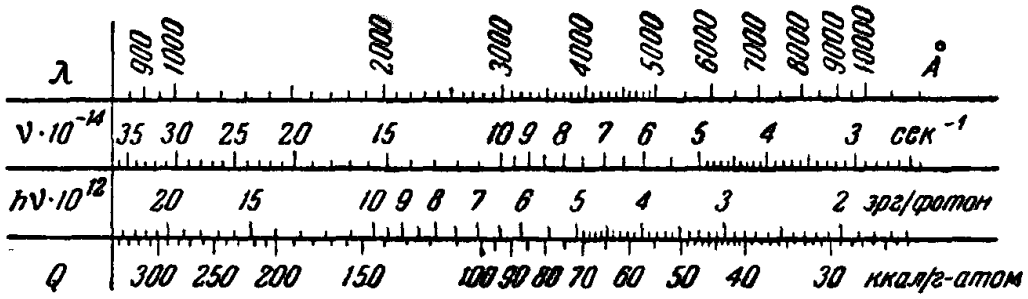


Рис. III·27. Длины волн и энергии излучения.

($9{,}11 \cdot 10^{-28}$ $г$), e — его заряд ($4{,}80 \cdot 10^{-10}$ абсолютных электростатических единиц), r — радиус орбиты и v — скорость электрона, то условие равновесия для атома водорода выражается соотношением

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \qquad \text{или} \qquad mv^2 = \frac{e^2}{r}$$

Имея это одно уравнение с двумя неизвестными (v и r), еще нельзя сказать о внутренней структуре атома водорода ничего определенного.

Бор вышел из затруднения, приняв на основе представлений квантовой теории, что момент количества движения (mvr) электрона может изменяться лишь скачками в соответствии с уравнением

$$mvr = \frac{h}{2\pi} \cdot n \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots)$$

Величину $\frac{h}{2\pi} = 1{,}054 \cdot 10^{-27}$ $эрг \cdot сек$ — постоянную Планка — часто обозначают значком $\hbar$.

Сочетание введенного таким образом второго уравнения с предыдущим позволяет получить для обоих неизвестных параметров движения электрона уже определенные общие решения:

$$r = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \cdot n^2 \qquad \text{и} \qquad v = \frac{2\pi e^2}{h} \cdot \frac{1}{n}$$

Подстановка в эти выражения известных значений констант (π, h, e, m) приводит к следующим простым расчетным формулам для радиусов «дозволенных» орбит и скоростей вращения электрона:

$$r\,(Å) = 0{,}53n^2 \qquad \text{и} \qquad v = \frac{2200}{n}\ км/сек$$

На орбите с $n = 1$ электрон совершает один оборот за время порядка 10^{-17} $сек$.

4) Радиус первой электронной орбиты атома водорода входит в т. н. *атомную систему единиц*: длины ($0{,}53 \cdot 10^{-8}$ $см$), массы ($9{,}1 \cdot 10^{-28}$ $г$), заряда ($4{,}8 \cdot 10^{-10}$ абс. эл. ед.), времени ($2{,}42 \cdot 10^{-17}$ $сек$), скорости ($2{,}2 \cdot 10^{8}$ $см/сек$), частоты ($4{,}1 \cdot 10^{16}$ $сек^{-1}$), энергии ($4{,}36 \cdot 10^{11}$ $эрг$, или 27,2 $эв$, или $2{,}2 \cdot 10^{5}$ $см^{-1}$, или 627,2 $ккал/моль$). При рассмотрении атомных объектов в такой (предложенной Хартри) системе единиц уравнения часто освобождаются от числовых множителей и приобретают более простой вид.

5) Потенциальная энергия двух численно равных разноименных зарядов e, находящихся на расстоянии r друг от друга, определяется выражением $-\frac{e^2}{r}$. С другой стороны, кинетическая энергия $\left(\frac{mv^2}{2}\right)$ электрона в атоме водорода равна $\frac{e^2}{2r}$ (ср. доп. 3). Так как общая энергия (E) слагается из кинетической и потенциальной, для атома водорода имеем

$$E = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r}$$

Величина светового кванта ($h\nu$), отвечающего перескоку электрона в атоме водорода с одной орбиты на другую, определяется разностью энергий его начального ($E_н$) и конечного ($E_к$) состояний:

$$h\nu = E_н - E_к = -\frac{e^2}{2r_н} + \frac{e^2}{2r_к} = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{r_к} - \frac{1}{r_н}\right)$$

Замена r его общим выражением (доп. 3) дает

$$h\nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2}\left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_н^2}\right) \qquad \text{или} \qquad \nu = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_н^2}\right)$$

Подстановка значений констант приводят уравнение для частот колебаний к следующему расчетному виду:

$$\nu = 3{,}30 \cdot 10^{15}\left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_н^2}\right)$$

Наконец, соотношение $\lambda\nu = c$ (ср. II § 2) позволяет перейти от частот к длинам волн. Если выражать их в ангстремах, то расчетная форма уравнения приобретает вид:

$$\lambda = 909 : \left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_н^2}\right)$$

Ниже в качестве примера сопоставлены вычисленные по последней формуле и экспериментально определенные длины волн основных линий серии Бальмера (в ангстремах):

Линия	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Теория:	6544	4848	4329	4091
Опыт:	6563	4861	4340	4102

Приведенное сопоставление показывает, что теория водородного атома даже в ее простейшей форме дает прекрасно согласующиеся с опытом результаты.

6) Сравнительно недавно инфракрасная часть водородного спектра была изучена более детально. Обнаружены две дополнительные линии первой серии и по одной во второй и третьей сериях. Впервые выявлена отвечающая перескоку электрона на орбиту с $n = 6$ четвертая инфракрасная серия, представленная линией с длиной волны 123 684 Å (т. е. уже более 0,01 *мм*). Энергия такого излучения составляет лишь 2,3 *ккал/г-атом*.

7) Приводившееся выше теоретическое выражение для $h\nu$ позволяет производить различные прикидочные расчеты, связанные с изменением э н е р г е т и ч е с к о г о с о с т о я н и я атома водорода. Вводя в уравнение множитель $1{,}44 \cdot 10^{13}$, служащий для перехода от эргов на один атом к *ккал* на грамм-атом, получаем

$$E = 1{,}44 \cdot 10^{13}\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}\left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_н^2}\right) = 314\left(\frac{1}{n_к^2} - \frac{1}{n_н^2}\right)$$

Пусть, например, требуется рассчитать э н е р г и и в о з б у ж д е н и я, отвечающие линиям серии Бальмера ($n_н = 2$). Подставляя в уравнение последовательно $n_к = 3, 4, 5, 6$, получим:

Линия	H_α	H_β	H_γ	H_δ
Энергия возбуждения, *ккал* . . .	44	59	66	70

Как видно уже из приведенного ряда цифр, по мере удаления электрона от ядра разница между энергиями последовательного возбуждения быстро уменьшается. Этим и обусловлено наблюдающееся в спектре водорода быстрое сближение отдельных линий при подходе к границе серии (ср. рис. III-21).

Сама подобная граница соответствует $n_к = \infty$, т. е. полному отрыву электрона от ядра или ионизации атома. В зависимости от $n_н$ соответствующие значения энергии будут, очевидно, различными. Наиболее важна из них энергия, отвечающая нормальному исходному состоянию атома ($n_н = 1$), которая обычно и указывается под названием энергии ионизации. Экспериментальное ее определение из границы ультрафиолетовой серии приводит к значению 313,6 *ккал*, почти не отличающемуся от вычисляемого по приведенной выше теоретической формуле (314 *ккал*). Величина эта, под названием ридберг (Ry), иногда принимается за единицу энергии. Она равна половине атомной единицы (доп. 4).

8) Для отрыва последнего электрона от атомного ядра с зарядом Z требуется затратить в Z^2 раз больше энергии, чем для ионизации атома водорода. По расчету на грамм-атом эта энергия равна 313,6 Z^2 *ккал*. Радиусы K-слоев в сложных атомах относятся друг к другу, как обратные значения зарядов ядер, т. е. с возрастанием атомного номера элемента последовательно уменьшаются. Однако даже у наиболее тяжелых атомов они все еще в сотни раз превышают собственные размеры атомных ядер.

9) Находящийся в электрическом поле электрон отталкивается от отрицательного полюса и притягивается к положительному. Если E — разность потенциалов ускоряющего поля (в *в*), то создаваемая им скорость электрона определяется соотношением $v = 600\sqrt{E}$ *км/сек*. Следовательно, меняя напряжение, можно сообщать электрону определенные скорости, а тем самым и определенные величины кинетической энергии. Полезно запомнить следующее энергетическое соотношение между электронвольтами и волновыми числами (доп. 2): 1 *эв* = 8066 $см^{-1}$.

10) Соотношение между числовыми значениями ионизационных потенциалов и энергий ионизации наглядно показано на рис. III-28. Приводимые в литературе значения ионизационных потенциалов, как правило, относятся к 0 °K. Приближенный пересчет соответствующих им энергий ионизации на 25 °C может быть осуществлен путем

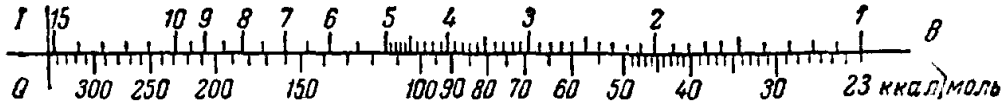


Рис. III-28. Ионизационные потенциалы и энергии ионизации.

добавления к приводимым значениям по 0,07 *эв* (или 1,5 *ккал/моль*) на каждый отрываемый электрон.

11) Ниже в качестве примера даются значения энергий ионизации (*эв*), отвечающих последовательному отрыву электронов из внешних электронных слоев атомов инертных газов. Главное квантовое число слоев указано при обозначении элемента.

	Отрываемый электрон							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He ($n=1$)	24,581	54,403						
Ne ($n=2$)	21,559	41,07	63,5	97,02	126,3	157,91	(206,6)	(237,9)
Ar ($n=3$)	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0	91,3	124,0	143,46
Kr ($n=4$)	13,996	24,56	36,9	(52,1)	(65,9)	(79,6)	(109,6)	(127,3)
Xe ($n=5$)	12,127	21,2	32,1	(45,46)	(56,9)	(68,3)	(96,0)	(110,4)
Rn ($n=6$)	10,746	(20,02)	(29,78)	(43,78)	(55,1)	(66,8)	(96,7)	(111,2)

Все цифры приводятся с тем числом знаков, которое отвечает предполагаемой точности их определения из спектров или расчетным путем. Такие расчеты были произведены почти для всех элементов. Результаты их, как менее надежные, здесь и далее даются в скобках.

Рассмотрение приведенных данных показывает, что по мере роста главного квантового числа электронного слоя, т. е. удаления его от ядра, отрыв однотипного (например, первого) электрона последовательно облегчается. Отрыв каждого последующего электрона из одного и того же слоя требует значительно большей затраты энергии, чем отрыв предыдущего. Особенно резкий скачок наблюдается при переходе от одного электронного слоя к другому. Например, энергия ионизации аргона, соответствующая отрыву девятого электрона (т. е. первого из слоя с $n = 2$), составляет 421 *эв*, что почти в три раза превышает значение для восьмого электрона (т. е. последнего из слоя с $n = 3$).

12) Начиная с середины 20-х годов текущего века в развитии учения о строении атомов наметился перелом, обусловленный влиянием новой физической концепции (т. е. позитивательной идеи), выдвинутой в 1924 г. де-Бройлем. Если еще из самой квантовой теории вытекало и путем изучения столкновений фотонов с электронами было экспериментально подтверждено, что каждая электромагнитная волна одновременно обладает свойствами частицы, то, по де-Бройлю, имеет место и обратное: *каждая движущаяся частица одновременно обладает свойствами волны.*

Количественную взаимозависимость между волновыми и корпускулярными (т. е. отвечающими частицам) свойствами материи дает *уравнение де-Бройля*:

$$\lambda = h/mv$$

где h — квант действия, m — масса частицы, v — ее скорость и λ — соответствующая длина волны. Пользуясь этим уравнением, можно подсчитать массу кванта лучистой энергии ($v = c = 3{,}00 \cdot 10^{10}$ *см/сек*), отвечающего любой длине волны. Вместе с тем можно вычислить длину волны, характерной для частицы с любой заданной массой и скоростью. Например, отвечающий линии H_α серии Бальмера ($\lambda = 6563$ Å $= 6{,}563 \cdot 10^{-5}$ *см*) фотон имеет массу $m = 3 \cdot 10^{-33}$ *г*, т. е. он примерно в 300 000 раз легче электрона. С другой стороны, обладающий скоростью, например, $6 \cdot 10^8$ *см/сек* электрон характеризуется волной с $\lambda = 1{,}21 \cdot 10^{-8}$ *см* = 1,21 Å, т. е. волной типа рентгеновских лучей.

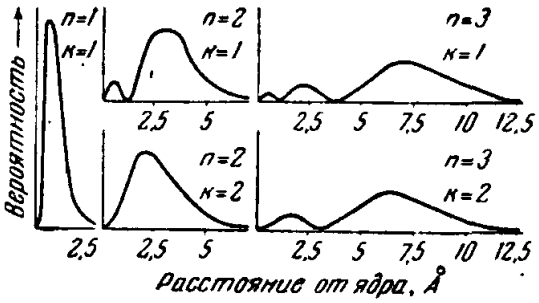


Рис. III-29. Распределение вероятностей нахождения электрона в атоме водорода.

Это следствие теории вскоре нашло прямое экспериментальное подтверждение: оказалось, что направленный на кристалл пучок электронов испытывает дифракцию подобно рентгеновским лучам. Немного позднее то же самое было установлено для атомов водорода и гелия. Так как дифракция является характерным свойством волн, приведенные результаты убедительно подтверждают правильность рассматриваемых представлений.

13) Развивавшаяся на базе этих представлений *волновая механика* подходит к вопросу о строении атомов с точки зрения характерного для нее принципа неопределенности (Гейзенберг, 1925 г.). Согласно последнему характер движения электрона принципиально не может быть точно фиксирован. Модельное представление об атоме с его определенными орбитами электронов должно быть поэтому заменено описанием, при котором оценивается лишь вероятность нахождения электрона в том или ином месте пространства. Сама оценка этой вероятности производится хотя и с учетом структурных данных, но чисто математическим путем, при помощи т. н. волнового уравнения (Шредингер, 1926 г.). Последнее имеет характер постулата, истинность которого (в отличие от теоремы) устанавливается не выводом или прямым доказательством, а соответствием вытекающих из него следствий данным опыта.

Рис. III-29 показывает распределение вероятностей нахождения электрона на том или ином расстоянии от ядра при различных квантовых состояниях атома водорода. Как видно из рисунка, при равенстве побочного и главного квантовых чисел ($\kappa = n$)

положения максимальных вероятностей приблизительно соответствуют радиусам круговых орбит теории Бора — Зоммерфельда. Для эллиптических орбит ($k < n$) на определенных расстояниях от ядра появляются уже не только максимумы, но и минимумы вероятности, т. е. в атоме образуются отдельные зоны с различной «плотностью электронного облака».

Подобный способ выражения вероятности нахождения электрона с помощью как бы «размазывания» его и оценки плотности получаемого таким образом «электронного облака» особенно удобен при волновомеханическом рассмотрении многоэлектронных атомов. Сплошная линия на рис. III-30 дает теоретически рассчитанное распределение электронной плотности для атома аргона. Как видно из рисунка, определенным электронным слоям (K, L, M) теории Бора — Зоммерфельда отвечают максимумы кривой. Однако значительная плотность электронного облака (т. е. вероятность нахождения электрона) существует и между слоями. Последние, таким образом, сколько-нибудь четко друг от друга не отграничиваются. Пунктиром показаны результаты проверки теоретического распределения путем расчета электронной плотности на основе экспериментальных данных по рассеиванию аргоном электронов. Как видно из рисунка, обе кривые практически совпадают.

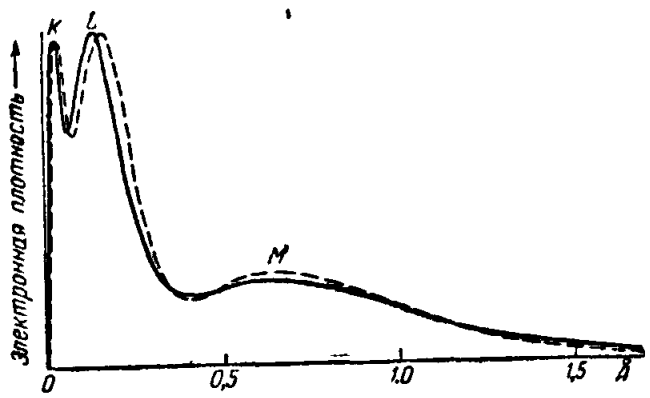


Рис. III-30. Распределение электронной плотности в атоме аргона.

Волновомеханический подход к атомным проблемам позволил разрешить ряд вопросов, остававшихся ранее неясными, а также получить некоторые количественные результаты со значительно большей точностью, чем удавалось раньше. Однако характерный для волновой механики отказ от наглядности сильно снижает познавательную ценность этого метода и таит в себе опасность скатиться к такому миропониманию, при котором «...„материя исчезает", остаются одни уравнения» (Ленин).

14) Необходимо подчеркнуть, что волновая механика отнюдь не исключает корпускулярную трактовку явлений. Более того, сами ее уравнения основаны на представлении об электроне, как о точечном заряде, а не зарядовом облаке. «К волновому и корпускулярному описанию следует относиться как к равноправным и дополняющим друг друга точкам зрения на один и тот же объективный процесс.» (Бори).

§ 5. Валентная связь. Вопрос о природе сил, которые вызывают образование химических соединений, возникал еще в начале XIX века. Однако тогда он не мог быть удовлетворительно разрешен.[1]

Благодаря развитию наших знаний о строении атомов мы теперь можем несколько ближе подойти к выяснению природы химического взаимодействия и лежащих в его основе причин. При этом нужно, конечно, иметь в виду, что «человеческое понятие причины и следствия всегда несколько упрощает объективную связь явлений природы» (Ленин).

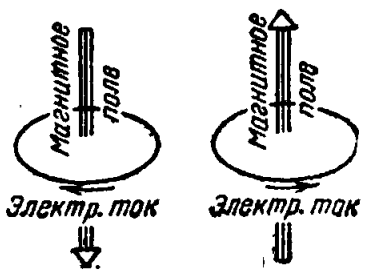


Рис. III-31. Правило буравчика.

Как известно, протекающий по замкнутому контуру (как ранее считалось, — от плюса к минусу) электрический ток создает магнитное поле, направленное в соответствии с «правилом буравчика» (рис. III-31). Аналогично (но с обратным направлением магнитного поля) ведет себя и вращающийся по орбите электрон. Вместе с тем имеет место и вращение его вокруг соб-

ственной оси — так называемый спин электрона. Поскольку электрон не является математической точкой, а обладает некоторыми (хотя и ничтожно малыми) размерами, его собственное вращение опять-таки связано с возникновением магнитного поля. Каждая имеющаяся в атоме электронная орбита является поэтому как бы очень маленьким магнитиком.

Но два отдельных магнита притягиваются разноименными полюсами, причем поля их замыкаются друг на друга. Для того чтобы снова разъединить их, необходимо затратить некоторую работу. В результате замыкания магнитных полей система становится, следовательно, более устойчивой.

То же самое должно иметь место и в случае электронных орбит. Например, для гелия получается схема взаимодействия магнитных полей, показанная на рис. III-32. У более сложных атомов подобным же образом должно быть попарно замкнуто подавляющее большинство их электронных орбит. Исходя из особой устойчивости атомных структур инертных газов, следует думать, что прочно спаренными являются в них все орбиты.

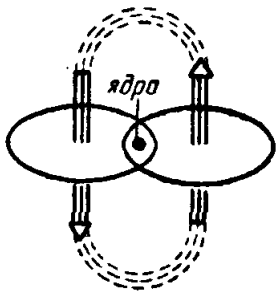


Рис. III-32. Схема замыкания магнитных полей в атоме гелия.

При достаточном сближении двух атомов, имеющих в своих структурах неспаренные («холостые») электроны, между магнитными полями последних начинает действовать взаимное притяжение. В результате оба атома еще более сближаются, и происходит замыкание полей с образованием электронных пар. В этом и заключается, по Льюису, сущность возникновения валентных связей между атомами.[2]

На построение осуществляющей валентную связь электронной пары идет по одному электрону от каждого из соединяющихся атомов. Поэтому валентность элемента в том или ином соединении определяется числом электронов его атома, участвующих в образовании таких электронных пар. Вместе с тем максимально возможная валентность элемента равняется общему числу имеющихся в его атоме непарных (или непрочно спаренных) электронов. Число это, как правило, совпадает с номером той группы периодической системы, в которой находится данный элемент.

Сам процесс образования, например, молекул NaF и F_2 может быть схематически представлен следующим образом:

Из схемы видно, что валентной связи (черточке) обычных структурных формул соответствует пара электронов.

Весьма важным является вопрос о расположении этой пары относительно ядер соединяющихся атомов. Здесь возможны два существенно различных случая: орбиты спарениых электронов могут либо практически полностью принадлежать одному из них, либо быть связанными с обоими ядрами.

Первый случай имеет место тогда, когда один из атомов притягивает осуществляющую валентную связь электронную пару гораздо сильнее другого. Очевидно, что в результате полного перетягивания электронной пары первый атом приобретает один электрои, а второй его теряет. Оба атома становятся поэтому электрически заряженными. Такие электрически заряженные частицы, образовавшиеся из атомов (или атомных групп) вследствие потери

или присоединения электронов, называются *ионами*. Так происходит, в частности, образование молекулы NaF, в которой натрий оказывается заряженным положительно, а фтор отрицательно.

Вследствие противоположности своих зарядов оба иона притягиваются друг к другу. Однако, сблизившись до известного предела, они останавливаются на таком расстоянии, при котором притяжение уравновешивается взаимным отталкиванием их электронных оболочек. Валентная связь, сопровождающаяся практически полным перетягиванием электронной пары одним из атомов и последующим стяжением образовавшихся ионов, называется *ионной* связью (иначе: электровалентной, гетерополярной). Соединение по типу ионной связи происходит в тех случаях, когда реагирующие атомы обладают резко противоположным химическим характером.

При более формальной трактовке ионной связи (по Косселю) ее можно рассматривать как результат простого перехода электрона от одного из атомов к другому (рис. III-33). Такой способ рассуждения благодаря своей простоте оказывается во многих случаях весьма удобным. Приводит он к тем же конечным результатам, что и рассмотренный выше.

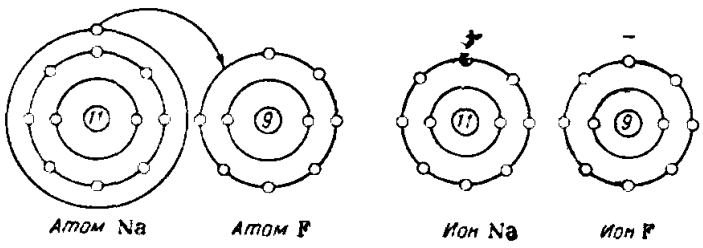


Рис. III-33. Схема образования молекулы NaF по Косселю.

С точки зрения Косселя, движущей причиной химического взаимодействия является «стремление» атомов к достижению наиболее устойчивых электронных конфигураций. Рассматривая изученные соединения различных элементов при их максимальных валентностях, он получил приводимую на рис. III-34 (в несколько переработанном виде) схему, которая показывает, что некоторые электронные структуры образуются предпочтительно перед другими. Таковыми являются прежде всего структуры инертных газов и затем имеющие во внешнем слое 18 электронов. К достижению ближайшей из них путем отдачи или присоединения электронов и «стремятся» атомы.[3]

Число отдаваемых электронов определяет *положительную* валентность соответствующего атома, число присоединяемых электронов — его *отрицательную* валентность. Из рассмотрения электронных схем рис. III-19 вытекает, что Na, Mg и Al должны легче переходить к структуре неона, а P, S и Cl — к более близкой им структуре аргона. Первые три элемента обычно характеризуют как металлы, вторые — как металлоиды. Обобщая этот результат, можно сказать, что *металлами* с электрохимической точки зрения называются элементы, имеющие в процессе реакций преимущественную тенденцию к отдаче электронов, *металлоидами* — к их присоединению.

Известно, однако, что многие элементы могут в зависимости от условий либо отдавать, либо присоединять электроны. Отсюда следует, что между металлами и металлоидами не существует резкой границы, само же деление подчеркивает только преимущественную тенденцию данного вида атомов и отнюдь не является абсолютным.[4]

Основное достоинство представлений Косселя заключается в простоте и наглядности, основной недостаток — в их ограниченной применимости. Действительно, все органические соединения и очень многие неорганические построены по неионному типу и поэтому не могут рассматриваться с ионной точки зрения без сильного расхождения резуль-

татов с данными опыта. Между тем идея Льюиса о первоначальном образовании электронной пары позволяет охватить принципиально единой трактовкой самые разнообразные случан валентной связи.

Очевидно, что при соединении друг с другом двух одинаковых атомов односторонее перетягивание осуществляющей валентную связь электронной пары происходить не будет. Она окажется, следовательно, в равной мере принадлежащей обоим атомам. Орбиты входящих в

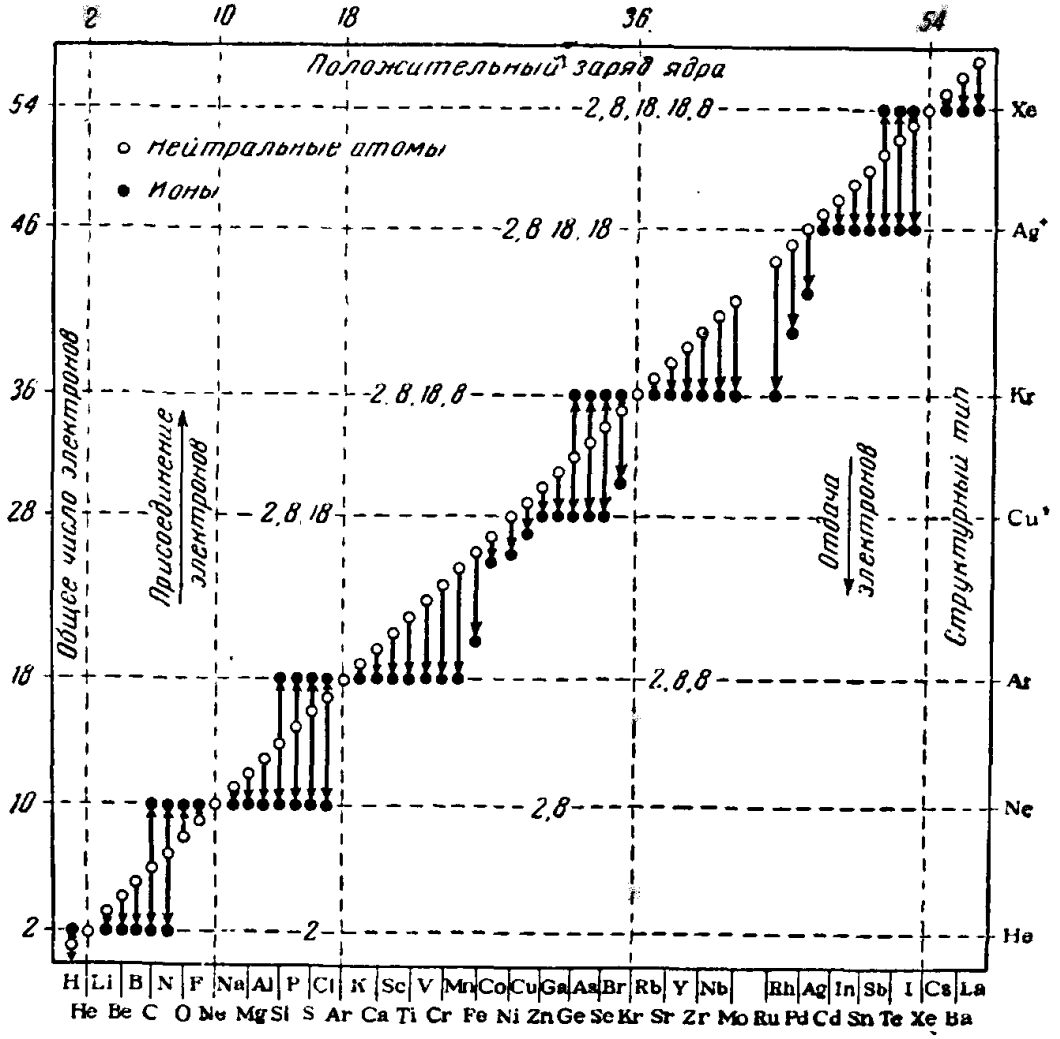


Рис. III-34. Наиболее устойчивые электронные конфигурации.

нее электронов будут при этом связаны с обоими ядрами. Валентная связь, осуществляемая парой общих электронов, в равной мере принадлежащих обоим соединяющимся атомам, называется *неполярной*. Подобным образом соединяются тождественные или очень близкие друг к другу по химическому характеру атомы.

Наконец, возможен такой случай, когда оба соединяющихся атома отличаются друг от друга по химическому характеру, но не столь резко противоположны, как фтор и натрий. Примером может служить соединение фтора с водородом, металлические свойства которого выражены несравненно слабее, чем у натрия. Ввиду этого осуществляющая валентную связь электронная пара далеко не так сильно оттянется к фтору (т. е. более металлоидному элементу), как при взаимодействии последнего с натрием. Данный случай будет, следовательно, промежуточным между двумя рассмотренными выше, как это видно из рис. III-35.

Третий основной тип валентной связи — *полярная* связь — характеризуется тем, что электронная пара более или менее односторонне оттянута одним из соединяющихся атомов, однако не настолько, чтобы образовались самостоятельные ионы. Орбиты ее электронов остаются при этом связанными с обоими ядрами. Учитывая последнее обстоятельство, полярную связь часто объединяют с неполярной под общим названием *ковалентной* (иначе: атомной, гомеополярной) связи.[5–8]

Важнейшими характеристиками валентной связи являются ее *энергия* и ее *полярность*. Обе они до известной степени зависят от длины связи (d), т. е. расстояния между ядрами образующих ее атомов.

Под энергией связи понимается работа, которую необходимо затратить для разрыва этой связи. Энергия связи характеризует, таким образом, ее прочность. Обычно эту энергию относят к грамм-молекуле (т. е. к $6{,}02 \cdot 10^{23}$ связям) и выражают в килокалориях. Для отдельных связей она может быть очень различной. Например, энергия связи H—H равна 104 *ккал/моль*, а энергия связи F—F равна 38 *ккал/моль*. Отсюда следует, что связь между атомами в молекуле водорода гораздо прочнее, чем в молекуле фтора.[9–12]

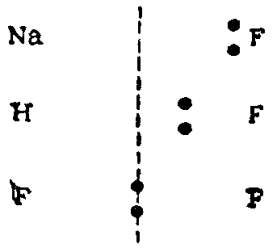


Рис. III-35. Схема различных типов валентной связи.

Полярность характеризует электрическую симметрию валентной связи. Как видно из рис. III-35, ионная и неполярная связи являются по существу крайними случаями полярной. Если полярность (p) строго неполярной связи принять за нуль, а чисто ионной (с одиозарядными ионами) — за единицу, то для любого промежуточного случая принципиально возможна однозначная оценка полярности связи простой десятичной дробью. Например, $p_{HF} = 0{,}39$, т. е. связь H—F стоит несколько ближе к неполярному типу, чем к ионному. Подобная количественная характеристика полярности связи может быть пока намечена лишь для немногих простейших молекул.[13]

Дополнения

1) Первой попыткой объяснить природу сил химического взаимодействия была теория Бертолле, отождествлявшего их с силами тяготения. Очевидно, что с этой точки зрения атомы должны притягиваться друг к другу тем сильнее, чем больше их массы. Тем самым принципиально отвергалась специфичность взаимодействия между различными элементами.

Отрицанием этой неспецифичности явилась электрохимическая теория, разработанная Берцелиусом. Согласно последней каждый атом имеет два противоположно заряженных полюса — положительный и отрицательный. В одних случаях (у металлов) преобладает первый, в других (у металлоидов) — второй. Таким образом, электрохимическая теория делила все элементы на два резко разграниченных класса, причем считалось, что соединяться друг с другом могли лишь атомы противоположной электрической природы.

Электрохимическая теория была в свою очередь отвергнута, когда определенно выяснилось, что элементы одного и того же класса также могут соединяться друг с другом. Отрицание ее было настолько резким, что на протяжении ряда лет наука вообще не ставила вопроса о природе химического взаимодействия, ограничиваясь формальной трактовкой данных опыта. Развившаяся на основе такого подхода теория валентности принципиально допускала возможность возникновения связи между любыми атомами, но учитывала, что фактически одни элементы друг с другом соединяются, а другие нет. Тем самым она признавала специфичность химического взаимо-

действия, не придавая, однако, последней того абсолютного характера, который приписывался ей электрохимической теорией.

Попытки вновь поставить вопрос о природе химического взаимодействия и решить его на основе электронных представлений возникли лишь в текущем столетии. Сюда особенно относятся те два направления теории валентности, основные положения которых были сформулированы в 1916 г. Косселем и Льюисом.

2) Как было установлено расчетом, само по себе замыкание магнитных полей дает лишь очень небольшую часть той общей энергии, которая отвечает образованию валентной связи между атомами и обусловливает прочность этой связи. Основное значение имеют электрические силы, возникновение которых может быть наглядно истолковано с помощью рассматриваемой ниже модели.

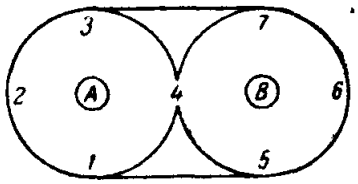


Рис. III-36. Схема модельной трактовки валентных сил.

Возьмем в качестве простейшего примера два атома водорода и обозначим их ядра через A и B, а электроны соответственно через a и b. Так как оба электрона совершенно тождественны друг другу, тождественны также их комбинации со «своим» и «чужим» ядром: $Aa + Bb \equiv Ab + Ba$.

В молекуле водорода должно иметь место согласованное движение электронов, которое можно представить себе происходящим двумя способами (рис. III-36). Пусть электроны a и b первоначально находятся в положениях соответственно 3 и 5. Тогда обе возможные системы их согласованного движения описываются следующими порядками изменения положений:

$$\text{I}\ \begin{cases} a\text{: } 3, 7, 6, 5, 1, 2, 3 \\ b\text{: } 5, 1, 2, 3, 7, 6, 5 \end{cases} \qquad \text{II}\ \begin{cases} a\text{: } 3, 4, 5, 6, 7, 4, 1, 2, 3 \\ b\text{: } 5, 6, 7, 4, 1, 2, 3, 4, 5 \end{cases}$$

Выбор той или иной системы определяется взаимной ориентацией электронных спинов. Если последние ориентированы одинаково (т. н. параллельные спины), то между электронами действуют магнитные силы отталкивания, что благоприятствует возникновению системы I (движение по эллипсу) с характерным для нее взаимным отталкиванием атомов при всех сочетаниях положений электронов (особенно — 2 и 6). Напротив, если спины ориентированы противоположно друг другу (т. н. антипараллельные спины), то между электронами действуют магнитные силы стяжения, что благоприятствует возникновению системы II (движение по восьмерке), характеризующейся почти не меняющимся расстоянием между обоими электронами и наличием ряда сочетаний их положений (2 и 4, 4 и 6, 1 и 3, 5 и 7), при которых между атомами действуют силы притяжения. Так как смена положений электронов происходит крайне быстро — примерно 10^{16} раз за секунду, — и отталкивание (в системе I), и притяжение (в системе II) остаются практически постоянными.

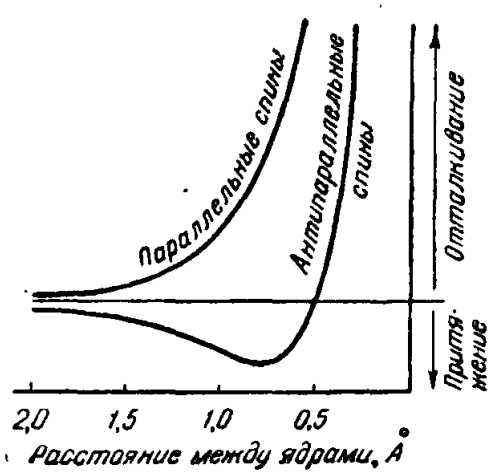


Рис. III-37. Энергия взаимодействия при сближении двух атомов водорода.

Количественный расчет для водорода (Гейтлер и Лондон, 1927 г.) дал результаты, показанные на рис. III-37. Как видно из последнего, при параллельных спинах электронов между обоими атомами имеет место только отталкивание, тогда как при антипараллельных спинах последовательное сближение атомов ведет сперва к нарастанию притяжения, которое переходит в отталкивание лишь на очень малых расстояниях. Максимальное взаимное притяжение отвечает минимуму энергии системы и соответствует нормальному расстоянию между ядрами в молекуле H_2 (0,74 Å). Характерное для этой молекулы распределение электронной плотности показано на рис. III-38 (цифрами *1*—*6* у кривых равной электронной плотности отмечено ее нарастание).

Таким образом, валентные силы имеют не магнитную, а электрическую природу. Однако необходимым условием проявления этих сил является наличие антипараллельных спинов обоих электронов, ведущее к замыканию их магнитных полей друг на друга. Наглядной аналогией может служить работа автомобильного мотора: создаваемая им тяга достигается за счет сгорания бензина, но оно возможно лишь при наличии системы зажигания. Следовательно, основная идея Льюиса о роли образования электронных пар в возникновении валентных связей между атомами полностью сохраняет свое значение.

3) Наряду с характерным для большинства инертных газов внешним электронным октетом (восьмеркой) и 18-электронной оболочкой устойчивой оказывается во многих случаях внешняя электронная двойка. Например, кроме SO_3, в котором от серы оттянуты кислородом все шесть электронов внешнего слоя, существует и другой устойчивый ее окисел — SO_2, где оттянуты лишь четыре. Подобным же образом построенные соединения известны и для многих других элементов.

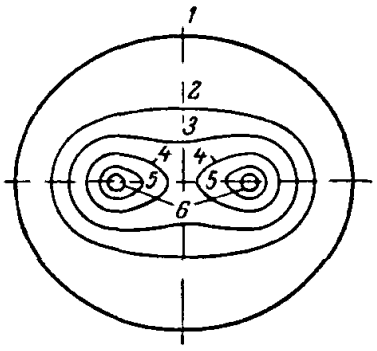


Рис. III-38. Распределение электронной плотности в молекуле H_2.

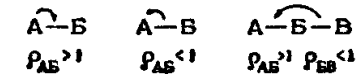
4) С электрохимической точки зрения правильнее было бы делить химические элементы не на металлоиды и металлы, а на *электрофилы* (имеющие тенденцию присоединять электроны в процессе реакций) и *электродоты* (имеющие в процессе реакций тенденцию терять электроны). Не говоря уже о большей четкости самих этих терминов, они позволяют провести более правильную по существу классификацию. Действительно, помимо металлов типичными электродотами являются такие металлоиды, как кремний и бор, а в большей или меньшей степени электродотность (т. е. тенденция к проявлению положительной валентности) присуща и почти всем остальным металлоидам. Примером может служить хотя бы фосфор, для которого кислородные соединения гораздо характернее водородных. Напротив, преимущественная электрофильность (т. е. тенденция к проявлению отрицательной валентности) характерна в действительности только для сравнительно немногих наиболее типичных металлоидов.

5) Необходимо подчеркнуть, что представление о полном перетягивании связующего электронного облака одним из атомов при образовании ионной связи является упрощением действительности. На самом деле такое перетягивание может быть не более чем почти полным. Близкое к этому положение имеет место в кристаллах наиболее типичных солей, тогда как у отдельных их молекул (в парах) связи уже существенно отличаются от чисто ионных. Таким образом, какой-либо границы между полярной и ионной связями не существует.

6) Из изложенного следует, что в общем случае валентная связь является *полярной*, т. е. промежуточной между неполярной и ионной. Между тем часто встречается грубое деление всех валентных связей на два крайних типа — атомные (ковалентные) и ионные, — причем тем и другим даются совершенно различные характеристики. Не говоря уже о произвольности самого отнесения характера связи к тому или иному типу в явно промежуточных случаях (например, HF), такой примитивный подход стушевывает индивидуальные особенности отдельных валентных связей и тем самым препятствует более глубокому познанию свойств веществ.

7) Признание полярного в общем случае характера валентных связей приводит к важному следствию: описание химической молекулы вещества (I § 6 доп. 3) схематической структурной формулой должно производиться с обозначением любых валентных связей (а не только ковалентных, как это иногда принимается). Например, если можно написать структурную формулу молекулы азотной кислоты, то можно написать и структурную формулу молекулы азотнокислого натрия: хотя связь Na—O гораздо более полярна, чем связь H—O, но принципиально они не отличаются друг от друга (ср. XIII § 1 доп. 104).

8) С позиций волиовой механики (§ 4 доп. 13) валеитиая связь осуществляется электронным облаком, характер распределення плотностн которого между атомами и определяет прнроду связн. Общая плотность валентного электронного облака не обязательно должна точно соответствовать двум, четырем нли шестн электронам, т. е. действительный порядок (p) ковалентной связи может более или менее отклоняться от ее целочнсленной кратностн (1, 2 или 3). Это имеет место тогда, когда общая плотиость валеитного электронного облака лнбо увеличнвается (за счет облака свободиых электронов одного из атомов нли облака соседней валентной связн), либо умеиьщается (в результате «присвоения» частн валентного электронного облака одним из атомов илн соседней валентной связью). Подобные смещення электронных облаков в молекулах часто обозиачают изогнутымн стрелками. Изложенное может быть нллюстрировано следующнмн схемамн:



Так как отклонения порядков связей от нх целочнсленных кратностей обычно невелнкн, в подавляющем большинстве случаев классическне структурные формулы молекул дают лучшее прнближение к действительности, чем какне-лнбо нные.

9) Пронсходящнй прн хнмнческих реакцнях разрыв валентной связн ионного типа, как правнло, осуществляется гетеролнтнчески (т. е. с образованием противоположно заряженных ионов), а разрыв связн неполярной — гомолнтически (т. е. с образоваиием иейтральных радикалов). Тип разрыва полярной связн снльно завнснт от общего характера процесса, в котором участвует даниая связь. Понятне энергин связи относят обычно к гомолитическому ее разрыву.

10) Строго говоря, энергия связн равна работе такого ее разрыва, прн котором состоянне (квантовая характернстнка, пространственное строение, распределение электронной плотности) образующихся раднкалов не изменяется по сравнению с исходным. На самом деле подобные нзменения в большей нлн меньшей степенн происходят всегда, но установнть нх энергетнческне эффекты, как правнло, нет возможностн. Обычно энергнн связн просто прнравнивают к рассчитываемым из экспериментальиых данных теплотам нх гомолнтнческого разрыва.

11) Для однотипных валентных связей энергнн, в общем, обратно пропорцнональны длинам. Однако соотношение это нмеет лншь прнблнженный характер и довольно часто нарушается.

При повышении кратиостн связей энергии их быстро возрастают, как то видно, например, нз обычно прнводимых усредненных данных:

Связь	C—C	C=C	C≡C	C—N	C=N	C≡N	N—N	N=N	N≡N
Энергия, *ккал/моль*	83	146	200	73	147	213	48	104	226

Если для связей C с N энергнн прнблнзительно пропорцнональны кратности, то в двух другнх случаях эта пропорцнональность уже не соблюдается. По энергиям связей имеются спецнальная монографня * и обзорная статья. **

12) Еслн та илн иная молекула содержит несколько тождественных связей, то энергии их сами по себе одннаковы. Например, разложенне молекул воды по суммарной схеме $HOH = H + O + H$ требует затраты 221 *ккал/моль*, что соответствует средней энергин связн H—O, равной 110,5 *ккал/моль*. Однако при последовательном разложенин по схемам $HOH = H + OH$ и $OH = O + H$ затраты энергнн уже разлнчны: отрыв первого атома водорода требует 119 *ккал/моль*, а второго — 102 *ккал/моль*.

Следует учнтывать, что в лнтературе обычно даются именно средние энергин валентных связей, от которых действнтельные работы нх разрыва прн рассматрнваемых процессах могут более нли менее существенно отлнчаться. Например, прн средней

* Коттрелл Т. Прочность химических связей. Пер. с англ., под ред. А. А. Баландина. М., Издатинлит, 1956, 281 с.

** Кондратьев В. Н., Успехи химии, 1957, № 8, 861,

энергии связей C—H в метане 99 *ккал/моль* работы их последовательного разрыва составляют (*ккал/моль*):

H_3C-H	$H_2\dot{C}-H$	$H\ddot{C}-H$	$\cdot\ddot{C}-H$
103	85	127	81

Как видно из этих данных, наличие у атома C изолированного (неспаренного) электрона сильно снижает прочность связи C—H.

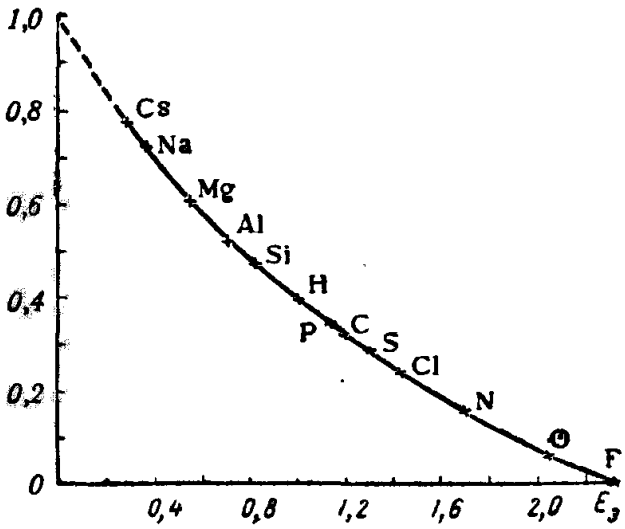


Рис. III-39. Расчетная полярность связей Э — F в молекулах фторидов.

13) Приближенная теоретическая оценка полярности валентной связи A—B основывается на значениях *электросродства* («электроотрицательности») атомов A и B. Электросродство может быть определено как энергия притяжения данным атомом валентного электронного облака.

Значение электросродства (E) зависит от валентного состояния атома и поэтому для того или иного элемента, вообще говоря, переменно (XV § 1 доп. 33). Если пока ограничиться рассмотрением простейшего случая, то при переходе элемента A (*или* B) от первой к седьмой группе периодической системы наиболее типичным для его атома будет следующий ряд структур:

Действительные для этих структур относительные значения электросродства некоторых элементов даются ниже (электросродство водорода принято за единицу):

Cs	Na	Mg	Al	Si	H	P	C	S	Cl	N	O	F
0,29	0,38	0,56	0,70	0,83	1,00	1,14	1,19	1,30	1,43	1,71	2,04	2,32

Исходя из значений электросродства (E_A и E_B), полярность валентной связи вычисляется по следующему *уравнению полярности:*

$$p_{AB} = \rho\frac{E_B - E_A}{E_B + E_A} \quad \text{или} \quad p_{BA} = \rho\frac{E_A - E_B}{E_A + E_B}$$

где ρ — порядок связи. Положительный знак полярности показывает, что осуществляющие связь электроны смещены от первого из обозначенных при p атомов ко второму, отрицательный — обратно (т. е. $p_{AB} = -p_{BA}$). Например, принимая $\rho = 1$, для HF получаем

$$p_{HF} = \frac{2{,}32 - 1{,}00}{2{,}32 + 1{,}00} = 0{,}40$$

Сопоставление этой величины с приводившейся в основном тексте (0,39) показывает, что расчет дает приемлемые результаты. Общий характер изменения полярности связей различных элементов с фтором виден из рис. III-39.

§ 6. Типы простейших молекул. В результате соединения двух атомов по разным типам связи образуются соответствующие двухатомные молекулы, схематически показанные на рис. III-40. Так как ионный и неполярный типы по сути дела являются крайними случаями полярного, при дальнейших рассуждениях целесообразно исходить именно из последнего.

Полярная молекула, например HF, характеризуется неравномерностью распределения электрических зарядов. В результате оттягивания связующей электронной пары фтором содержащая его часть молекулы оказывается имеющей некоторый избыток отрицательного заряда, а часть, где находится водород, — положительного.

К этому же представлению можно подойти и с более общей точки зрения. Любая молекула, будучи в целом электронейтральной, содержит частицы, заряженные положительно (атомные ядра) и отрицательно (электроны). Для всех частиц каждого типа можно найти такую точку, которая будет являться как бы их электрическим «центром тяжести». Положение его зависит, очевидно, и от размещения самих частиц, и от величины их зарядов. Если электрические центры тяжести положительных и отрицательных частиц совпадают, то молекула в целом характеризуется равномерностью распределения электричества, т. е. является *неполярной*. Если электрические центры тяжести не совпадают, то получается *полярная* молекула. Наконец, в случае очень резкого расхождения центров тяжести молекула окажется построенной по *ионному* типу.

Рис. III-40. Различные типы молекул.

Степень неравномерности распределения электричества в молекуле определяет ее *полярность*. Последнюю можно количественно характеризовать, введя представление о так называемом *диполе*, под которым понимается система из двух одинаковых по величине разноименных электрических зарядов, расположенных на известном расстоянии друг от друга. Если величину каждого заряда принять во всех случаях равной элементарному количеству электричества (заряду электрона), то расстояние между ними, т. е. длина диполя, и будет наглядно характеризовать полярность молекулы. Так, из схематически изображенных на рис. III-41 молекул более полярна молекула *Б*. Числовые значения определяемых подобным образом длин молекулярных диполей обычно равняются долям ангстрема.[1,2]

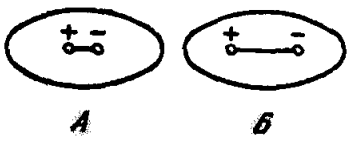


Рис. III-41. Молекулы различной полярности.

Полярность двухатомной молекулы может быть грубо оценена, исходя из температуры плавления или кипения рассматриваемого соединения: у вещества с молекулами ионного типа обе температуры имеют очень высокие значения, а с молекулами неполярными или полярными — сравнительно низкие. Так, рассмотренным выше веществам соответствуют следующие константы:

	NaF	HF	FF
Температура плавления, °С	995	—83	—220
Температура кипения, °С	1702	+20	—188

В более сложных случаях необходимо различать общий характер молекулы и характер отдельных связей. Решающее значение для первого имеет наличие или отсутствие ионов. Если они есть, рассматриваемое вещество в отношении плавкости и летучести ведет себя аналогично построенным из простейших ионных молекул, если их нет — подобно состоящим из простейших полярных или неполярных. Например, в SO_3 ионных связей нет, и точка его плавления лежит при +17 °С. Напротив, в Na_2SO_4 связи натрия с кислородом ионные, и соль эта

плавится лишь при 884 °С. Характер отдельных связей сложного соединения может быть грубо намечен (аналогично двухатомной молекуле), если известны свойства входящих в его состав элементов и порядок сочетания их атомов друг с другом.[3, 4]

Хотя структурная формула молекулы (I § 6) и показывает порядок сочетания атомов друг с другом, однако она ничего не говорит об их взаимном расположении в пространстве. Между тем знание такого расположения для химии весьма важно.

В настоящее время имеется ряд методов, позволяющих устанавливать *пространственное строение* молекул и тем самым получать гораздо более полное и точное их описание. На рис. III-42 приведены структуры некоторых молекул типов AB и AB_2, причем ядерные расстояния (d) даны в ангстремах. Для треугольных молекул указаны также значения углов (α).[5–12]

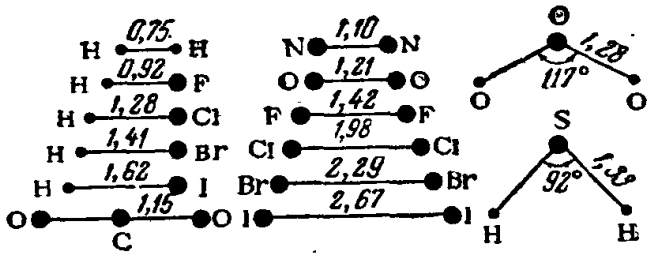


Рис. III-42. Расположение атомных ядер в некоторых простейших молекулах.

Характеризующие пространственную структуру молекул расстояния d между атомными ядрами можно приближенно рассматривать как сумму радиусов соответствующих атомов. Эти так называемые ковалентные радиусы, т. е. радиусы атомов в молекулах, построенных по типу ковалентной связи, для ряда элементов приводятся ниже (в ангстремах):

F	Cl	Br	I	O	S	Se	Te	N	P	As	C	Si	Ge
0,71	0,99	1,14	1,33	0,73	1,04	1,16	1,35	0,74	1,11	1,22	0,77	1,17	1,21

Значение ковалентного радиуса водорода менее постоянно, чем у других элементов, но в большинстве случаев близко к 0,30. Простое суммирование двух ковалентных радиусов позволяет найти приблизительное значение d в той или иной молекуле. Например, для HCl получаем $d = 0{,}30 + 0{,}99 = 1{,}29$ Å, тогда как прямое экспериментальное определение дает $d = 1{,}28$ Å.[13]

Дополнения

1) При характеристике полярности молекул обычно пользуются не длиной (l), а непосредственно определяемым на опыте моментом (μ) диполя. Единицу дипольных моментов — 10^{-18} *эл.-ст. ед.* $\times$ *см* — иногда обозначают буквой D, иногда просто опускают и приводят лишь само числовое значение μ. Например, для HF вместо $\mu = 1{,}74 \cdot 10^{-18}$ или $\mu = 1{,}74\,D$ может быть дано просто $\mu = 1{,}74$. Такое упрощенное обозначение дипольных моментов и принято в дальнейшем. По их числовым значениям имеется специализированный справочник. *

Условно считая заряды концов диполя равными по абсолютной величине заряду электрона, можно от μ перейти к более наглядной величине — l. Например, для молекулы фтористого водорода $l = (1{,}74 \cdot 10^{-18}) : (4{,}80 \cdot 10^{-10}) = 0{,}36 \cdot 10^{-8}$ *см* = 0,36 Å.

2) Зная из опыта длину диполя (l) двухатомной молекулы и расстояние (d) между ядрами образующих ее атомов, можно путем деления первой величины на вторую получить количественную оценку *полярности* валентной связи, характерной для данной молекулы. Например, для HF имеем $l = 0{,}36$ Å и $d = 0{,}92$ Å. Отсюда и получается та величина 0,39, которая приводилась в предыдущем параграфе.

* Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. Изд. 3-е. М., «Высшая школа», 1971. 414 с.

Следует отметить, что такая оценка полярности связи не является бесспорной, так как дипольный момент даже простейшей молекулы AB, вообще говоря, может зависеть не только от распределения между A и B электронного облака валентной связи A—B, но и от других особенностей рассматриваемой связи и молекулы в целом (по вопросу об относительном значении подобных осложняющих моментов пока нет единой точки зрения, ясно лишь, что на величину дипольного момента могут иногда существенно влиять свободные электронные пары атомов A и B). Отношение l/d определяет по сути дела лишь к а ж у щ у ю с я полярность связи A—B, от которой истинная полярность может более или менее отличаться. Однако отношением этим приходится пользоваться (тем самым условно принимая кажущуюся полярность за истинную), поскольку общепринятого метода установления истинных полярностей связей пока не существует. «Лучше держаться такой гипотезы, которая может оказаться со временем неверной, чем никакой» (М е н д е л е е в).

3) Характер валентных связей в м н о г о а т о м н о й молекуле обычно не может быть намечен на основании ее экспериментально определенной полярности (значения μ). Например, молекулы типа AB_4 неполярны, но этим вовсе не устанавливается неполярность в них связей A—B. Действительная причина общей неполярности подобных молекул связана с особенностями их пространственной структуры (при которой полярности каждых трех связей точно компенсируются полярностью четвертой). Вместе с тем диполь многоатомной молекулы часто бывает расположен не около ее геометрического центра, а вблизи одного из концов.

4) Детальная характеристика внутримолекулярного распределения электричества требует установления степени электронной насыщенности каждого из образующих данную молекулу атомов, которая может быть выражена при помощи его формального *эффективного заряда* (δ). Последний численно определяется (в e-единицах) как а л г е б р а и ч е с к а я с у м м а п о л я р н о с т е й с в я з е й, соединяющих данный атом со всеми другими.

Для молекул типа AB_n (ср. § 5 доп. 13) имеем: $\delta_B = p_{BA}$ и $\delta_A = n \cdot p_{AB}$. Например, в молекуле воды $p_{HO} = 0{,}34$, откуда $\delta_H = +0{,}34$ и $\delta_O = -0{,}68$. Расчет из данных опыта (пространственной структуры и дипольного момента в парах) приводит к почти совпадающим значениям $\delta_H = +0{,}33$ и $\delta_O = -0{,}66$.

5) Типы пространственных структур простейших молекул AB_n показаны на рис. III-43. Так как двухатомная молекула AB может быть только линейной, для ее описания достаточно знать расстояние (d) между ядрами обоих атомов. Расстояние это составляет обычно 1—3 Å.

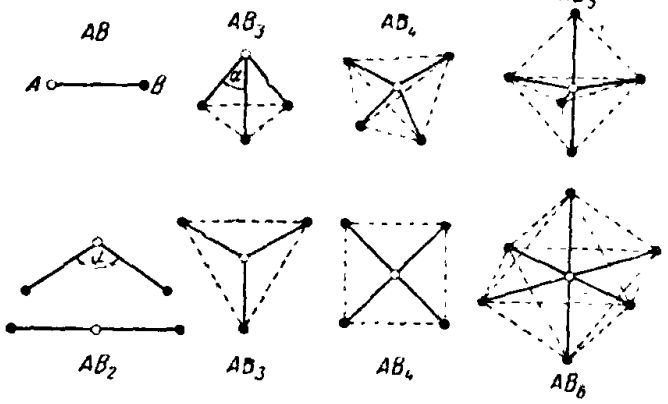


Рис. III-43 Типы пространственных структур молекул AB_n.

Трехатомные молекулы AB_2 чаще всего имеют форму равнобедренного т р е у г о л ь н и к а с атомом A в вершине. Для их описания надо уже знать не только расстояние d, но и угол при вершине треугольника (α). Реже встречается л и н е й н а я форма молекул AB_2, которую можно считать частным случаем треугольной (при $\alpha = 180°$).

Для молекул AB_3 наиболее типична форма т р е у г о л ь н о й п и р а м и д ы с атомом A в вершине. Кроме расстояния d, для описания структуры нужно знать угол α при вершине или высоту пирамиды (h). Менее характерна для молекул AB_3 форма п л о с к о г о т р е у г о л ь н и к а с атомом A в центре, которую можно рассматривать как частный случай обычной пирамидальной структуры (при $\alpha = 120°$ и $h = 0$).

Структура молекул AB_4 отвечает в подавляющем большинстве случаев форме правильного тетраэдра с атомом A в центре. Так как углы в правильном тетраэдре постоянны и равны друг другу ($\angle$ BAB = 109,5°), для описания структуры достаточно знать расстояние d. Форма квадратной пирамиды с атомом A в вершине для атомных сочетаний типа AB_4 мало характерна. Чаще встречается ее предельный случай — плоский квадрат с атомом A в центре ($h = 0$). Подобно правильному тетраэдру, эта структура может быть описана одним значением d, так как углы здесь также равны друг другу и постоянны ($\angle$ BAB = 90°).

Сравнительно редко встречающиеся атомные сочетания типа AB_5 имеют обычно структуру тригональной бипирамиды с атомом A в центре. Эту пространственную фигуру легко представить себе, если мысленно сложить основаниями две правильные треугольные пирамиды.

В противоположность предыдущему случаю атомные сочетания типа AB_6 встречаются очень часто. Для них характерна форма правильного октаэдра с атомом A в центре. Так как углы в правильном октаэдре равны друг другу и постоянны ($\angle$ BAB = 90°), для характеристики пространственного строения достаточно знать расстояние d.

6) Если связанные с центральным атомом (A) другие атомы не одинаковы, то описанные выше простые структуры претерпевают большее или меньшее искажение, в связи с чем описание их усложняется. Так, для случая трехатомной молекулы ABC надо знать уже не одно, а два расстояния [d(AB) и d(AC)], для четырехатомной ABCD — три расстояния и три угла и т. д.

7) В области термической устойчивости данного вещества зависимость строения его молекулы от температуры очень мала. Так, при 25 и 230 °C молекула PCl_3 характеризуется соответственно следующими параметрами: d(PCl) = 2,039 ± 0,0014 и 2,045 ± 0,0016 Å, $\angle$ClPCl = 100,27 ± 0,09° и 100,40 ± 0,16°.

8) Показанные на рис. III-42 структуры молекул получены из спектральных данных. Как и атомные (§ 4), *молекулярные спектры* имеют квантованный характер. Возникновение их может быть обусловлено электронными переходами, т. е. изменениями состояния тех или иных электронов молекулы. Такие изменения связаны

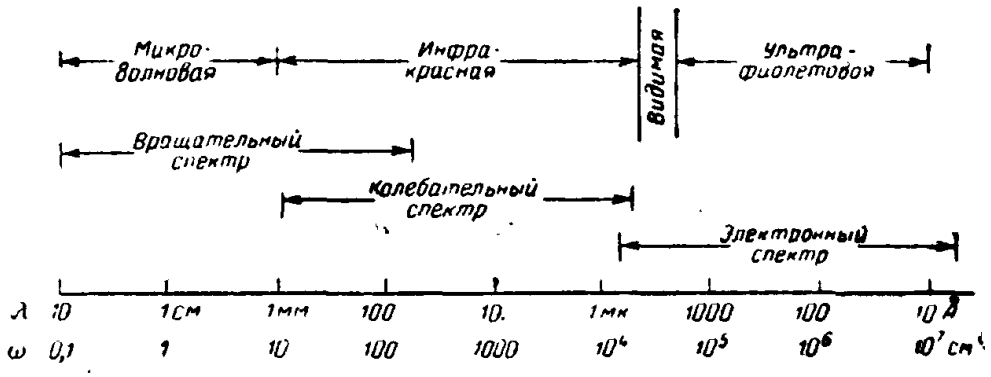


Рис. III-44. Области электромагнитного спектра.

с энергиями порядка сотен или десятков *ккал/моль* и поэтому отражаются в ультрафиолетовой или видимой части спектра. В инфракрасной его части находят отражение колебательные движения атомов, энергия которых обычно имеет порядок единиц *ккал/моль*, и вращательные движения молекул, энергии которых исчисляются малыми долями *ккал/моль*. Отдельные области электромагнитного спектра схематически показаны на рис. III-44, по абсциссе которого отложены длины волн и соответствующие им волновые числа. По инфракрасным спектрам неорганических соединений имеется монография. *

* Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, Пер. с англ., под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1966. 411 с.

Так как все три перечисленных выше эффекта налагаются друг на друга, молекулярные спектры, в отличие от атомных, состоят не из отдельных линий, а из ряда полос («полосатые спектры»). Область электромагнитных волн, в которой расположена данная система полос, определяется характером электронного перехода, распределение отдельных полос внутри системы — изменениями колебательной энергии, а тонкая линейчатая структура полос — изменениями вращательной энергии.

Пользуясь соотношением $E = h\nu$, по соответствующей данной длине волны (λ), частоте колебаний (ν) можно легко рассчитать энергию процесса, отвечающего возникновению каждой линии спектра. Однако установление природы этого процесса («отнесение частот») из-за сложности молекулярных спектров представляет большие трудности, иногда даже для простых молекул. Например, необходимая для распада молекулы N_2 на атомы энергия долгое время считалась равной 170,2 *ккал/моль* и лишь сравнительно недавно выяснилось, что прежнее «отнесение частот» было ошибочным, а действительное значение этой энергии составляет 225,1 *ккал/моль* (при 0 °K).

9) Если ультрафиолетовая и видимая части молекулярного спектра позволяют устанавливать важные энергетические характеристики молекул — энергии возбуждения, отрыва электронов, разрыва связей и т. д., — то для выяснения пространственной структуры молекул основное значение имеет вращательный спектр (характеризующийся длинами волн от долей миллиметра до сантиметров, т. е. захватывающий конец инфракрасного спектра и часть области радиоволн).

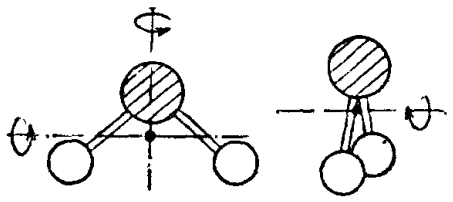


Рис. III-45. Схема типов вращения AB_2

Двухатомная молекула может вращаться по оси, соединяющей оба атома, и в двух перпендикулярных друг к другу плоскостях. Вращение первого типа практически не требует затраты энергии (а потому в спектрах и не отражается), тогда как два других типа энергетически тождественны. Сложнее обстоит дело с трех- и более атомными молекулами, у которых может быть три энергетически различных типа вращения вокруг центра тяжести (рис. III-45).

При установлении пространственных структур по данным вращательного спектра находят волновые числа, отвечающие возможным для изучаемой молекулы типам вращения. Эти величины связаны определенными соотношениями с характерными для данной молекулы моментами инерции (которых может быть максимально три). Зная последние и массы отдельных атомов, можно рассчитать структурные параметры молекулы — ядерные расстояния и валентные углы.

В простейшем случае молекулы, двухатомной, имеется только одно значение момента инерции: $I = md^2$ *г·см*^{2}, откуда $d = \sqrt{\frac{I}{m}}$. Уравнение содержит т. н. приведенную массу, определяемую соотношением $\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ или $m = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$, где m_1 и m_2 — массы атомов данной молекулы (т. е. их массовые числа, умноженные на $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ *г*). С характерным для ее вращения волновым числом этот момент связан соотношением $\omega I = 55{,}8 \cdot 10^{-40}$ *г·см*. Например, для хлористого водорода $\omega = 20{,}7$ *см*$^{-1}$, и расчет ядерного расстояния в этой молекуле дает $d = 1{,}28 \cdot 10^{-8}$ *см* = 1,28 Å.

Изучение длинноволнового инфракрасного спектра сопряжено с большими техническими трудностями, но ведется обычными оптическими методами. Напротив, используемая в области более длинных волн, порядка 1 *мм* ÷ 10 *см*, радиоспектроскопия (иначе — микроволновая спектроскопия) основана на совершенно другой методике: определяются частоты радиоволн, избирательно поглощаемых данным веществом. По достигаемой точности структурных определений спектральный метод (особенно — радиоспектроскопия) превосходит все остальные, но применим он лишь к сравнительно простым молекулам. Об использовании радиоспектроскопии для установления строения молекул имеется обзорная статья. *

* Жаботинский М. Е., Успехи химии, 1955, № 6, 730.

10) Значительный интерес для химии представляет колебательный спектр, обязанный своим возникновением колебаниям атомов около их равновесных положений, происходящим с частотами от 10^{14} (для легких атомов) до 10^{12} (для тяжелых атомов) раз в секунду. Характеризуется он обычно длинами волн порядка микронов или их десятков (т. е. волновыми числами порядка тысяч или сотен) и располагается в инфракрасной области.

Колебания атомов могут происходить вдоль линии их валентной связи (валентные колебания) и по другим направлениям (деформационные колебания). Первые ведут к временным изменениям ядерных расстояний, вторые — главным образом валентных углов. На схемах рис. III-46 буквами *А* и *Б* обозначены валентные колебания (симметричные и антисимметричные), а буквой *В* — деформационные колебания.

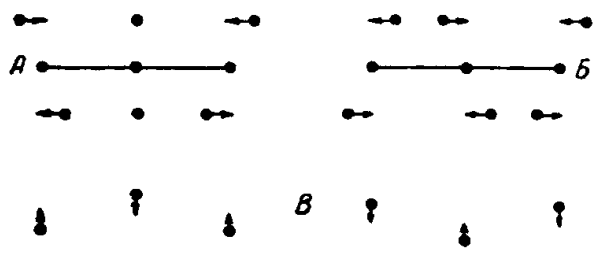


Рис. III-46. Типы колебаний в линейной трехатомной молекуле.

11) Исходя из волновых чисел (ω), отвечающих валентным колебаниям, можно рассчитать *силовые константы* (k), характеризующие жесткость валентных связей, т. е. их сопротивление изменениям длины. В простейшем случае двухатомной молекулы соотношение между обеими величинами имеет вид $\omega = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m}}$, откуда $k = 4\pi^2 c^2 m\omega^2$. В этом выражении c — скорость света, а m — приведенная масса (если подсчитывать последнюю на основе только массовых чисел, то приближенная расчетная формула приобретает вид: $k = 0{,}06\ m\omega^2$). Например, для ICl имеем $\omega = 381\ см^{-1}$ и получаем $k = 2{,}4 \cdot 10^5\ дн/см$. Удобнее выражать силовые константы в миллидинах на ангстрем, так как тогда исключается степенной сомножитель (например, для ICl получаем $2{,}4 \cdot 10^5/10^8 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ дн/Å = 2{,}4\ мдн/Å$). Такой способ выражения k и принят в дальнейшем. С увеличением атомности молекул определение силовых констант очень усложняется, из-за чего значения их известны далеко не для всех связей (и не всегда надежны).

Силовые константы сильно зависят от природы связанных атомов и очень сильно — от кратности связи. Они несколько изменяются также в зависимости от природы атомов, окружающих данные. Хорошим примером могут служить средние значения силовых констант для простой ($k = 4{,}5$), двойной ($k = 9{,}6$) и тройной ($k = 15{,}6$) связей между атомами углерода.

Ту или иную валентную связь силовая константа часто характеризует определеннее, чем энергия, так как последняя менее чувствительна к структурным изменениям и, кроме того, обычно относится не непосредственно к данной связи, а представляет собой некоторую усредненную величину (§ 5 доп. 12). Какого-либо общего числового соотношения между силовыми константами и энергиями связей не существует, но при переходах от одних связей к другим однотипным обе величины обычно изменяются в одном и том же направлении (хотя и в разной степени).

12) Необходимые для расчета силовых констант исходные данные могут быть найдены также из спектров комбинационного рассеяния (иначе называемых рамановскими спектрами). Если какое-либо вещество осветить лучами определенной длины волны (обычно используется лазерный луч или ртутная кварцевая лампа, из спектра которой с помощью светофильтра выделяют интенсивную синюю линию с $\lambda = 4358$ Å), то в рассеянном этим веществом свете обнаруживаются не только лучи с исходным волновым числом (ω_0), но также близлежащие сравнительно слабые линии, отвечающие волновым числам $\omega_0 \pm \omega_1$, $\omega_0 \pm \omega_2$ и т. д. Величины отклонений от исходного ω_0 (т. е. ω_1, ω_2 и т. д.) хорошо согласуются с волновыми числами, определяемыми из колебательного спектра (совпадая с ними или дополняя их). Обусловлено это соответствие самим происхождением линий спектра комбинационного рассеяния в результате изредка наступающего комбинирования (вычитания или сложе-

ния) энергии падающего луча с энергиями колебательных движений атомов данного вещества.

Изучение спектров комбинационного рассеяния значительно проще, чем инфракрасных, поэтому большинство исходных значений ω для расчета силовых констант получено именно из этих спектров. Вместе с тем даваемые ими волновые числа (которые обычно называют частотами) имеют большое самостоятельное значение, так как позволяют устанавливать наличие тех или иных связей даже в сложных молекулах. Например, характеристические волновые числа («рамановские частоты») связей С—Н вообще лежат в пределах 2800—3350 $см^{-1}$, но для метановых углеводородов типичны значения около 2900 $см^{-1}$, для этиленовых — около 3050 $см^{-1}$, а для ацетиленовых — около 3300 $см^{-1}$, причем четко выявляются и более тонкие различия в зависимости от состава и строения молекул. Поэтому, произведя на сравнительно простых соединениях «отнесение частот» к определенным связям, можно затем по спектру комбинационного рассеяния выяснять многие вопросы молекулярного строения (а также анализировать смеси молекул разного типа).

13) Приведенные в основном тексте значения ковалентных радиусов отвечают наличию между рассматриваемыми атомами простой ковалентной связи. При двойной связи они большей частью уменьшаются примерно на 0,10 Å, а при тройной — на 0,17 Å. Аддитивность ковалентных радиусов более или менее строго соблюдается лишь для малополярных связей. Примером может служить связь H—Cl, у которой $r_{HCl} = 0{,}17$. Напротив, для связи H—F аддитивный расчет дает ядерное расстояние $0{,}30 + 0{,}71 = 1{,}01$ Å, тогда как в действительности оно равно 0,92 Å.

Аддитивные (т. е. выполняемые путем простого суммирования определенных величин) построения широко используются в современной теоретической химии. Для получения ориентировочных и приближенных результатов такой метод во многих случаях вполне применим. Однако переоценка его точности, универсальности и надежности легко может привести к неверным выводам.

§ 7. Межмолекулярные силы. Как и всюду в природе, между молекулами действуют силы тяготения, прямо пропорциональные произведению масс взаимодействующих тел и обратно пропорциональные квадрату расстояния между их центрами (закон всемирного тяготения). Однако из-за ничтожности масс отдельных молекул силы эти настолько малы, что практически ими можно пренебречь. Между тем уже из наличия твердого и жидкого агрегатных состояний веществ вытекает, что взаимное притяжение молекул несомненно существует.

Выяснение природы межмолекулярных сил стало возможным лишь на основе учения о внутреннем строении вещества. Оказалось, что они являются силами электрического происхождения, притом способными проявляться в различных формах. Простейшую из этих форм определяет *основной закон электростатики* (Кулон, 1785 г.): сила взаимодействия двух электрически заряженных частиц прямо пропорциональна произведению их зарядов и обратно пропорциональна квадрату расстояния между их центрами.[1]

Эти *кулоновские* силы играют основную роль при взаимодействии между ионами. Очевидно, однако, что они не могут действовать между лишенными избыточных электрических зарядов нейтральными молекулами. Для понимания сущности взаимодействия последних друг с другом необходимо предварительно выяснить вопрос об отношении молекул к внешнему электрическому полю.

Рассмотрим сначала наиболее простой случай неполярной молекулы (*A*, рис. III-47). Если она при своем беспорядочном движении достаточно приблизится к источнику электрического поля, то последнее начнет заметно действовать на входящие в состав молекулы атомные

ядра и электроны; все одноименно с источником поля заряженные частицы будут им отталкиваться, все противоположно заряженные — притягиваться. В результате электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов окажутся смещенными друг относительно друг и в молекуле возникнет диполь (*Б*, рис. III-47). Его наличие обусловит дальнейшее притяжение молекул к источнику поля, причем диполь еще увеличится (*В*, рис. III-47).

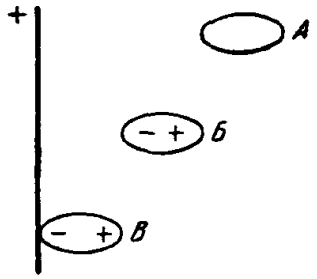


Рис. III-47. Поляризация неполярной молекулы.

Возникновение диполя в неполярной молекуле связано с ее *деформацией*, т. е. отклонением от нормальной внутренней структуры, являющейся при отсутствии внешних воздействий наиболее устойчивой. Поэтому вызванный действием внешнего электрического поля (индуцированный) диполь сохраняется лишь до тех пор, пока действует поле. Величина такого индуцированного диполя будет тем больше, чем сильнее поле и чем легче деформируется молекула, т. е. чем значительнее ее деформируемость.

Последняя тем больше, чем легче может происходить смещение друг относительно друга образующих молекулу атомных ядер и электронов. Так как наиболее слабо связаны с атомными ядрами самые внешние электроны, именно их смещение под действием внешнего поля и играет главную роль при деформации.[2, 3]

В случае полярных молекул, обладающих постоянным диполем, воздействие электрического поля проявляется несколько иначе, чем в случае неполярных. Беспорядочно расположенные в его отсутствие (*А*, рис. III-48) полярные молекулы под действием поля поворачиваются к нему противоположно заряженными концами своих диполей, т. е. определенным образом ориентируются по отношению к полю (*Б*, рис. III-48). Одновременно имеет место бо́льшая или меньшая деформация молекул, вследствие чего диполи их увеличиваются. Таким образом, *поляризация* полярной молекулы, т. е. общий результат воздействия на нее электрического поля, складывается из двух эффектов — ориентации молекулы и ее деформации:

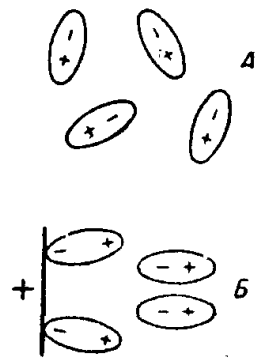


Рис. III-48. Поляризация полярных молекул.

$$\textit{поляризация} = \textit{ориентация} + \textit{деформация}$$

При прочих равных условиях ориентация молекулы осуществляется тем легче, чем значительнее ее диполь. Поэтому сравнительно слабыми электрическими полями молекулы будут ориентироваться и притягиваться к источнику поля тем лучше, чем они более полярны.

По мере увеличения силы поля все возрастающее значение начинает приобретать деформируемость молекулы. Возникающий при деформации индуцированный диполь, складываясь с постоянным, может создать столь значительный результирующий диполь, что менее полярная первоначально, но легче деформируемая молекула станет в результате более полярной и будет притянута сильнее. При достаточно сильных полях и легкой деформируемости то же самое может произойти и с неполярными молекулами, поляризация которых сводится только к деформации.[4–6]

На основе рассмотренного выше можно теперь перейти к вопросу о межмолекулярном взаимодействии. Пусть имеются две достаточно

близко расположенные друг к другу полярные молекулы. Так как одноименно заряженные концы (полюса) их диполей взаимно отталкиваются, а разноименно заряженные притягиваются, обе молекулы стремятся ориентироваться таким образом, чтобы по соседству оказывались именно разноименные полюса. При подобном их расположении (*А*, рис. III-49) взаимное притяжение разноименных полюсов лишь частично компенсируется взаимным отталкиванием находящихся дальше друг от друга одноименных. В результате между молекулами действуют силы притяжения, обусловленные взаимодействием их постоянных диполей и носящие название *ориентационных* сил. Благодаря наличию последних обе молекулы сближаются (*Б*, рис. III-49) и более или менее прочно стягиваются друг с другом.

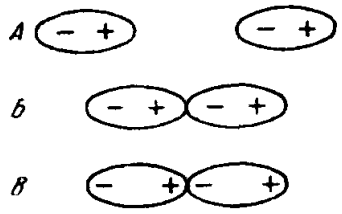


Рис. III-49. Схема взаимодействия двух полярных молекул.

Одновременно происходит некоторая деформация каждой из них под действием ближе расположенного полюса соседней молекулы. Возникающие в результате этой деформации индуцированные диполи взаимодействуют друг с другом аналогично постоянным, что создает т. н. *индукционные* силы, также проявляющиеся во взаимном притяжении молекул. Наложение этих сил на ориентационные связано с увеличением длин диполей (*В*, рис. III-49) и ведет к усилению межмолекулярного взаимодействия.

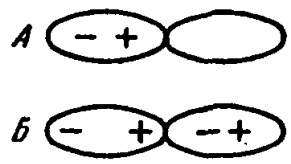


Рис. III-50. Схема взаимодействия полярной и неполярной молекул.

Случай взаимодействия полярной и неполярной молекул (*А*, рис. III-50) отличается от рассмотренного выше только тем, что первоначально в неполярной молекуле возникает индуцированный диполь (*Б*, рис. III-50), который затем и взаимодействует с диполем полярной молекулы. Напротив, случай взаимодействия двух неполярных молекул требует уже принципиально иной трактовки. Действительно, при отсутствии постоянных диполей в обеих молекулах между ними, казалось бы, не должно возникать никаких сил взаимного притяжения. Однако известно, что, например, инертные газы при достаточном понижении температуры переходят в жидкое и затем твердое состояние. Отсюда следует, что между их неполярными одноатомными молекулами все же действуют какие-то силы стяжения.

Возникновение этих *дисперсионных* сил тесно связано с непрерывным движением, в котором находятся составные части молекул — атомные ядра и электроны. Некоторое модельное представление о них можно получить на основе рис. III-51.

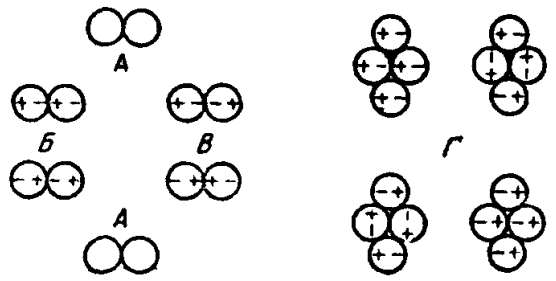


Рис. III-51. Схема модельной трактовки дисперсионного взаимодействия.

Представим себе два близко расположенных друг к другу атома инертного газа (*А*, рис. III-51). Благодаря непрерывному вращению электронов и колебательному движению ядер в каждом из этих атомов всегда может иметь место временное смещение некоторых электронных орбит относительно ядра и обусловленное этим временное возникновение диполя. Но каждый из таких диполей неизбежно будет влиять своими зарядами на ориентацию подобного же временного диполя, возникающего в соседнем атоме, притом влиять вполне

определенно: в смысле предпочтительного соседства разноименных полюсов (*Б*, рис. III-51), а не одноименных (*В*, рис. III-51). Хотя возникающие подобным образом диполи могут существовать лишь ничтожно малое время, однако известная согласованность ориентации будет сохраняться и при каждом следующем их появлении (*Г*, рис. III-51). Соседство разноименных полюсов возобновляется практически непрерывно. Этим и обусловлены те постоянно действующие между частицами силы притяжения, которые носят название дисперсионных сил.

Все рассмотренные выше виды взаимодействия молекул могут быть объединены под названием *межмолекулярных* сил (или «сил Ван-дер-Ваальса» *). Относительное значение каждого вида для того или иного случая зависит в основном от двух свойств взаимодействующих молекул — их полярности и деформируемости. Чем выше полярность, тем значительнее роль ориентационных сил, чем больше деформируемость, тем значительнее роль сил дисперсионных. Индукционные силы зависят от обоих факторов, но сами играют лишь второстепенную роль.[7–9]

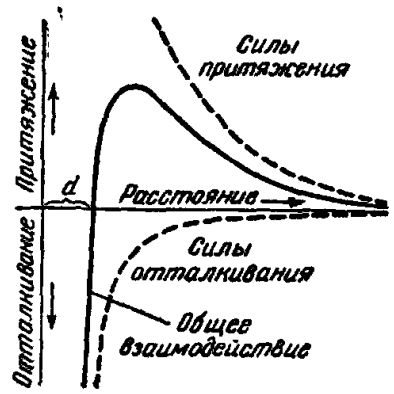


Рис. III-52. Схема сил притяжения и отталкивания.

По общему характеру проявления межмолекулярные силы принципиально отличаются от кулоновских своей *однозначностью*. Если кулоновское взаимодействие может выражаться и в притяжении (при разноименных зарядах частиц), и в отталкивании (при одноименных зарядах), то межмолекулярные силы проявляются только в притяжении.

Однако при очень тесном сближении любых частиц начинает резко сказываться взаимное отталкивание их внешних электронных слоев. Возникающие подобным образом *силы отталкивания*, чрезвычайно значительные в условиях непосредственного контакта частиц, вместе с тем ослабевают по мере увеличения расстояния гораздо быстрее сил притяжения (рис. III-52). В результате общее взаимодействие частиц при их сближении выражается сначала все возрастающим взаимным притяжением, которое затем ослабевает и, наконец, переходит в отталкивание. Расстояние между центрами частиц (d), при котором притяжение уравновешивается отталкиванием, отвечает устойчивому равновесию и является характерным для пространственной структуры соответствующего вещества.

Дополнения

1) Характеризуя взаимодействие частиц, часто приходится говорить не о силе, а об *энергии* их взаимодействия (т. е. о той работе, которую необходимо затратить для полного отделения частиц друг от друга). В этом случае знаменатель уравнения основного закона электростатики содержит уже не квадрат, а первую степень расстояния. Если Z_1 и Z_2 — заряды двух частиц (в e-единицах), а d — расстояние между их центрами в ангстремах, то энергия кулоновского взаимодействия этих частиц (в вакууме) равна $332\ Z_1Z_2/d$ *ккал/моль*. Ход изменения этой энергии в зависимости от расстояния показан на рис. III-53 (для точечных частиц).

* Ван-дер-Ваальс впервые (1873 г.) дал уравнение газового состояния, учитывающее взаимное притяжение молекул.

2) В случае химически однотипных атомов (например, инертных газов) прочность связи внешних электронов определяется прежде всего их расстоянием от ядра, которое может быть грубо оценено по числу электронных слоев атома: чем больше таких слоев, тем слабее связаны с ядром электроны самого внешнего из них. Поэтому с увеличением числа электронных слоев в химически однотипных атомах деформируемость их возрастает. Например, при переходе от He (1 электронный слой) к Xe (5 слоев) она увеличивается в 20 раз.

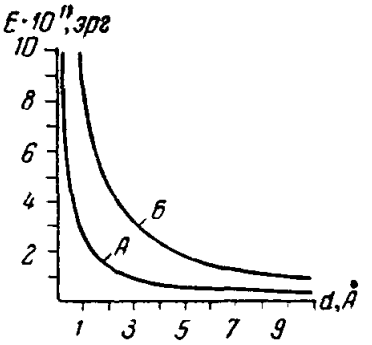


Рис. III-53 Энергия взаимодействия однозарядных (А) и двухзарядных (Б) частиц.

3) Из-за наличия межатомных взаимодействий деформируемость м о л е к у л ы не является простой суммой деформируемостей образующих ее атомов. Однако значение удаленности внешнего электронного слоя каждого из атомов от ядра сохраняет свою силу. Другим важным фактором является сама а т о м н о с т ь молекулы: чем больше в ней атомов, тем при прочих равных условиях выше и общая ее деформируемость. Так как и увеличение числа электронных слоев в каждом атоме (сопряженное с возрастанием атомного веса), и увеличение числа атомов в молекуле приводят к возрастанию ее м а с с ы, обычно наблюдается, что в ряду химически сходных частиц деформируемость возрастает по мере увелнчения молекулярного веса.

4) Так как деформируемость сложных частиц по разным направлениям различна, возникающий при деформации полярной молекулы индуцированный диполь может не совпасть по направлению с постоянным. В этом случае результирующий диполь представляет собой геометрическую сумму обеих составляющих (находимую по правилу параллелограмма). Приспособление молекул к условиям, налагаемым внешним электрическим полем, осуществляется за время порядка 10^{-9} *сек.*

5) Деформация молекул в электрическом поле связана с преодолением их сопротивления изменению структуры и практически не зависит от температуры. Напротив, ориентация сводится к преодолению беспорядочного расположения молекул, обусловленного их тепловым движением. Чем выше температура, тем интенсивнее это движение и тем, следовательно, более затруднена становится ориентация. Поэтому ориентационная часть поляризации (а вместе с ней и поляризация п о л я р н ы х молекул) при повышении температуры уменьшается, тогда как деформационная часть (и обусловленная только ею поляризация н е п о л я р н ы х молекул) остается неизменной.

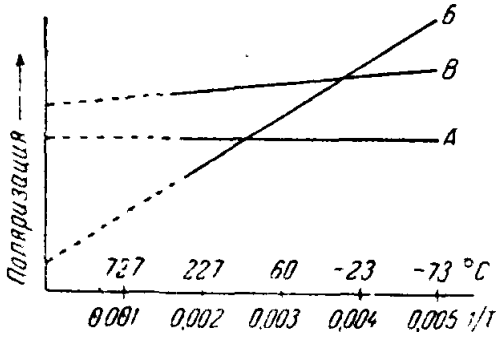


Рис. III-54. Зависимость поляризации молекулы от температуры.

6) Из изложенного вытекает принцип основного экспериментального метода изучения полярности молекул и их деформируемости. Если на диаграмме (рис. III-54) по оси абсцисс откладывать величины, обратные абсолютной температуре ($1/T$), при которой производится измерение поляризации, а значения последней откладывать по оси ординат, то для каждого данного типа молекул экспериментально определяемые точки укладываются, как правило, на одной прямой линии. Если такая линия идет параллельно оси абсцисс (*А*, рис. III-54), это значит, что поляризация молекул данного типа не зависит от температуры, т. е. что данные молекулы неполярны. Чем больше угол наклона прямой к оси абсцисс, т. е. чем сильнее зависимость поляризации от температуры, тем больше ориентационная часть поляризации молекул, а следовательно, и их полярность. Исходя из числового значения угла наклона, можно вычислнть величину постоянного диполя данных молекул. С другой стороны, отрезки, отсекаемые на оси ординат продолжениями экспериментальных прямых, являются непосредственной мерой, испытываемой молекулами в данном электрическом поле деформации. Действительно,

положение оси ординат отвечает бесконечно высокой температуре, при которой ориентационная часть поляризации становится равной нулю и вся она обусловливается только деформационным эффектом. Из прямых рис. III-54 можно, следовательно, вывести электрическую характеристику молекул. Так, прямая *Б* отвечает молекулам с большим постоянным диполем и малой деформируемостью, прямая *В* — молекулам с малым постоянным диполем и большой деформируемостью и т. д.

7) Изложенное в основном тексте по вопросу о межмолекулярных силах может быть иллюстрировано приводимыми ниже сравнительными данными для некоторых простых молекул, характеризующихся различными полярностями и деформируемостями.

Относительное значение отдельных составляющих межмолекулярных сил

Вещество	Относительная полярность молекулы ($H_2O=1$)	Относительная деформируемость молекулы ($H_2O=1$)	Ориентационные силы %	Индукционные силы %	Дисперсионные силы %
H_2O	1,00	1,00	76,9	4,1	19,0
NH_3	0,80	1,49	45,0	5,3	49,7
HCl	0,56	1,78	14,4	4,2	81,4
HBr	0,44	2,42	3,3	2,2	94,5
HI	0,21	3,65	0,1	0,4	99,5

Таблица показывает, что ориентационные силы играют преобладающую роль только в случае сильно полярных и сравнительно трудно деформируемых молекул H_2O. Следует подчеркнуть, что вода занимает исключительное положение: как правило, деформируемость сильно полярных молекул значительно выше, чем у H_2O, и основную роль в их взаимодействии играют дисперсионные силы. Тем более это относится к малополярным и неполярным молекулам.

8) Важной особенностью дисперсионных сил является характерная для них *ограниченность сферы действия*. Если энергия кулоновского взаимодействия ослабевает пропорционально первой степени расстояния, то энергия дисперсионного взаимодействия ослабевает пропорционально шестой его степени. Иначе говоря, при увеличении расстояния между частицами вдвое кулоновское взаимодействие ослабляется в два раза, а дисперсионное в 64 раза. Отсюда следует, что для заметного проявления дисперсионных сил необходимо достаточное сближение взаимодействующих частиц.

Второй важной особенностью дисперсионных сил является их приблизительная *аддитивность*: каждая частица может одновременно находиться в дисперсионном взаимодействии с любым числом достаточно близко расположенных к ней частиц. Вместе с тем каждый атом той или иной молекулы может более или менее независимо вступать в дисперсионное взаимодействие с атомами других молекул. Поэтому общее дисперсионное взаимодействие сложных молекул можно грубо представлять себе слагающимся из взаимодействий отдельных их атомов.

Третьей важной особенностью дисперсионных сил является их *универсальность*. Если для возможности проявления кулоновских сил необходимо наличие у взаимодействующих частиц электрических зарядов, а для проявления ориентационных сил — наличие постоянных диполей, то для дисперсионных сил все подобные ограничения отпадают: при достаточно тесном контакте дисперсионное взаимодействие возникает между любыми частицами. Хотя дисперсионные силы и гораздо слабее кулоновских, однако они все же играют известную роль даже при взаимодействии между ионами.

9) Выше уже отмечалось, что степень проявления дисперсионного взаимодействия зависит главным образом от деформируемости соответствующих молекул, которая в ряду химически сходных соединений обычно растет по мере увеличения молекулярного веса. Вместе с тем именно дисперсионное взаимодействие определяет, как правило, действующие между молекулами общие силы стяжения. Но чем значительнее эти силы, тем труднее, т. е. при более высоких температурах, осуществляется переход соответ-

ствующего вещества из твердого в жидкое и затем в газообразное состояние (II § 2). Именно поэтому обычно и наблюдается, что в ряду образованных неполярными или полярными молекулами химически сходных веществ температуры плавления и кипения возрастают по мере увеличения молекулярного веса. Хороший пример для иллюстрации этой общей закономерности дает ход изменения обеих констант инертных газов.

§ 8. Структура твердых тел. В противоположность более или менее свободно перемещающимся частицам газов и жидкостей частицы твердого тела совершают только незначительные колебательные движения около определенных точек. Теоретически следовало ожидать, что точки эти располагаются в пространстве строго закономерно и отвечают узлам пространственной решетки того или иного вида (рис. III-55).

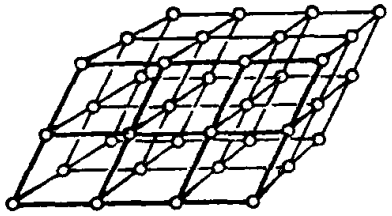


Рис. III-55. Пример пространственной решетки.

Прямое подтверждение этого теоретического вывода на опыте стало возможным лишь после 1912 г., когда выяснилось, что рентгеновские лучи отклоняются при прохождении сквозь кристалл, причем характер отклонения закономерно зависит от расположения образующих кристалл частиц. Схема примененной для этого установки дана на рис. III-56. Пропускаемый свинцовым экраном (*А*) узкий пучок рентгеновских лучей проходит сквозь кристалл (*Б*) и дает на помещенной за ним фотографической пластинке (*В*) ряд пятен, закономерно окружающих центральное (вызванное неотклоненными лучами), как это видно из рис. III-57.

Расчеты на основе подобных фотографий позволяют не только устанавливать взаимное пространственное расположение частиц, но и получать указания по вопросу о самой их природе. С этой точки зрения следует различать четыре основные типа структур твердого вещества, схематически показанные на рис. III-58.

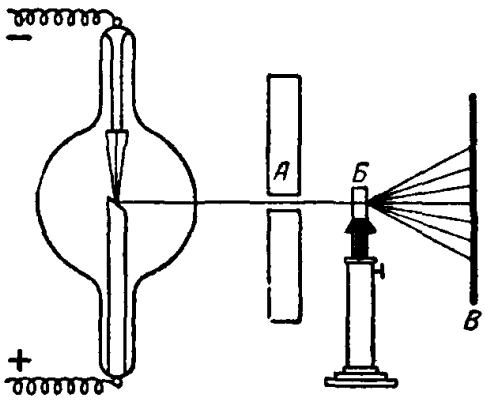


Рис. III-56. Схема рентгеновского исследования кристаллов.

Как указывает само название, *атомная* структура характеризуется прежде всего тем, что в узлах пространственной решетки расположены отдельные атомы. Последние соединены друг с другом обычными ковалентными связями (что на рис. III-58 схематически показано соединительными линиями). Из-за полной равноценности всех этих связей нет оснований объединять те или иные атомы в отдельные молекулы, а весь кристалл следует рассматривать как гигантскую единую частицу.

Образованные по атомному типу твердые вещества характеризуются обычно высокими температурами плавления и большой твердостью. Обе эти особенности обусловлены тем, что ковалентные связи соединяют атомы друг с другом весьма прочно. Типичным примером обладающих атомной структурой твердых веществ может служить алмаз, в котором каждый атом углерода непосредственно связан с четырьмя другими.

Особенности *молекулярной* структуры определяются наличием в узлах пространственной решетки неполярных или полярных молекул, связанных друг с другом только межмолекулярными силами. Хотя молекулы эти могут быть иногда и одноатомными (у инертных

газов), однако по всем своим свойствам решетка продолжает оставаться молекулярной. Различие между атомными и молекулярными структурами обусловлено, следовательно, не столько самим типом частиц, сколько характером их взаимодействия. Так как межмолекулярные силы стягивают частицы друг с другом сравнительно слабо, твердые вещества с молекулярной структурой характеризуются обычно низкими температурами плавления и малой твердостью.[1]

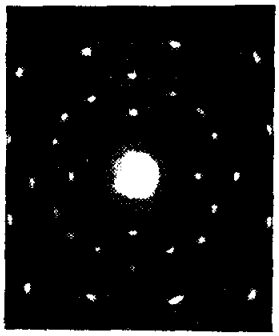


Рис. III-57. Рентгенограмма кристалла MgO.

Типичной для твердого состояния веществ, образованных ионными молекулами, является *ионная* структура, характеризующаяся наличием в узлах пространственной решетки отдельных ионов. Как показывает рис. III-58, каждый из них находится в совершенно одинаковом отношении ко всем непосредственно окружающим его ионам противоположного знака. Таким образом, при переходе в твердое состояние индивидуальность отдельных молекул нацело теряется: весь кристалл ионного соединения представляет собой гигантскую единую частицу.

Действующие в ионных структурах кулоновские силы обусловливают гораздо более прочное стяжение между частицами, чем межмолекулярные силы. В соответствии с этим и температуры плавления, и твердость ионных соединений значительно выше, чем у веществ, образованных полярными или неполярными молекулами.[2]

Характерная для металлов в их твердом (и жидком) агрегатном состоянии *металлическая* структура существенно отличается от рассмотренных выше своей сложностью: она содержит одновременно атомы и нейтральные, и ионизированные, т. е. отщепившие ту или иную часть своих валентных электронов. Так как все атомы данного металла

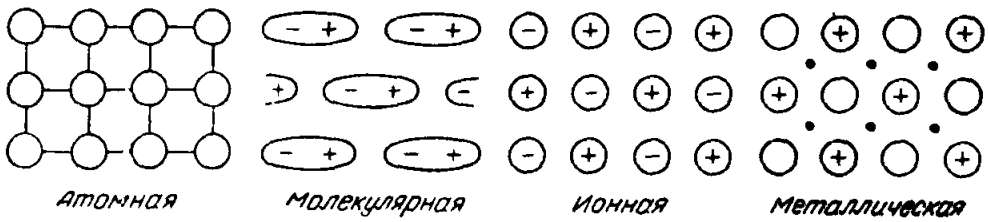


Рис. III-58. Основные типы структур твердого вещества.

одинаковы, каждый из них имеет равные с другими шансы на ионизацию. Иначе говоря, переход электрона от нейтрального атома к ионизированному может происходить без затраты энергии. Как следствие этого, в металлической структуре непрерывно осуществляется подобный обмен электронами и всегда имеется некоторое число электронов свободных, т. е. не принадлежащих в данный момент каким-либо определенным атомам. На схеме рис. III-58 эти свободные электроны показаны точками.[3]

Ничтожно малые размеры электронов позволяют им более или менее свободно перемещаться по всему металлическому кристаллу. Последний можно в связи с этим рассматривать как пространственную решетку из положительных ионов и нейтральных атомов, находящуюся в атмосфере «электронного газа». Так как каждый из структурных элементов металлического кристалла ни с каким другим предпочтительно не связан, весь подобный кристалл представляет собой гигантскую единую частицу.[4]

Наличие свободных электронов во всех металлических структурах обусловливает существование общих свойств металлов. Сюда относятся прежде всего такие характерные для них внешние признаки, как непрозрачность, металлический блеск и большей частью серый цвет. Со свободой перемещения электронов связаны высокая электропроводность металлов и их хорошая теплопроводность. Все эти особенности резко отличают металлы от подобных алмазу и NaCl твердых веществ с атомной или ионной структурой.[5, 6]

Как следует из изложенного выше, общие свойства металлов так или иначе связаны с наличием в них свободных электронов. Чем значительнее концентрация последних, тем отчетливее выражены особенности металлического состояния. Но в отдельных металлах концентрация свободных электронов может быть очень различной. С другой стороны, необходимо должны проявляться индивидуальные особенности

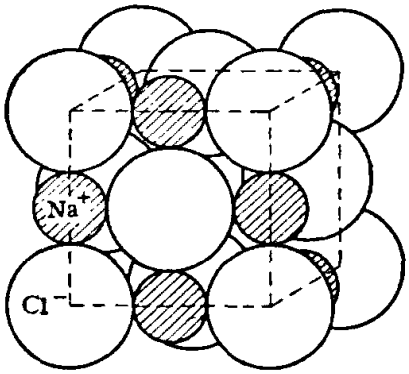


Рис. III-59. Упаковка ионов в кристалле NaCl.

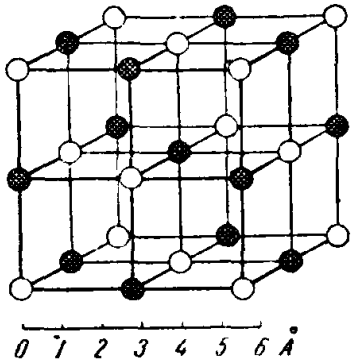


Рис. III-60. Схема строения кристалла NaCl.

заполняющих узлы пространственной решетки нейтральных атомов и положительных ионов. Поэтому, наряду с общими свойствами, каждый металл обладает и своими собственными, именно для него характерными. В частности, очень сильно колеблются температуры плавления отдельных металлов и их твердость. Например, натрий плавится около 100 °С, а осмий около 3000 °С, натрий по твердости близок к воску, а осмий гораздо тверже железа.[7–11]

После рассмотрения твердого агрегатного состояния следует несколько остановиться на внутреннем строении *жидкостей*. «Мы должны признать, что в отличие от газов частицы жидкостей сближены и в отличие от твердых тел легко подвижны», — писал Д. И. Менделеев (1887 г.). Ранее считалось, что жидкости, подобно газам, характеризуются полным отсутствием упорядоченного расположения частиц. Однако на самом деле это не так: имея возможность более или менее свободно перемещаться, частицы жидкости вместе с тем предпочтительно занимают некоторые определенные позиции по отношению друг к другу. Состояние жидкости можно грубо сравнить с положением в танцевальном зале, когда множество танцующих пар, несмотря на происходящие при постоянном обмене местами отдельные сближения и расхождения, в целом все же сохраняет известный порядок.

Итак, некоторый порядок во взаимном расположении частиц жидкости существует. При приближении ее к температуре замерзания (т. е. к твердому состоянию) упорядоченность внутренней структуры становится выраженной более четко. Напротив, по мере приближения жидкости к температуре кипения (т. е. к газообразному состоянию) все более усиливается беспорядок во взаимном положении частиц. Таким

образом, с точки зрения внутренней структуры жидкое агрегатное состояние действительно является переходным между твердым и газообразным.[12–14]

В начале параграфа уже отмечалось, что исследование веществ с помощью рентгеновских лучей позволяет точно устанавливать взаимное пространственное расположение частиц. Тем самым открывается важная для химии возможность определять *размеры* (точнее — сферы действия) отдельных атомов и ионов. Например, радиус иона Na^+ равен 0,98 Å, иона Cl^- — 1,81 Å. Оба иона можно грубо представлять себе шарами, упакованными в кристалле NaCl так, как показано на рис. III-59. Обычно кристаллические структуры веществ изображают более схематично, не считаясь с размерами частиц, а указывая лишь их взаимное расположение (рис. III-60).

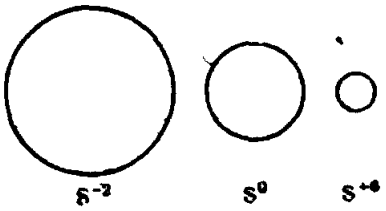


Рис. III-61. Влияние валентного состояния на размеры атома.

Радиусы нейтральных атомов Na и Cl равны соответственно 1,86 и 0,99 Å. Из сопоставления величин ионных и атомных радиусов видно, как сильно влияет на размеры отдача или присоединение атомов электронов. Для одного и того же элемента это влияние наглядно показано на рис. III-61, где даны увеличенные в 50 миллионов раз размеры атома серы в нейтральном (S^0), отрицательно двухвалентном (S^{-2}) и положительно шестивалентном (S^{+6}) состояниях. В дальнейшем придется часто иметь дело с размерами атомов и ионов, так как от них сильно зависят многие свойства веществ.[15]

Дополнения

1) Каждая молекулярная решетка может быть расчленена на составляющие ее решетки отдельных атомов. Такое расчленение (т. е. точное определение положения каждого из атомов) позволяет делать важные выводы о внутреннем строении самих молекул. Напротив, при рассмотрении свойств кристалла оно в большинстве случаев не является необходимым, так как расстояния между отдельными атомами внутри молекулы обычно значительно меньше, чем расстояния между соседними молекулами. Поэтому в качестве первичного структурного элемента кристалла и можно рассматривать молекулу в целом.

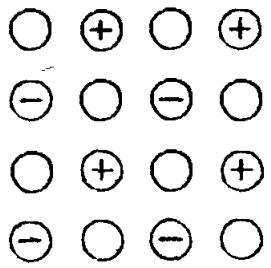


Рис. III-62. Схема строения металла с «безэлектронной» точки зрения.

2) Силы стяжения между ионами в кристалле характеризуются величиной энергии кристаллической решетки, под которой понимается энергия, могущая выделиться при образовании грамм-молекулярного количества кристаллов из свободных газообразных ионов. Так, для NaCl (58,5 *г*) имеем

$$Na^+ (г) + Cl^- (г) = NaCl\ (т) + 186\ ккал$$

Очевидно, что при разложении кристаллов на свободные газообразные ионы то же количество энергии должно было бы поглотиться.

3) Металлическую структуру можно рассматривать как переходную между атомной и ионной. Действительно, присоединяя свободные электроны металлической структуры (рис. III-58) к ее положительным ионам или нейтральным атомам, получим соответственно атомную или ионную структуру. Иначе говоря, можно представлять себе металлическую структуру как отвечающую такому состоянию, когда электроны от одних атомов уже отщепились, а к другим еще не присоединились. Устойчивость подобного промежуточного состояния и составляет характерную особенность металлов.

4) Помимо изложенного выше, существуют два других представления о внутреннем строении металлов. Согласно одному из них, ионизированы все атомы металла, т. е. последний построен только из положительных ионов и свободных электронов. По другому представлению металл считается состоящим из нейтральных атомов, положительных и отрицательных ионов данного элемента, т. е. свободные электроны из рассмотрения исключаются. Строение металла с этой «безэлектронной» точки зрения передается схемой рис. III-62. Так как между отдельными атомами возможен постоянный обмен состояниями (обусловленный обменом электронами), хорошая электропроводность металлов и их механическая деформируемость этому представлению не противоречат. Однако общность оптических свойств металлов говорит за наличие в них «электронного газа». Средняя скорость движения электронов в этом газе составляет около 100 *км/сек*, т. е. она примерно в двести раз выше средних скоростей теплового движения молекул в воздухе.

5) Весьма важной особенностью типичных металлов является их сравнительно легкая механическая деформируемость, позволяющая путем соответствующей обработки на холоду («холодная обработка») или при высоких температурах («горячая обработка») придавать металлу ту или иную форму. По определению

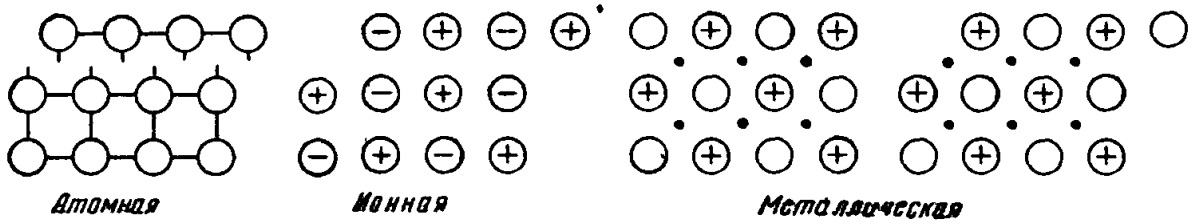


Рис. III-63. Схема сдвига слоев при разных типах структур.

М. В. Ломоносова, «металлом называется светлое тело, которое ковать можно». Напротив, подобные алмазу и NaCl твердые вещества хрупки, т. е. при попытках их механической обработки раскалываются.

Причины столь резкого различия свойств выясняются из рассмотрения рис. III-63. Результатом всякого механического воздействия на твердое вещество является смещение отдельных слоев его пространственной решетки. При подобном смещении в атомной структуре сцепление между слоями нарушается из-за разрыва валентных связей, в ионной — из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных ионов. Совершенно иначе обстоит дело в металлической структуре: благодаря возможности свободного перераспределения электронов сцепление между слоями здесь все время сохраняется.

6) При наличии в металле примесей (особенно элементов, сильно отличающихся от него по химическому характеру) последние обусловливают нарушение его структурной однородности и тем самым затрудняют скольжение друг около друга отдельных слоев пространственной решетки. Влияние примесей на механическую деформируемость может быть грубо сопоставлено с действием песка, насыпанного под полозья движущихся по льду саней. С другой стороны, примеси уменьшают также свободу перемещения электронов, чем и обусловлено обычно наблюдаемое понижение электро- и теплопроводности чистых металлов при их загрязнении. На практическом использовании подобного влияния примесей основано получение различных технически важных сплавов, свойства которых более или менее сильно отличаются от свойств исходных металлов.

7) Уже приведенные в основном тексте примеры показывают, что действующие в металлах силы сцепления должны иметь сложную природу. По всей вероятности, суммарно выражающая эти силы так называемая металлическая связь сводится в основном к одновременному наличию обычных ковалентных связей (между нейтральными атомами) и кулоновского притяжения (между ионами и свободными электронами). Относительное значение каждой из этих составляющих и определяет характер проявления «металлических» свойств в твердом и жидком металле. Напротив, пары

металлов состоят из отдельных молекул (обычно одноатомных) и ведут себя аналогично прочим газообразным веществам. Металлическая связь характерна, следовательно, только для твердого и жидкого состояний: она является свойством не отдельных частиц, а их агрегата.

8) По представлениям квантовой теории, взаимодействие сближающихся атомов при образовании металлического агрегата ведет к расщеплению энергетических уровней, отвечающих отдельным валентным электронам атома, на ряд подуровней, характеризующихся несколько различными энергиями (рис. III-64). Число таких подуровней для каждого атома определяется числом его соседей. Однотипные расщепленные уровни образуют в совокупности более или менее широкие энергетические зоны, слагающиеся из множества дозволенных квантовыми условиями подуровней. Свободные электроны металла распределяются по зонам и их подуровням, начиная с самых низких, причем каждый подуровень может быть занят не более чем двумя электронами (с противоположными направлениями спина).

Рис. III-64. Схема расщепления энергетического уровня.

Рис. III-65. Схема расположения зон в различных веществах.

Согласно этой *зонной теории*, для металлов характерно, что число подуровней внешней зоны больше числа заполняющих ее электронных пар (и отдельных — «холостых» — электронов), т. е. в пределах самой этой «валентной» зоны имеются дополнительные возможности размещения электронов. Так как отдельные подуровни одной и той же зоны энергетически очень близки друг к другу, перераспределение электронов металла по соседним подуровням осуществляется легко, с чем и связаны особенности металлического состояния.

Как видно из рис. III-64, при расщеплении атомного энергетического уровня появляются подуровни с энергиями не только меньшими, но и большими исходной. Вырывание электрона с самого верхнего заполненного подуровня валентной зоны должно, следовательно, происходить легче, чем с исходного атомного уровня. Этим и обусловлено существенное уменьшение работы выхода электрона из металла по сравнению с ионизацией отдельного атома того же элемента. Например, ионизация атома Ag требует затраты 7,6 *эв*, а работа выхода электрона из металлического серебра составляет 4,7 *эв*.

В отличие от металлов, в неметаллических структурах электронами заполнены все возможные подуровни валентной зоны. Изменение состояния какого-либо электрона могло бы поэтому произойти только путем перевода его в следующую возможную зону («зону проводимости»). Так как такой перевод обычно требует очень большой затраты энергии (например, около 6 *эв* для алмаза), он не происходит, что внешне выражается отсутствием у неметаллических структур хорошей электропроводности и других особенностей, характерных для металлов.

9) Промежуточное положение между металлами и непроводниками электрического тока (изоляторами) занимают *полупроводники* (рис. III-65). Электронами у них заполнены все подуровни валентной зоны, но «запрещенная зона» (E) настолько узка, что перевод части электронов в зону проводимости требует сравнительно небольшой затраты энергии (например, для кремния — 1,10 *эв*, а для германия — 0,75 *эв*). Следовательно, само по себе вещество является непроводником, но более или менее легко превращается в проводник под влиянием некоторых внешних воздействий (усиления электрического поля, нагревания, освещения). По устранении таких воздействий электроны возвращаются на низший энергетический уровень и вещество вновь становится непроводником.

Электропроводность полупроводников обладает интересной особенностью. Каждый покидающий валентную зону электрон оставляет «дырку» в одном из ее подуровней. Под действием внешнего электрического поля место этой «дырки» занимает соседний электрон, тем самым оставляя «дырку» на своем прежнем месте. В результате дальнейших повторений такого процесса получается, что «дырка» движется от плюса к минусу, т. е. так, как если бы она несла положительный заряд. Это позволяет говорить о двух видах проводимости в полупроводниках — электронной (обусловленной движением электронов, перешедших в ранее свободную зону проводимости) и «дырочной» (происходящей за счет освобождения мест в исходной валентной зоне). Для отдельных полупроводников более характерна та или другая из них. Например, для германия более характерна электронная (*n*-тип), а для селена — дырочная (*p*-тип) проводимость.

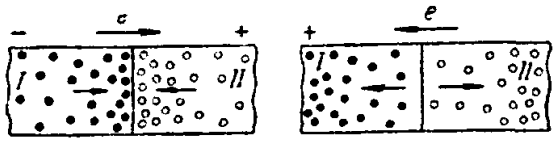


Рис. III-66. Схема возникновения униполярной проводимости.

10) Наличие примесей обычно затрудняет проявление полупроводниковых свойств (из-за заполнения ряда нижних подуровней зоны проводимости электронами примесных элементов). Поэтому полупроводники почти всегда подвергают самой тщательной очистке. Однако затем их часто вновь «загрязняют» ничтожными количествами определенных примесей, привносимые которыми дополнительные подуровни располагаются между валентной зоной и зоной проводимости самого полупроводникового вещества. Подбирают эти примеси таким образом, чтобы усилить либо электронную, либо дырочную проводимость. Первое обычно достигается добавками веществ, сравнительно легко теряющих электроны, второе — сравнительно легко их захватывающих. Например, замена атома Si (4 внешних электрона) атомом As (5 внешних электронов) *в кристалле кремния способствует усилению его электронной проводимости, а замена* атомом B (3 внешних электрона) — усилению дырочной проводимости.

11) При сочетании двух полупроводников разного типа — электронного (*I* на рис. III-66) и дырочного (*II*) — возникает униполярная проводимость: система пропускает электрический ток (т. е. поток электронов) в одном направлении и не пропускает его в обратном. Подача напряжения (*e*) на схеме рис. III-66 слева сближает электроны с дырками в пограничном слое, что создает возможность беспрепятственного перемещения потока электронов слева направо, тогда как подача напряжения справа разводит электроны и дырки, создавая тем самым «запирающий» пограничный слой, и ток справа налево не идет (то же самое имеет место и при замене электронного полупроводника металлом). Явление униполярной проводимости широко используется в электротехнике.

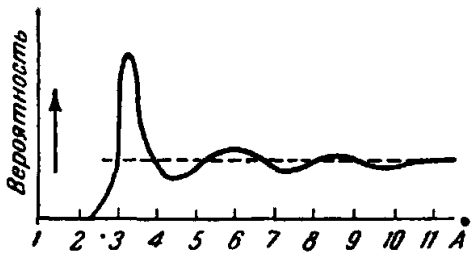


Рис. III-67. Распределение атомов в жидкой ртути.

12) Изложенное в основном тексте по вопросу о внутренней структуре жидкостей может быть иллюстрировано экспериментальными данными для ртути (рис. III-67). Если бы в жидкой ртути все атомы располагались строго закономерно (как в твердом теле), кривая вероятности нахождения какого-либо атома на том или ином расстоянии от исходного (расположенного в начале координат) должна была бы иметь ряд резко выраженных максимумов и минимумов. Напротив, если бы в расположении атомов господствовал характерный для газов полный беспорядок, то на всех расстояниях, превышающих предел возможного сближения атомов друг с другом, вероятность нахождения должна была бы быть одинаковой (что на рис. III-67 соответствует пунктирной линии). Как видно из рисунка, полученная при помощи рентгеновских лучей экспериментальная кривая отражает некоторое промежуточное состояние: хотя тот или иной атом и может находиться на любом превышающем примерно 2,5 Å расстоянии от исходного, однако вероятность его нахождения на некоторых

определенных расстояниях (приблизительно 3; 6 и 8,5 А) является наибольшей, а на некоторых других (приблизительно 4,5; 7,5 и 10 А) — наименьшей. Иначе говоря, характерное для твердых тел строго закономерное расположение частиц как бы предсуществует в жидкости.

13) Если твердое тело характеризуется практически неизменным расположением отдельных частиц, то в жидкости постоянно происходят флуктуации (кратковременные местные изменения) структурной плотности, за счет которых возникают и вновь исчезают свободные полости молекулярных размеров. Жидкость имеет, таким образом, непрерывно изменяющееся «дырчатое» строение.

14) Среднее время сохранения молекулой своего положения в определенной точке жидкости составляет величину порядка 10^{-11} или 10^{-10} *сек*; а собственная частота молекулярных колебаний имеет порядок 10^{13} или 10^{12} $сек^{-1}$. Следовательно, за время пребывания в данной точке жидкости молекула успевает совершить сотни колебаний. Так как каждое из них можно считать попыткой изменить свое положение, получается, что успешной оказывается лишь небольшая доля таких попыток. Между тем в газах успешна почти каждая из них, а у твердых тел — не успешна почти ни одна. Преобладанием колебательного движения частиц над поступательным и обусловлены черты сходства жидкостей с твердыми телами.

15) Как видно из всего изложенного в настоящем разделе, атомные модели позволяют систематизировать и наглядно представить себе ряд различных явлений и процессов. Сама практическая применимость их для истолкования материала химии показывает, что в их основе лежат правильные представления. Однако применимость эта ограничена принципиальным недостатком существующих в настоящее время моделей, — тем, что они целиком построены на законах механики и учения об электричестве. Из-за этого обстоятельства подобные модели не могут и никогда не смогут охватить весь химический материал и объяснить его полностью, хотя дают и будут давать в дальнейшем ценные указания по отдельным важным вопросам. «Всякое движение заключает в себе механическое движение, перемещение больших или мельчайших частей материи; познать эти механические движения является *первой* задачей науки, однако лишь *первой* ее задачей. Но это механическое движение не исчерпывает движения вообще. Движение — это не только перемена места; в надмеханических областях оно является также и изменением качества» (Энгельс). Одной из таких надмеханических областей является химия. Именно поэтому она и не может быть целиком сведена к механике и учению об электричестве.

Водород. Вода

§ 1. Водород. Водород является одним из наиболее распространенных элементов — его доля составляет около 1% от массы всех трех оболочек земной коры (атмосферы, гидросферы и литосферы), что при пересчете на атомные проценты дает цифру 17,0.

Основное количество этого элемента находится в связанном состоянии. Так, вода содержит его около 11 вес. %, глина — около 1,5% и т. д. В виде соединений с углеродом водород входит в состав нефти, горючих природных газов и всех организмов.

Свободный водород состоит из молекул H_2. Он часто содержится в вулканических газах. Частично он образуется также при разложении некоторых органических остатков. Небольшие количества его выделяются зелеными растениями. Атмосфера содержит около 0,00005 объемн. % водорода.[1–5]

Водород может быть получен различными способами. Простейшим по идее является разложение воды действием некоторых металлов, причем наряду с водородом образуется соответствующая гидроокись (или окисел). Так, натрий и кальций разлагают воду уже при обычных температурах, магний — при нагревании, цинк — при накаливании с водяным паром, железо — при еще более сильном накаливании.

Значительно энергичнее идет выделение водорода при взаимодействии тех же металлов с разбавленными кислотами: натрий и кальций реагируют со взрывом, магний — весьма бурно, цинк и железо — несколько медленнее. Действие Zn на разбавленную соляную (1 : 2) или серную (1 : 10) кислоту является обычным методом лабораторного получения водорода.[6, 7]

Водород бесцветен и не имеет запаха. Его температуры плавления и кипения лежат весьма низко (т. пл. —259, т. кип. —253 °С). В воде он растворим незначительно — 2 : 100 по объему. Характерна для водорода растворимость в некоторых металлах.[8–13]

Так как водород является самым легким из газов, молекулы его движутся быстрее всех остальных. Поэтому водород характеризуется наибольшей скоростью диффузии, т. е. скорее других газов распространяется в пространстве, проходит сквозь различные мелкие поры и т. д. Этим же обусловлена и его высокая теплопроводность. Так, при прочих равных условиях нагретый предмет охлаждается водородом в семь раз быстрее, чем воздухом.[14, 15]

Химическая роль водорода весьма многообразна, и его производные — *гидриды* — известны для многих элементов. Атом водорода может либо отдавать свой единственный электрон с образованием положительного иона (представляющего собой голый протон), либо

присоединять один электрон, переходя в отрицательный ион, имеющий гелийную электронную конфигурацию (рис. IV-1).

Полный отрыв электрона от атома водорода требует затраты очень большой *энергии ионизации:*

$$H + 315\ ккал = H^+ + e$$

Вследствие этого при взаимодействии водорода с металлоидами возникают не ионные, а лишь полярные связи.

Тенденция того или иного нейтрального атома к присоединению избыточного электрона характеризуется значением его *сродства к электрону*. У водорода оно выражено довольно слабо:

$$H + e = H^- + 19\ ккал$$

Несмотря на это ионные структуры, содержащие в своем составе H^-, известны. Соединения такого типа образуются прямым взаимодействием наиболее активных металлов (Na, Ca и др.) с водородом при нагревании. По своему характеру они являются типичными солями, похожими на соответствующие производные фтора или хлора. Однако из-за их неустойчивости по отношению к воде и воздуху иметь с ними дело приходится сравнительно редко.[16–18]

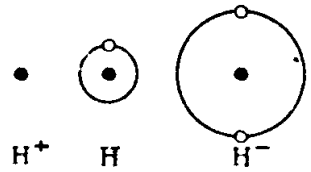


Рис. IV-1. Схема атома и ионов водорода.

По типу более или менее полярной связи водород соединяется со многими металлоидами: кислородом, хлором, серой, азотом и др. Все эти соединения, кроме кислородных, будут рассмотрены при соответствующих элементах. В их рационализированных названиях (II § 5) для атома водорода применяется термин «гидро» или «ацидо» (если желательно подчеркнуть его кислотный характер).

Водород не поддерживает горения обычных горючих веществ (являющихся соединениями углерода). Так, зажженная свеча гаснет в нем. Однако, например, кислород горит в атмосфере водорода. Отсюда видна относительность понятия «поддерживает» или «не поддерживает» горение. Обычно его относят именно к горению соединений углерода.

Сам водород горит и в чистом кислороде, и на воздухе, причем продуктом сгорания является вода. При поджигании смеси обоих газов («гремучего газа») взаимодействие протекает со взрывом. Если вместо поджигания привести эту смесь в соприкосновение с очень малым количеством мелко раздробленной платины (играющей роль катализатора), то реакция протекает быстро, но спокойно.

Реакция образования воды из водорода и кислорода сильно экзотермична:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137\ ккал$$

Помимо прямого соединения с кислородом водород способен отнимать его от окислов многих элементов: Cu, Pb, Hg и др. В результате из окисла получается свободный элемент, например:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu + 31\ ккал$$

Однако эти реакции, в которых водород выступает как восстановитель, протекают лишь при нагревании. При высоких давлениях водород вытесняет некоторые металлы также из растворов их солей.

Опыт показывает, что химическая активность водорода иногда сильно повышается. Это наблюдается тогда, когда реагирующее с ним вещество находится в непосредственном контакте с выделяющимся водо-

родом. Повышенную активность такого водорода «в момент выделения» («in statu nascendi») объясняли тем, что здесь реагируют не молекулы его, а атомы. Действительно, при реакциях получения водорода (например, действием цинка на кислоту) первоначально должны выделяться именно отдельные атомы. Если же у места их выделения имеется вещество, способное с ними реагировать, то такая реакция может происходить без предварительного образования молекул H_2.

Это представление было косвенно подтверждено, когда удалось получить атомарный водород в газообразном состоянии и изучить его реакционную способность. Оказалось, что он значительно активнее молекулярного. Так, атомарный водород уже при обычных условиях соединяется с серой, фосфором, мышьяком и т. д., восстанавливает окислы многих металлов, вытесняет некоторые металлы (Cu, Pb, Ag и др.) из их солей и вступает в другие химические реакции, на которые при тех же условиях не способен обычный молекулярный водород.[18]

Повышенная активность атомарного водорода становится понятной из следующих соображений. При химических взаимодействиях с участием обычного водорода молекула его должна распадаться на атомы. Но сама реакция такого распада (диссоциация на атомы) сильно эндотермична:

$$H_2 + 104\ ккал = H + H$$

Очевидно, что затрачиваемая на эту реакцию энергия (энергия диссоциации) должна быть восполнена энергией, выделяющейся при взаимодействии атомов водорода с введенным в реакцию веществом. Следовательно, можно ожидать, что реакции водорода, при которых выделяется менее 104 *ккал* на каждые два его грамм-атома, не будут протекать самопроизвольно. В случае взаимодействия веществ с атомарным водородом такой затраты энергии на диссоциацию уже не требуется. Поэтому здесь и возможен значительно более широкий круг реакций.

Большое количество энергии, выделяющейся при образовании молекулы водорода, объясняет ее устойчивость при обычных условиях. Вместе с тем оно же наводит на мысль о возможности *термической диссоциации* (разложения при нагревании) молекулы H_2, если сообщить ей достаточное количество тепла. Опыт показывает, что заметная термическая диссоциация водорода начинает идти примерно с 2000 °С и происходит в тем большей степени, чем выше температура. Наоборот, при понижении температуры отдельные атомы вновь соединяются в молекулы.[20–23]

Практическое применение водорода многообразно: им обычно заполняют шары-зонды, в химической промышленности он служит сырьем для получения многих весьма важных продуктов (аммиака и др.), в пищевой — для выработки из растительных масел твердых жиров и т. д. Высокая температура (до 2600 °С), получающаяся при горении водорода в кислороде, используется для плавления тугоплавких металлов, кварца и т. п. Жидкий водород является одним из наиболее эффективных реактивных топлив. Ежегодное мировое потребление водорода превышает 1 млн. *т*.[24] технически водород получают, главным образом, взаимодействием природного метана с кислородом и водяным паром (по суммарной схеме: $2CH_4 + O_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 6H_2 + 37\ ккал$) или выделяя его из коксового газа путем сильного охлаждения последнего. Иногда пользуются также разложением воды электрическим током. Транспортируют водород в стальных баллонах, где он заключен под большим давлением.[25]

Дополнения

1) Водород был впервые описан в 1766 г. Кэвендишем, который получал его действием железа и некоторых других металлов на разбавленную серную или соляную кислоту. Сама эта реакция была известна значительно раньше. Полученный легкий газ Кэвендиш принимал сперва за флогистон (I § 1), а затем за соединение флогистона с водой. Современное название дал этому элементу Лавуазье (1783 г.).

2) Водород состоит из смеси изотопов с массовыми числами 1 и 2 (^{1}H и ^{2}H). Соотношение между ними в отдельных природных объектах несколько колеблется, но более или менее близко к 6700 : 1, т. е. один атом ^{2}H (дейтерия) приходится примерно на 6700 атомов ^{1}H (протия). В ничтожных количествах — порядка одного атома на 10^{18} атомов ^{1}H — к ним примешан радиоактивный изотоп водорода ^{3}H (тритий), средняя продолжительность жизни атомов которого составляет 18 лет. Благодаря резкому количественному преобладанию протия над двумя другими изотопами природный водород может в первом приближении считаться состоящим из атомов ^{1}H.

3) Если говорить не только о земной коре, а о Вселенной в целом, то водород является самым распространенным элементом. На его долю приходится около 80% массы Юпитера и около 60% массы Сатурна. В межзвездном пространстве атомы водорода встречаются в несколько сот раз чаще, чем атомы всех остальных элементов, вместе взятых. Он резко преобладает над другими элементами также в атмосфере звезд и, в частности, является главной составной частью солнечной атмосферы. Основной состав последней может быть выражен следующими данными (в атомных процентах):

H	He	O	Mg	N	Si	S	C	Fe	Ca	Na	Ni	Al
81,75	18,17	0,03	0,02	0,01	0,006	0,003	0,003	0,0008	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002

Температура поверхности Солнца составляет около 5500 °C.

4) Основной формой существования водорода в космическом пространстве являются отдельные атомы H. Ионизация их (по схеме $H = H^+ + e$) имеет определенное значение для теплового баланса этого пространства. Возникает она (как и диссоциация молекулы H_2 на атомы) в основном за счет лучистой энергии звезд, а при обратных процессах рекомбинации ($H^+ + e = H$ и $H + H = H_2$) энергия выделяется главным образом в форме кинетической. Результатом является некоторое повышение температуры «околозвездных» областей космического пространства по сравнению с очень далекими от звезд.

5) Создаваемая за счет излучения кинетическая температура (II § 1 доп. 13) очень велика. Так, при длине волны 5000 Å (что соответствует приблизительно середине видимого спектра) для ее энергии имеем: $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = 6{,}62 \cdot 10^{-27}\frac{3 \cdot 10^{10}}{5 \cdot 10^{-5}} = 4 \times 10^{-12}$ *эрг*. Средняя энергия теплового движения частиц равна $^3/_2\ kT$, где T — абсолютная температура, а постоянная $k = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*. Из равенства $^3/_2 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot T = 4 \cdot 10^{-12}$ находим, что воспринявшая данное излучение частица обладает такой кинетической энергией, какую она имела бы при $T = 20\,000$ *град*.

6) При получении водорода действием Zn на кислоту для ускорения процесса полезно добавить к кислоте немного раствора $CuSO_4$. Получаемый действием металлов на кислоты водород обычно загрязнен примесями других газов. Для очистки его пропускают сквозь щелочной раствор перманганата ($KMnO_4 + KOH$) или хромовую смесь (раствор $K_2Cr_2O_7$ в крепкой серной кислоте). От паров воды водород освобождают, пропуская его сквозь крепкую (но не концентрированную) H_2SO_4 или слой сухого $CaCl_2$. Если требуется особенно тщательное осушение водорода, его пропускают сквозь склянку с фосфорным ангидридом (P_2O_5).

7) Наиболее чистый водород выделяется на катоде при разложении постоянным электрическим током воды, подкисленной H_2SO_4. Из других методов его лабораторного получения следует отметить:

а) действие порошкообразного алюминия на кипящую воду: в присутствии нескольких капель разбавленного раствора $KMnO_4$ происходит энергичное выделение водорода;

б) действие цинка или алюминия на крепкий раствор NaOH (выделяющийся при этом водород бывает обычно значительно чище, чем получаемый при взаимодействии тех же металлов с кислотами).

8) В отличие от прочих газов (кроме гелия), водород самопроизвольно расширяется при обычных температурах не с охлаждением, а с разогреванием. Он начинает вести себя «нормально» лишь ниже —80 °С.

Жидкий водород имеет плотность около 0,07 *г/см*^{3}, твердый — около 0,08 *г/см*^{3}. Теплота его плавления составляет 28 *кал/моль*, а теплота испарения 219 *кал/моль*. Критическая температура водорода лежит при —240 °С, а критическое давление равно 13 *атм*.

9) Равновесное ядерное расстояние (r_e) в молекуле H_2 равно 0,741 Å, а фактическое среднее расстояние между ядрами (r_0 или d) — 0,751 Å. Различие обусловлено тем обстоятельством, что колебания обоих ядер навстречу друг другу более затруднены, чем в противоположных направлениях («пружина легче растягивается, чем сжимается»).

Силовая константа связи (III § 6 доп. 10) несколько изменяется в зависимости от отнесения ее к равновесному (k_e) или фактическому среднему ядерному расстоянию (k). Для связи H—H имеем: $k_e = 5{,}7$ и $k = 5{,}1$. В литературе (кроме специально спектроскопической) обычно приводятся значения d (т. е. r_0) и k.

10) Распад молекулы водорода на атомы требует большой затраты энергии — 103,2 *ккал/моль* при абсолютном нуле или 104,2 *ккал/моль* при 25 °С. Еще большей затраты энергии требует ионизация атомов водорода: 313,6 *ккал/г-атом* при абсолютном нуле или 315,1 *ккал/г-атом* при 25 °С. Расхождения цифр обусловлены увеличением числа частиц при обоих процессах. Получаемые из спектров значения энергий соответствуют абсолютному нулю, а рассчитываемые по теплотам реакций обычно относят к 25 °С. При отсутствии специальных оговорок в дальнейшем приводятся именно последние.

11) Ионизации может подвергнуться не только атом, но и молекула того или иного вещества. В последнем случае процесс идет с образованием положительно заряженного «молекулярного иона». Для водорода имеем: $H_2 + 357$ *ккал* $= H_2^+ + e$.

В ионе H_2^+ [для которого $d(HH) = 1{,}06$ Å] между обоими ядрами осуществляется одноэлектронная связь. Последняя значительно менее прочна (энергия разрыва 62 *ккал/моль*), чем обычная двухэлектронная связь в нейтральной молекуле H_2. Возможно, что одноэлектронные связи содержат и сравнительно устойчивый в газовой фазе молекулярный ион H_3^+. Образование его по схеме $H_2 + H^+ = H_3^+$ сопровождается выделением около 70 *ккал/моль*.

12) Хорошо растворяют водород, в частности, Ni, Pt и Pd, причем один объем палладия может поглотить несколько сотен объемов водорода. Наоборот, некоторые другие металлы (например, Ag) его практически не растворяют. С растворимостью водорода в меди и железе приходится считаться при отливке изделий из них, так как взаимодействие этого газа с присутствующими в металле следами окислов ведет к образованию водяного пара, который вызывает возникновение в литье трещин и пустот. Вместе с тем способность водорода проходить сквозь нагретые металлические части аппаратуры создает большие технические трудности работы с ним при высоких температурах и давлениях.

13) Растворимость водорода в железе зависит от температуры следующим образом (объемов водорода на один объем железа):

500	700	900	1100	1200	1350	1450	1550 °С
0,05	0,14	0,37	0,55	0,65	0,80	0,87	2,05

Резкий скачок растворимости между 1450 и 1550 °С обусловлен изменением агрегатного состояния железа (т. пл. 1536 °С). Расплавленное железо содержит растворенный водород в атомарном состоянии.

14) Так как в газе самими молекулами занята лишь очень небольшая доля всего объема, один газ распространяется в другом практически, как в пустоте. Согласно кинетической теории, общее выражение для средней скорости частицы газа имеет вид $v = 145\sqrt{T/M}$ *м/сек*, где T — абсолютная температура, а M — молекулярный вес. Отсюда следует, что при одинаковых условиях средние скорости молекул различных газов обратно пропорциональны квадратным корням из их молекулярных весов. Зная из опыта относительные скорости диффузии двух газов (прямо пропорциональные средним скоростям их молекул) и молекулярный вес одного из них, можно по соотношению $v_1 : v_2 = \sqrt{M_2} : \sqrt{M_1}$ найти молекулярный вес другого.

15) Скорости молекул, о которых шла речь выше, являются средними. Действительные скорости отдельных молекул могут сильно отличаться друг от друга, причем по мере повышения температуры газа наблюдается не только общее увеличение скоростей, но и более равномерное их распределение между отдельными молекулами

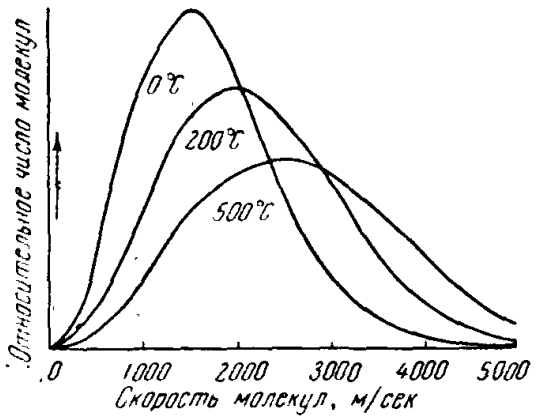


Рис. IV-2. Кривые распределения скоростей молекул водорода.

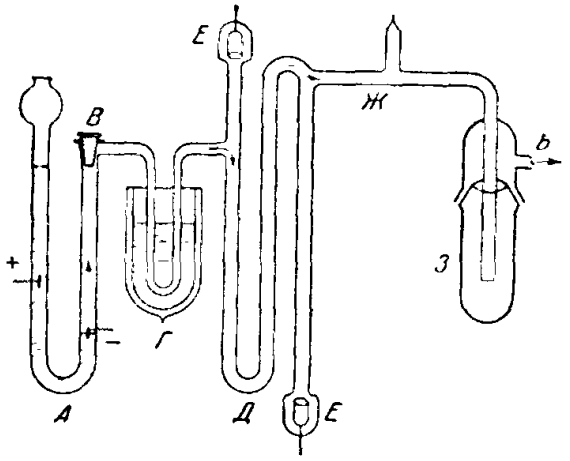


Рис. IV-3. Схема установки для получения атомарного водорода.

(рис. IV-2). Хотя во всех случаях подавляющее большинство частиц имеет скорости, близкие к средней, все же в газе всегда содержатся и молекулы гораздо более быстрые, в частности достигающие необходимой для преодоления земного притяжения скорости 11,2 *км/сек*. Это обстоятельство обусловливает постоянную потерю водорода (и гелия) верхними слоями атмосферы.

Аналогичный показанному на рис. IV-2 характер имеют кривые распределения скоростей и для других газов. Само собой разумеется, что величина скорости не является постоянной характеристикой той или иной молекулы, а отражает лишь ее состояние в данный момент времени.

16) Следует отметить, что понятия «сродство к электрону» и «электросродство» (III § 5 доп. 13) отнюдь не совпадают: первое относится к изолированному атому, тогда как второе — к атому в молекуле. Сам по себе термин «электросродство» более правилен, чем термин «электроотрицательность», так как речь идет о тенденции входящего в состав молекулы атома к присвоению электронного облака валентной связи, а не о состоянии этого атома.

17) Образование ионов H^- (по схеме $H + e = H^- + h\nu$) играет, по-видимому, значительную роль в процессе возникновения солнечного излучения. Не исключена также возможность их промежуточного образования в процессе взаимодействия металлов с кислотами (по схемам, например, $Zn + H^+ = Zn^{2+} + H^-$ и затем $H^- + H^+ = H_2$).

18) Хотя сродство к электрону молекулы H_2 отрицательно (—16 *ккал/моль*), имеются указания на возможность кратковременного существования молекулярных ионов H_2^- в электроразряде. Сродство к электрону отрицательно и у атомов инертных газов (соответственно —12, —18 и —23 *ккал/г-атом* для He, Ne и Ar).

19) Атомарный водород удобно получать действием на обычный водород тихого электрического разряда. При этом часть молекул распадается на атомы, которые под

уменьшенным давлением соединяются в молекулы не моментально, благодаря чему и могут быть изучены химические свойства атомарного водорода. Одна из служащих для этой цели установок схематически показана на рис. IV-3. Образующийся в электролизере *А* водород засасывается расположенным за выходом *Б* насосом через регулирующий давление (в пределах 0,1—1 *мм рт. ст.*) вентиль *В* и погруженную в жидкий воздух трубку *Г* (для освобождения от водяного пара) в пространство *Д*, где между электродами *Е* происходит тихий разряд. Полученный атомарный водород действует в трубке *Ж* на исследуемое вещество, причем продукты реакции собираются в пространстве *З* (которое при надобности охлаждается). Под давлением в 0,2 *мм рт. ст.* время существования атомарного водорода составляет около 1 *сек.*

Аналогично водороду может быть получен в атомарном состоянии и к и с л о р о д. Его химическая активность при переходе в атомарное состояние тоже резко возрастает.

20) Термическая диссоциация водорода (под обычным давлением) характеризуется следующими данными:

Абсолютная температура, °К	2000	2500	3000	3500	4000	5000
Диссоциированная часть, %	0,088	1,31	8,34	29,6	63,9	95,8

Переход водорода в атомарное состояние может вызываться также излучением с длинами волн менее 850 А. Этим и обусловлено резкое преобладание атомарного водорода над молекулярным в космическом пространстве.

21) Соединение атомов водорода в молекулы протекает значительно быстрее на поверхности металлов, чем в самом газе. При этом металл воспринимает ту энергию, которая выделяется при образовании молекул, и нагревается до очень высоких температур. Последнее создает возможность технического использования атомарного водорода для т. н. атомно-водородной сварки металлов.

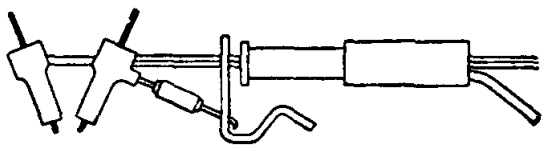


Рис. IV-4. Горелка для атомно-водородной сварки.

Схема применяемого для этого аппарата изображена на рис. IV-4. Между двумя вольфрамовыми стержнями создается электрическая дуга, сквозь которую по облегающим стержни трубкам пропускается ток водорода. При этом часть молекул H_2 распадается на атомы, которые затем вновь соединяются на металлической поверхности, помещаемой недалеко от дуги. Металл может быть таким путем нагрет выше 3500 °С. В этих условиях происходит быстрая и прочная сварка отдельных его кусков. Большим достоинством атомно-водородной сварки является равномерность нагрева, позволяющая сваривать даже очень тонкие металлические детали.

22) То обстоятельство, что соединение атомов водорода осуществляется гораздо легче на твердой поверхности, чем в самом газе, становится понятным из следующих соображений. При реакции по схеме $H + H = H_2$ молекула водорода заключает в себе и кинетическую энергию обоих соединяющихся атомов, и энергию их взаимодействия. В сумме это дает запас энергии, с избытком достаточный для обратной диссоциации молекулы H_2 на атомы. Такая диссоциация не происходит только в том случае, если молекула быстро освобождается от избытка энергии, передавая его какой-либо другой частице. В самом газе это может осуществиться лишь путем т р о й н о г о столкновения по схеме $H + H + X \rightarrow H_2 + X$, где X — частица, воспринимающая избыток энергии. Но вероятность тройного столкновения несравненно меньше вероятности двойного, и поэтому в газе рекомбинация (обратное соединение) атомов H идет сравнительно медленно. Напротив, у твердой поверхности к образованию молекулы может вести каждое д в о й н о е столкновение атомов H, так как воспринимающая избыток энергии частица (в виде атома или молекулы вещества самой поверхности) всегда имеется.

23) Если в колбу электрической лампы ввести водород (вместо аргона), то около раскаленной вольфрамовой нити будет происходить частичная диссоциация молекул H_2 на атомы. Энергия рекомбинации последних на покрытой специальным составом

(люминофором) внутренней поверхности колбы вызывает ее интенсивное свечение. Было показано, что от таких ламп при равной мощности можно получать значительно больше света, чем от обычных.

24) Эффективность жидкого водорода как реактивного топлива гораздо выше, чем спирта или керосина (II § 3 доп. 9). Так, в комбинации с кислородом он может дать удельный импульс 390 *сек*.

25) Баллоны для хранения водорода рассчитаны на давление 150 *ат*. Они окрашиваются в темно-зеленый цвет и снабжаются красной надписью «Водород».

§ 2. Химическое равновесие. Если смешать газообразные водород и кислород, то взаимодействие между ними в обычных условиях не происходит. Заметные количества воды (водяного пара) начинают очень медленно образовываться лишь примерно с 400 °С. Дальнейшее нагревание исходной смеси настолько ускоряет процесс соединения, что выше 600 °С реакция протекает со взрывом, т. е. моментально.

Таким образом, скорость реакции образования воды из элементов сильно зависит от внешних условий. Для возможности количественного изучения этой зависимости необходимо прежде всего уточнить сами единицы измерения. *Скорость химической реакции характеризуется изменением концентраций реагирующих веществ* (или продуктов реакции) *за единицу времени*. Концентрацию чаще всего выражают числом молей в литре, время — секундами, минутами и т. д., в зависимости от скорости данной реакции.

При изучении любого объекта мы всегда так или иначе отграничиваем его от окружающего пространства. Вещество или смесь веществ в определенном ограниченном объеме (например, в объеме сосуда) называется *химической системой*, а отдельные образующие данную систему вещества носят название ее компонентов. Далее предполагается, что рассматриваемая система представляет собой газ или раствор.

Молекулы той или иной системы могут взаимодействовать лишь при столкновениях. Чем чаще они будут происходить, тем быстрее пойдет реакция. Но число столкновений в первую очередь зависит от концентраций реагирующих веществ: чем они значительнее, тем больше и столкновений. Наглядным примером, иллюстрирующим влияние концентрации, может служить резко различная энергичность сгорания веществ в воздухе (около 20% кислорода) и в чистом кислороде.

Общую формулировку влияния концентрации на скорость химических реакций дает **закон действия масс**: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Так, для реакции $A + B = C$ имеем $v = k$ [A][B], где v — скорость; k — коэффициент пропорциональности (константа скорости); [A] и [B] — концентрации веществ A и B. Если во взаимодействие вступают сразу несколько частиц какого-либо вещества, то его концентрация должна быть возведена в степень с показателем, равным числу частиц, входящему в уравнение реакции. Например, выражение для скорости реакции по схеме $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ будет: $v = k[H_2]^2[O_2]$.[1–4]

Кроме концентраций реагирующих веществ, на скорость реакции должна влиять *температура*, так как при ее повышении возрастает скорость движения молекул, в связи с чем увеличивается и число столкновений между ними.

Опыт показывает, что при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается примерно в три раза. Между тем, согласно кинетической теории увеличение числа столкновений при повышении

температуры очень невелико и совершенно не соответствует подобным ускорениям реакций.[5]

Это расхождение теории и опыта является, однако, лишь кажущимся. Действительно, химическая реакция не обязательно должна происходить при каждом столкновении частиц реагирующих веществ — может быть очень много таких встреч, после которых молекулы расходятся неизмененными. Лишь тогда, когда взаимное расположение частиц в момент столкновения благоприятно для реакции и сталкиваются молекулы достаточно активные, т.е. обладающие большим запасом энергии, они вступают в химическое взаимодействие.

Относительное число подобных «успешных» встреч в первую очередь определяется природой самих реагирующих веществ. Поэтому при одинаковом общем числе столкновений молекул скорости отдельных реакций могут быть весьма различны. С другой стороны, при повышении температуры не только растет общее число столкновений, но резко возрастает и доля успешных — поэтому так быстро увеличиваются скорости реакций при нагревании. Для различных веществ число активных молекул возрастает при этом в неодинаковой степени — отсюда различия в ускорениях отдельных реакций.[6–14]

Если при температурах около 1000 °С водород и кислород со взрывом соединяются, образуя воду, то, наоборот, при 5000 °С вода со взрывом распадается на водород и кислород. Обозначая это схематически, имеем:

$$\text{водород} + \text{кислород} \underset{\text{при 5000 °C}}{\overset{\text{при 1000 °C}}{\rightleftharpoons}} \text{вода}$$

Очевидно, что при некоторых промежуточных температурах должны быть возможны обе реакции. Это действительно имеет место в интервале 2000—4000 °С, когда одновременно происходит и образование молекул воды из водорода и кислорода и распад молекул воды на водород и кислород. При этих условиях реакция взаимодействия водорода с кислородом становится, следовательно, заметно **обратимой.** Вообще, обратимыми называются реакции, протекающие одновременно в обоих противоположных направлениях. При их записи вместо знака равенства часто пользуются противоположно направленными стрелками:

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$$

Для скоростей обеих отвечающих данной схеме * взаимно противоположных реакций можно составить следующие выражения:

$$v_1 = k_1 [H_2]^2 [O_2] \qquad \text{и} \qquad v_2 = k_2 [H_2O]^2$$

Если $v_1 > v_2$, то за единицу времени молекул воды будет образовываться больше, чем распадаться; если $v_1 < v_2$, то распадаться будет больше, чем образовываться. Наконец, если $v_1 = v_2$, число распадающихся и образующихся за единицу времени молекул воды будет одинаково.

Допустим, что до 3000 °С нагрет водяной пар. В первый момент молекул водорода и кислорода еще не имеется и $v_1 = 0$. Наоборот, скорость v_2 велика, так как молекул воды много. В следующий момент,

* В действительности процесс образования воды из элементов протекает значительно сложнее (VII § 2 доп. 19).

когда часть их успела разложиться, скорость v_1 становится уже заметной, а скорость v_2 несколько уменьшается. По мере дальнейшего разложения воды v_1 продолжает увеличиваться, v_2 — уменьшаться. Наконец, наступает такой момент, когда обе скорости становятся равными.

Если исходить не из водяного пара, а из водорода и кислорода, то подобным же образом приходим к тем же результатам. И в том и в другом случае при равенстве скоростей обеих реакций устанавливается **химическое равновесие**, внешне характеризующееся тем, что концентрации водорода, кислорода и водяного пара при неизменных условиях остаются постоянными сколь угодно долгое время.

Из рассмотренного вытекает, что *химическое равновесие является равновесием динамическим*: оно обусловлено не тем, что, дойдя до него, процесс прекращается, а тем, что обе взаимно противоположные реакции протекают с одинаковыми скоростями. Все время идет и образование молекул воды и их распад, но число образующихся за единицу времени молекул равно числу распадающихся. Поэтому нам и кажется, что изменений в системе не происходит.[15]

Пользуясь выведенными выше выражениями для скоростей прямой и обратной реакций, можно подойти к важному понятию о *константе равновесия*. Так, при равновесии $v_1 = v_2$, откуда имеем

$$k_1 [H_2]^2 [O_2] = k_2 [H_2O]^2$$

Для разъединения концентраций и констант скоростей делим обе части равенства на $k_2[H_2]^2[O_2]$ и получаем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 [O_2]}$$

Но частное от деления двух постоянных (при данных внешних условиях) величин — k_1 и k_2 — есть также величина постоянная. Она называется константой равновесия и обозначается буквой K. Таким образом:

$$\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2 [O_2]} = K$$

Из изложенного вытекает практическое правило для составления выражений констант равновесия: в числителе дроби пишется произведение концентраций веществ правой части уравнения реакции, в знаменателе — левой части (или наоборот). При этом концентрация каждого вещества вводится в степени, равной числу его частиц, входящих в уравнение реакции. Числовое значение константы характеризует положение равновесия при данной температуре и не меняется с изменением концентраций реагирующих веществ.[16]

Связанные с константами равновесий количественные расчеты составляют предмет одного из важнейших отделов физической химии. Но даже в качественной форме выражение для константы равновесия дает ценные указания по вопросу о взаимном влиянии концентраций отдельных компонентов равновесной системы.

Пусть в систему $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ вводится избыток водорода. Постоянство значения константы равновесия может быть при этом сохранено только в том случае, если соответственно уменьшится концентрация кислорода и увеличится концентрация водяного пара. Практически это означает, что, желая при данных внешних условиях полнее использовать кислород, следует увеличивать концентрацию водорода. С другой стороны, чтобы полнее использовать водород, нужно вводить в систему избыток кислорода.

Того же эффекта — лучшего использования одного из реагирующих веществ — можно иногда добиться и путем уменьшения концентрации другого участника реакции. Допустим, что система $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ заключена в сосуде, непроницаемом для водяного пара и кислорода, но пропускающем водород. Тогда последний будет покидать систему, уменьшая тем самым знаменатель выражения для константы равновесия. В силу постоянства K неизбежным результатом этого явится дальнейшее разложение водяного пара и накопление в сосуде свободного кислорода.

До сих пор равновесные системы рассматривались при неизменных внешних условиях. Общую формулировку влияния их изменения дает **принцип смещения равновесий** (Ле-Шателье, 1884 г.), который может быть выражен следующим образом: *если на равновесную систему производить внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону, указываемую этим воздействием, и до тех пор, пока нарастающее в системе противодействие не станет равно внешнему действию.*

Общая формулировка принципа смещения равновесий наглядно иллюстрируется на примере следующей механической системы. Представим себе пружину, вделанную в неподвижную опору. Предоставленная самой себе, подобная система находится в равновесии. Если прилагать какую-то определенную внешнюю силу для растяжения пружины, то равновесие системы смещается в сторону, указываемую этим внешним воздействием, — пружина растягивается. Однако при этом возникают и по мере деформации пружины все более увеличиваются силы ее упругости, т. е. в системе нарастает противодействие. Наконец, наступает такой момент, когда это противодействие становится равным внешнему действию: устанавливается новое равновесное состояние, отвечающее растянутой пружине, т. е. смещенное относительно исходного в сторону, указываемую внешним воздействием.

Принцип смещения равновесий необычайно широк. Именно поэтому его общая формулировка несколько расплывчата. Ниже этот принцип детальнее рассматривается в применении к важнейшим для химии внешним условиям — температуре и давлению.

Уравнение $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 116$ *ккал* показывает, что соединение водорода с кислородом сопровождается выделением тепла, а распад водяного пара на элементы — его поглощением. Если мы имеем рассматриваемую систему в равновесии при некоторой температуре и затем нагреваем ее, то равновесие последовательно смещается в сторону образования все бóльших концентраций свободных водорода и кислорода. Но по закону действия масс одновременно ускоряется и идущая с выделением тепла реакция их соединения, т. е. в системе постепенно нарастает противодействие. Новое равновесие установится тогда, когда концентрации свободных водорода и кислорода возрастут настолько, что выделяемое при их взаимодействии количество тепла станет равно сообщаемому за то же время системе извне.

Чем больше тепла сообщается системе, тем более это благоприятствует распаду водяного пара, т. е. эндотермической реакции. Наоборот, отвод тепла от системы путем ее охлаждения затрудняет распад водяного пара и тем самым благоприятствует более полному соединению водорода с кислородом, т. е. экзотермической реакции. Следовательно, при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при охлаждении — в сторону экзотермической.

Для газообразной системы $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ имеем в левой части уравнения 3 молекулы, в правой — 2 молекулы. Применяя закон

Авогадро, находим, что если бы весь водяной пар разложился на водород и кислород, то система занимала бы 3 объема, а если бы распада совсем не было, — 2 объема. Фактически занимаемое системой число объемов должно быть некоторым промежуточным, зависящим от положения равновесия, причем смещение последнего в сторону образования водяного пара ведет к уменьшению объема, а в сторону его распада — к увеличению.

Изменение оказываемого на газообразную систему внешнего давления должно вызывать соответствующее изменение ее объема. При повышении давления он будет уменьшаться, при понижении — увеличиваться. Допустим, что оказываемое на систему давление повышается. Равновесие при этом смещается в сторону образования водяного пара, т. е. его относительная концентрация возрастает. Но по закону действия масс соответственно ускоряется идущее с увеличением объема разложение водяного пара на элементы. Результатом этого является нарастание в системе противодействия. Новое состояние равновесия установится при такой концентрации водяного пара, когда создаваемое самой системой давление станет равно производимому на нее извне.

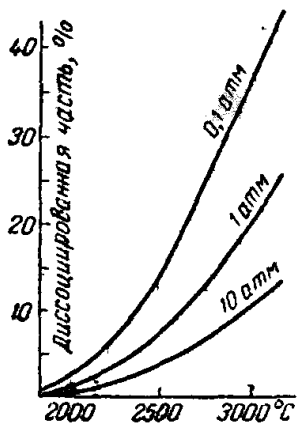


Рис. IV-5. Равновесие термической диссоциации воды.

Таким образом, при увеличении внешнего давления на систему $2H_2O + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ равновесие сместится в сторону образования воды, при уменьшении — в сторону ее распада. На рис. IV-5 показано равновесие *диссоциации* (т. е. обратимого распада) воды на водород и кислород при различных температурах и давлениях. Сопоставляя данные при какой-либо одной температуре, можно видеть влияние на диссоциацию увеличения и уменьшения давления.

Подобно рассмотренному выше случаю диссоциации воды, внешнее давление влияет и на положение равновесия других обратимых реакций между газами, протекающих с изменением объема. Последнее же обусловлено разным числом молекул в левой и правой частях уравнения реакции.

Отсюда вытекает формулировка принципа смещения равновесий применительно к влиянию давления на равновесие *обратимых газовых реакций*: при увеличении давления равновесие смещается в сторону образования меньшего числа молекул, при уменьшении — в сторону большего. Если общее число молекул в левой и правой частях уравнения реакции одинаково, изменение давления не влияет на положение химического равновесия.[17]

Так как занимаемые твердыми и жидкими веществами объемы лишь очень мало меняются в процессе реакции, изменение давления почти не влияет на равновесия подобных («конденсированных») систем. В смешанных случаях, когда одновременно имеются вещества различных агрегатных состояний, для учета влияния давления на равновесие практическое значение обычно имеет только число молекул газообразных веществ.

Пример. Пусть имеется система $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$. Подходя к подсчету числа частиц формально (2 слева и 2 справа), можно было бы сделать вывод, что давление не влияет на равновесие данной системы. Однако газами являются только CO_2 и CO (тогда как C — твердое тело). Поэтому повышение давления будет смещать рассматриваемое равновесие влево, а понижение давления — вправо.

Если равновесие какой-либо обратимой реакции очень сильно смещено в одну сторону, то она представляется нам при данных условиях *необратимой*, т. е. способной протекать только в одном направлении. Например, когда водород соединяется с кислородом при 1000 °С, нам кажется, что свободных молекул водорода и кислорода совершенно не остается. На самом деле ничтожно малое количество этих молекул все же имеется, причем за единицу времени их столько же образуется из водяного пара, сколько соединяется.

Таким образом, в действительности обратимые реакции являются таковыми во всем интервале температур, при которых вообще могут существовать рассматриваемые вещества. Практически же обратимость заметна лишь в некотором более узком интервале, например для реакции образования воды (под обычным давлением) между 2000 и 4000 °С.

При таком более широком рассмотрении подавляющее большинство химических процессов оказывается принадлежащим к типу обратимых, но часто с настолько смещенным в одну сторону равновесием, что их обратимость практически незаметна до тех пор, пока соответственно не изменятся внешние условия. Именно эта распространенность обратимых реакций обусловливает особую важность для химии изучения равновесий и условий их смещения.[18, 19]

Дополнения

1) Близкие закону действия масс идеи содержались уже в работах Бертолле. Он не смог их обобщить и правильно выразить, так как в то время неясна была разница между концентрацией и общим количеством вещества. В результате поражения Бертолле при полемике с Прустом, как это часто бывает, вместе со всем неверным в его идеях было отвергнуто и все верное. Из-за этого закон действия масс и вошел в науку сравнительно поздно. В его разработке участвовал ряд исследователей и современная формулировка этого закона складывалась постепенно.

2) Закон действия масс может быть выведен на основе следующего положения *теории вероятностей*: вероятность одновременного осуществления независимых событий равна произведению вероятностей каждого из них. Для того чтобы произошло химическое взаимодействие, необходимо столкновение реагирующих молекул, т. е. одновременное нахождение их в заданной точке пространства. Вероятность (w) такого нахождения для молекулы каждого из веществ прямо пропорциональна его концентрации, т. е. $w_А = a$[А], $w_Б = б$[Б] и т. д., где a, $б$ и т. д. — коэффициенты пропорциональности. Отсюда общее число столкновений за единицу времени $u = w_А \cdot w_Б = \ldots$ $\ldots = a$[А]$\cdot б$[Б]$\ldots$ Но успешными, приводящими к химическому взаимодействию, будут не все такие столкновения, а лишь некоторая их доля (α), величина которой при данных внешних условиях зависит только от природы реагирующих веществ. Поэтому скорость реакции $v = \alpha \cdot u = \alpha \cdot a$[А]$\cdot б$[Б]$\ldots$ Объединяя все константы (α, a, $б$ и т. д.) в одну, получаем закон действия масс. Числовое значение константы скорости (k) выражает скорость реакции в тот момент, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице.

3) Возможность осуществления химической реакции должна быть, вообще говоря, тем большей, чем меньшее число отдельных частиц в ней участвует. Это число частиц определяет *молекулярность* реакции. Так, реакция, сводящаяся к самопроизвольному распаду одной молекулы, является мономолекулярной, обусловленная столкновением двух частиц — бимолекулярной, трех частиц — тримолекулярной и т. д. Мономолекулярные реакции сравнительно редки. Напротив, бимолекулярные представляют наиболее частый случай. Тримолекулярные реакции уже гораздо более редки, а тетрамолекулярные практически не встречаются. Как видно из рис. IV-6, молекулярность реакции

существенно сказывается на ходе изменения концентрации реагирующих веществ во времени.

Следует подчеркнуть, что действительная молекулярность химического процесса далеко не всегда совпадает с той кажущейся молекулярностью, которая вытекает из суммарного уравнения реакции. «Эмпирические уравнения процессов стоят приблизительно в таком же отношении к истинному течению реакций, как эмпирические формулы органических соединений к их конституционным формулам» (Н. А. Шилов). Расхождение между действительной и кажущейся молекулярностями могут иметь место во всех тех случаях, когда процесс протекает не непосредственно по суммарному уравнению реакции, а через промежуточные стадии. Ход всего процесса определяется в подобных случаях его самой медленной стадией.

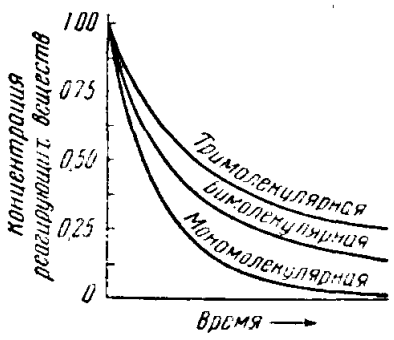


Рис. IV-6. Зависимость хода протекания реакции от ее молекулярности.

Например, около 500 °С с измеримой скоростью идет формально пятимолекулярная реакция: $4HBr + O_2 = 2H_2O + 2Br_2$. Между тем опыт показывает, что она бимолекулярна. По-видимому, в действительности имеют место следующие стадии:

$HBr + O_2 = HOOBr$	медленная реакция
$HOOBr + HBr = 2HOBr$	быстрая »
$2(HOBr + HBr = H_2O + Br_2)$	быстрая »

Таким образом, экспериментальное определение хода реакции во времени часто дает возможность устанавливать ее действительную молекулярность и делать важные выводы по вопросу о химизме изучаемого процесса. Однако не следует забывать, что «вывод микроскопического механизма из макроскопических данных никогда не бывает вполне однозначным, и за одной и той же суммарной картиной могут скрываться разные элементарные механизмы» (С. З. Рогинский).

4) Если в газовых смесях или растворах столкнуться могут любые частицы, то иначе обстоит дело при химических процессах, протекающих с участием *твердого* вещества; очевидно, что в реакцию могут вступать только частицы его поверхности. Поэтому и скорость процесса зависит в данном случае не от объемной концентрации, а от величины поверхности. Условия для протекания реакции будут, следовательно, тем более благоприятны, чем сильнее измельчено твердое вещество.

5) Число, характеризующее ускорение реакции при нагревании на 10 *град*, часто называют ее температурным коэффициентом скорости. Для подавляющего большинства реакций значения этих коэффициентов при обычных условиях находятся в пределах 2—4. По мере повышения температуры они постепенно уменьшаются, приближаясь к единице.

Если исходить из среднего значения температурного коэффициента скорости (3), то нагревание от некоторой начальной температуры ($t_н$) до некоторой конечной ($t_к$) вызывает ускорение реакции в 3^w раз, где $w = (t_к - t_н) : 10$. Например, при нагревании на 100 *град* она ускоряется в 59 тыс. раз. Между тем число столкновений молекул за единицу времени растет пропорционально $\sqrt{T}$, где T — абсолютная температура. Если нагревание производилось, например, от 0 до 100 °С, то число столкновений возрастет всего в $\sqrt{373} : \sqrt{273} = 1{,}2$ раза.

6) Средняя кинетическая энергия молекул приблизительно равна $0{,}002\ T$ *ккал/моль*, где T — абсолютная температура. Для обычных условий она составляет около 0,6 *ккал/моль*, а продолжительность соприкосновения молекул при столкновениях оценивается величинами порядка 10^{-12} *сек*. За столь короткое время молекулы успевают прореагировать лишь при наличии особо благоприятных условий. Однако общее число столкновений так велико, что даже при одном успешном столкновении из миллиарда (т. е. при $\alpha = 10^{-9}$) бимолекулярная реакция протекала бы почти мгновенно.

Следует отметить, что число столкновений молекул в растворе значительно больше, чем в газе с той же их концентрацией.

7) Важным условием возможности осуществления химической реакции является подходящее взаимное расположение молекул в момент столкновения. Например, взаимодействию молекул H—H и I—I благоприятствует их сближение при параллельности валентных связей. Относительная вероятность возникновения благоприятного для той или иной реакции пространственного расположения молекул оценивается т. н. стерическим фактором (числовое значение которого входит в величину α). Например, для рассматриваемой реакции этот фактор близок к 0,1, т. е. благоприятное взаимное расположение молекул H_2 и I_2 возникает в среднем лишь при одном их столкновении из каждых десяти.

8) Другим важным условием возможности осуществления химической реакции является достаточная реакционная способность молекул в момент столкновения. Особенно реакционноспособными, активными молекулами могут быть наиболее «быстрые», обладающие значительной кинетической энергией (ср. рис. IV-2). Ими могут быть также молекулы возбужденные, у которых некоторые электроны находятся не на нормальном, а на каком-либо более высоком энергетическом уровне. Наконец, активными могут быть молекулы, внутреннее строение которых (расстояние между атомными ядрами и т. д.) в момент столкновения отличается от наиболее устойчивого. Во всех этих случаях избыточная энергия молекулы обусловливает ее повышенную химическую активность.

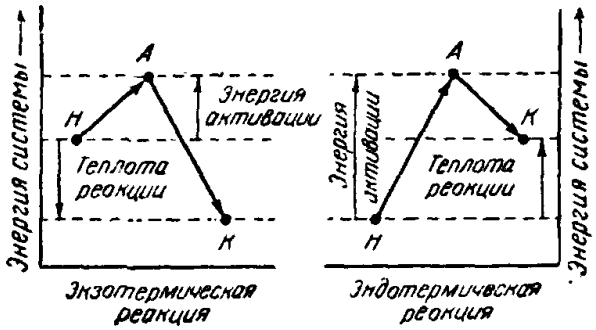


Рис. IV-7. Схема протекания активированных реакций.

9) Рассматриваемые представления имеют большой принципиальный смысл, так как означают отказ от признания абсолютности тождества всех молекул данного вещества. «Большинство естествоиспытателей все еще воображает, что тождество и различие являются непримиримыми противоположностями, а не односторонними полюсами, которые представляют собою нечто истинное только в своем взаимодействии, во включении различия в тождество» (Энгельс). Как следует из изложенного выше, в настоящее время никоим образом нельзя утверждать, что все частицы какого-нибудь вещества даже при одних и тех же внешних условиях абсолютно одинаковы во всех отношениях.

10) Энергия, необходимая для активирования исходных частиц, носит название *энергии активации* соответствующей реакции. Как видно из показанных на рис. IV-7 схем, затрачиваемая на перевод начальных продуктов (*H*) в активное состояние (*A*) энергия полностью или частично вновь выделяется при переходе к конечным продуктам (*K*). Поэтому определяемая разностью энергий начальных и конечных продуктов теплота реакции от энергии активации не зависит. Вместе с тем весьма различная в отдельных случаях энергия активации является основным фактором, определяющим скорость реакции: чем больше эта энергия, тем меньше молекул обладают ею при данной температуре и тем медленнее идет реакция. Как правило, процессы с энергиями активации менее 10 *ккал/моль* протекают при обычных температурах неизмеримо быстро, а с энергиями активации более 30 *ккал/моль* — неизмеримо медленно.

От величины энергии активации зависит также температурный коэффициент скорости. Значениям его 2, 3 и 4 при обычных температурах соответствуют энергии активации 14, 21 и 28 *ккал/моль*.

11) С точки зрения механизма молекулярного взаимодействия, энергия активации необходима для возбуждения переходного состояния реагирующей системы. Как видно из рис. IV-8, процесс синтеза HI проходит через промежуточное образование «активного комплекса», в котором исходные связи (H—H и I—I) уже расслаблены,

а конечные (H—I) еще не вполне сформированы. Энергия активации рассматриваемой реакции равна 39 *ккал/моль*.

12) Если исходные вещества могут одновременно взаимодействовать друг с другом по двум (или более) различным направлениям, то такие реакции называются *параллельными*. Из них преимущественно протекает та, которая требует и наименьшей энергии активации. Следует подчеркнуть, что даже небольшие различия в этой энергии сказываются на относительных скоростях параллельных реакций очень сильно.

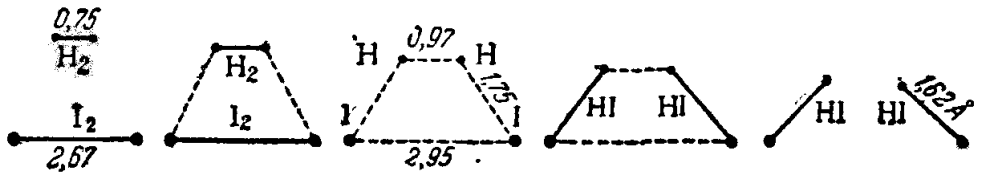


Рис. IV-8. Схема хода реакции $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$.

13) Параллельные реакции гораздо более распространены, чем то кажется на первый взгляд. Лишь сравнительно немногие химические процессы протекают «чисто», т. е. практически полностью по одному определенному уравнению. Такие реакции особенно ценны для аналитической химии.

14) В подавляющем большинстве случаев уравнение реакции описывает лишь основной (т. е. количественно преобладающий) процесс. Одновременно протекающие «побочные» реакции обычно не оговариваются, однако считаться с их возможностью приходится почти всегда. По отношению к основному процессу они могут быть либо параллельными (т. е. непосредственно от него не зависящими), либо последовательными (т. е. дальнейшими реакциями продуктов основного процесса).

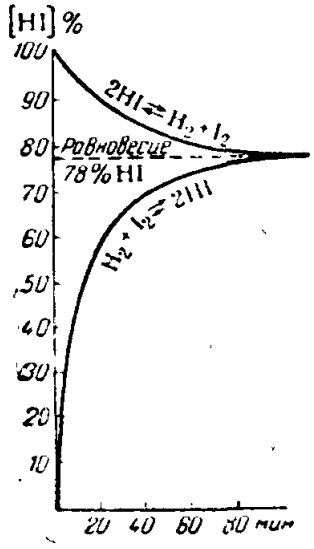


Рис. IV-9. Двусторонний подход к равновесию.

15) Для изучения химических равновесий применяется ряд различных методов. Одним из наиболее общих является «замораживание» равновесий. Метод основан на том, что при достаточно низких температурах скорость реакции падает практически до нуля. Если, например, в тугоплавкой металлической трубке поместить смесь водорода с кислородом и выдержать ее некоторое время при 2500 °C, то установится соответствующее этой температуре равновесие между исходными газами и водяным паром. При очень быстром охлаждении трубки равновесие не успевает сместиться, а в дальнейшем оно не смещается из-за крайне малой скорости реакции при низких температурах. Благодаря этому анализ содержимого трубки даст результаты, соответствующие положению равновесия при 2500 °C. Для контроля опыт повторяют, достигая равновесия с другой стороны — в нашем примере, вводя первоначально в трубку не смесь водорода с кислородом, а воду. Результаты обоих опытов должны совпасть, так как одно и то же положение равновесия одинаково достижимо с обеих сторон.

16) В качестве простейшего примера экспериментального определения константы равновесия могут быть приведены полученные при 445 °C данные для реакции: $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$. Рис. IV-9 показывает, что при подходе с обеих сторон в рассматриваемой системе приблизительно через 2 *ч* достигается одно и то же равновесное состояние (78% HI, 11% H_2 и 11% паров I_2 по объему). Найденные на опыте значения равновесных концентраций (в *моль/л*) при различных неэквивалентных соотношениях реагирующих веществ и вычисленные из них величины константы равновесия сопоставлены ниже:

$$\frac{[H_2]\,[I_2]}{[HI]^2} = K$$

$[H_2]$	0,0268	0,0099	0,0032	0,0017	0,0003
$[I_2]$	0,0002	0,0020	0,0078	0,0114	0,0242
[HI]	0,0177	0,0328	0,0337	0,0315	0,0202
K	0,017	0,018	0,022	0,020	0,018

Как видно из приведенных данных, несмотря на значительные колебания относительных концентраций H_2 и I_2, постоянство величины K сохраняется довольно хорошо. Среднее ее значение может быть принято равным 0,02.

17) Независимость химического равновесия от давления в газообразных системах с неизменным числом молекул вполне верна лишь для идеальных газов. Так как реальные газы обладают несколько различной сжимаемостью, на самом деле равновесие даже таких систем несколько зависит от давления. Однако зависимость эта становится практически заметной лишь при высоких давлениях.

18) Вообще говоря, помимо температуры и давления, на химическое равновесие могут в большей или меньшей степени влиять и различные другие факторы. Например, было показано, что равновесие газообразной системы $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ несколько смещается вправо под действием электрического поля. Обусловлено это полярным характером молекул H_2O при неполярности молекул H_2 и O_2.

19) Чем значительнее мы изменим какой-либо влияющий на равновесие фактор, тем сильнее сместится химическое равновесие. Вместе с тем при изменении этого фактора на очень малую величину на очень малую величину сместится и равновесие. Таким образом, процесс его смещения представляется нам непрерывным. Однако эта непрерывность лишь кажущаяся: она обусловлена тем, что даже самое незначительное замечаемое нами химическое изменение связано с превращением миллиардов молекул. Очевидно, что не может произойти смещения равновесия меньшего, чем дает химическое изменение одной молекулы, а всякое иное должно соответствовать превращению целого числа молекул. Следовательно, в действительности смещение равновесия идет скачками, но настолько малыми, что для нас ряд таких скачков сливается в один непрерывный процесс.

§ 3. Вода. Природные воды всегда содержат примеси. Одни из них находятся во взвешенном состоянии, другие — в растворенном. От большей части взвешенных частиц вода может быть освобождена отстаиванием или, быстрее, фильтрованием сквозь толстые слои песка и т. п. В лаборатории для этой цели обычно применяется фильтровальная (непроклеенная) бумага. От растворенных веществ воду обычно очищают перегонкой. Такая перегнанная вода называется дистиллированной.[1,2]

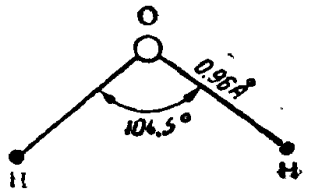


Рис. IV-10. Расположение атомных ядер в молекуле воды.

Вода состоит из 11,2 вес.% водорода и 88,8 вес.% кислорода. При образовании ее из элементов с одним объемом кислорода соединяются два объема водорода. В том же, конечно, соотношении находятся объемы газов, получаемых при разложении воды на элементы.[3]

Как видно из рис. IV-10, оба атома водорода в молекуле воды расположены по одну сторону от атома кислорода. Вследствие этого и высокой полярности связей H—O молекула H_2O в целом характеризуется значительной полярностью.[4]

Результаты определения молекулярного веса водяного пара указывают на то, что ему соответствует простейшая формула — H_2O. Наоборот, в жидком состоянии вода *ассоциирована*, т. е. наряду с простыми молекулами содержит и более сложные образования, соответствующие общей формуле $(H_2O)_n$, где $n = 2, 3, 4$ и т. д. Подобные молекулярные агрегаты все время и возникают и вновь распадаются, что можно выразить схемой:

$$n H_2O \rightleftarrows (H_2O)_n$$

При нагревании воды степень ее ассоциации уменьшается.[5–7]

Жидкая вода в тонких слоях бесцветна, а в толстых имеет голубовато-зеленый цвет. В противоположность почти всем другим веществам, плотность которых по мере охлаждения все время возрастает, вода имеет наибольшую плотность при +4° С (рис. IV-11).[8–10]

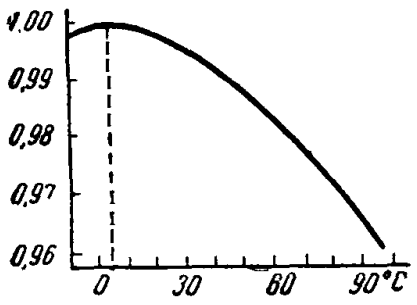


Рис. IV-11. Изменение плотности воды с температурой ($г/см^3$).

Чистая вода почти не проводит электрический ток. Она характеризуется наибольшей из всех жидких и твердых веществ удельной теплоемкостью, т.е. для нагревания воды требуется затратить больше тепла, чем для нагревания на то же число градусов равного по массе количества какой-либо другой жидкости или твердого тела. Обратно, при охлаждении вода отдает больше тепла, чем равное количество любого твердого или жидкого вещества.[11–16]

При низких температурах вода испаряется сравнительно медленно, но при нагревании давление ее пара быстро возрастает:

Температура, °С	0	5	10	15	20	25	30	40	50	75	100
Давление пара, *мм рт. ст.*	4,6	6,5	9,2	12,8	17,5	23,8	31,8	55,3	92,5	289,1	760,0

Если в каком-нибудь замкнутом пространстве над жидкой водой находится воздух, то парциальное давление в нем водяного пара соответствует приведенным значениям. Такой воздух будет насыщен водяным паром — больше содержаться в нем последнего при данной температуре не может. Обычно воздух содержит от 30 до 90% максимально возможного количества водяного пара.[17–19]

При охлаждении такого ненасыщенного водяным паром воздуха постепенно достигается состояние насыщения, после чего избыточный водяной пар начинает выделяться в виде тумана или — при резком охлаждении — в виде дождя. Если весь процесс проходит при более низких температурах, получается соответственно иней или снег. На рис. IV-12 показаны некоторые из тех красивых форм, которые имеют отдельные снежинки.

Рис. IV-12. Формы снежинок.

Когда давление пара жидкости становится равным внешнему давлению, она закипает. Для воды под нормальным атмосферным давлением (760 *мм рт. ст.*) температура кипения равна 100°С. Очевидно, что при уменьшении давления эта температура будет понижаться, при увеличении — повышаться. Некоторые данные для близких к нормальному и высоких давлений сопоставлены ниже:

Атмосферное давление, *мм рт. ст.*	730	740	750	760	770	780
Температура кипения, °С	98,9	99,3	99,6	100,0	100,4	100,7
Давление, *атм*	2	5	10	20	50	100
Температура кипения, °С	120	151	179	211	263	310

Приведенные данные показывают, что по мере роста давления температура кипения воды повышается очень быстро.[20–23]

При охлаждении воды до 0 °С она переходит в твердое состояние — лед. Плотность льда равна 0,92 *г/см*^{3}, т. е. он л е г ч е воды. Это обстоятельство имеет громадное значение для жизни природы, так как благодаря ему образующийся в водоемах лед остается на поверхности воды и предохраняет более глубокие ее слои от дальнейшего охлаждения. Если бы лед был тяжелее воды, все водоемы холодного и умеренного поясов представляли бы собой массы льда, лишь в летнее время оттаивающие с поверхности. Свойства воды в данном случае аномальны (т. е. отклоняются от общего правила), так как у громадного большинства веществ плотность в твердом состоянии больше, чем в жидком.[24–28]

Подобно воде, испаряться может и лед. Хорошо известно, например, что мокрое белье сохнет даже при больших морозах. Установлено также, что за зимний период испаряется до 30% всего выпавшего снега. Однако испарение льда идет гораздо медленнее, чем жидкой воды, так как давление водяного пара над льдом при низких температурах весьма мало:

Температура, °С	−50	−30	−20	−10	−8	−6	−4	−2	0
Давление пара, *мм рт. ст.*	0,03	0,3	0,8	1,9	2,3	2,8	3,3	3,9	4,6

Испарение льда отнюдь не является исключением. Некоторое (обычно ничтожное и не поддающееся непосредственному измерению) давление пара имеется над любым твердым веществом. Иногда оно настолько велико, что становится заметным. Примером может служить нафталин, применяемый для предохранения одежды от моли.

Так как в равновесной системе *вода* ⇄ *лед* объем льда больше объема того же количества воды, можно ожидать, что при увеличении давления равновесие сместится влево. Практически это значит, что при высоких давлениях лед будет плавиться ниже 0° С. Действительно, опыт показывает, что каждая атмосфера избыточного давления понижает температуру плавления льда приблизительно на 0,008 *град*. Таким образом, смещение точки плавления весьма незначительно. Обусловлено это тем, что объем льда лишь немногим больше объема того же количества воды.[29–33]

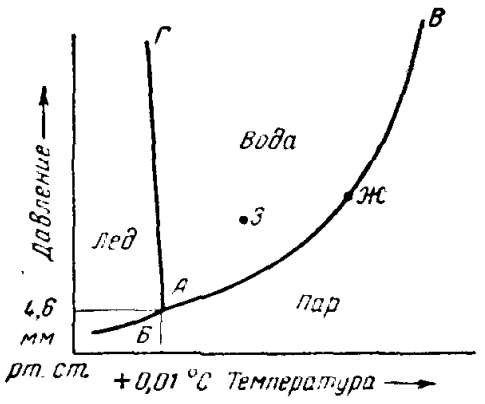


Рис. IV-13. Диаграмма состояния воды.

На основе приведенных выше данных для испарения воды и льда и плавления последнего можно построить *диаграмму состояния* воды. По оси абсцисс при этом обычно откладывается температура, по оси ординат — давление. Схематическая (т. е. без соблюдения масштаба) диаграмма состояния воды дана на рис. IV-13. Кривая *АВ* соответствует давлению пара жидкой воды, *АБ* — давлению пара льда, *АГ* — зависимости температуры плавления льда от давления.

Как отмечалось выше (§ 2), химической *системой* называется вещество или смесь веществ в определенном ограниченном объеме. Система может быть *гомогенной* и *гетерогенной*. Гомогенная система представляет собой е д и н о е по составу и внутренней структуре скопление частиц, либо одинаковых, либо разных, но полностью перемешанных

друг с другом. Такой системой будет, например, вода, раствор сахара или соли, смесь газов, однородное твердое вещество и т. п. Наоборот, система является гетерогенной, если в ней одновременно содержатся различные по составу или внутренней структуре скопления частиц, отграниченные друг от друга поверхностями раздела. К гетерогенным относятся, например, системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, льда и воды, смеси твердых веществ и т. д.

Отграниченные друг от друга составные части гетерогенной системы носят название ее фаз. *Фазой*, таким образом, называется гомогенная часть гетерогенной системы. Например, система, состоящая из двух несмешнвающихся жидкостей, двухфазна, смесь твердых веществ состоит нз стольких фаз, сколько нмеется этих веществ, и т. д. Очевидно, что всякая гомогенная система является вместе с тем и однофазной.

Если мы обратимся теперь к рис. IV-13, то увидим, что вся площадь диаграммы разбита на три части, каждая из которых соответствует области устойчивости одного из агрегатных состояний воды, т.е. одной из фаз трехфазной системы: *лед — вода — водяной пар*. Разделяющие эти области линии отвечают тем условиям температуры и давления, при которых в устойчивом состоянии находятся две фазы:

Линия *АВ* . . равновесие вода $\rightleftarrows$ пар
» *АГ* . . » лед $\rightleftarrows$ вода
» *АБ* . . » лед $\rightleftarrows$ пар

Все три линии сходятся в точке А. При отвечающих ей температуре (+0,01 °С) и давлении (4,6 *мм рт. ст.*) в устойчивом равновесии могут, следовательно, сколь угодно долго находиться все три фазы. Поэтому эта точка называется тройной.[34]

Положение тройной точки на диаграмме состояния определяет типичный для данного вещества характер изменения агрегатных состояний при обычных условиях давления. Если точка эта лежит ниже 760 *мм рт. ст.*, то последовательное нагревание твердого вещества переводит его сперва в жидкость и лишь затем в газ (пар). Напротив, если тройная точка лежит выше 760 *мм рт. ст.*, то рассматриваемое вещество переходит из твердого состояния прямо в газообразное, т.е. при нагревании возгоняется. Из изложенного следует, что для получения возгоняющегося вещества в жидком состоянии нужно производить его нагревание под достаточно высоким давлением.[35, 36]

Диаграмма состояния может быть построена для любого вещества (и смеси веществ). Она очень удобна, так как позволяет сразу определить, при каких условиях будут устойчивы данная фаза или равновесие фаз. Подобные диаграммы находят поэтому широкое практическое применение.[37—42]

С химической точки зрения вода является весьма реакционноспособным веществом. Она соединяется со многими окислами металлов и металлоидов, энергично взаимодействует с наиболее активными металлами и вступает в различные другие реакции самого разнообразного характера. Поэтому с проявлениями химических свойств воды придется в дальнейшем встречаться довольно часто. При образовании рационализированных названий химических соединений (II § 5) для молекулы H_2O применяется термин «акво» или «гидрат» (в конце названия).

Дополнения

1) Обычно применяемая в городском хозяйстве схема очистки речной воды показана на рис. IV-14. Первой операцией является добавка к воде небольшого количества сернокислого алюминия, который выделяет объемистый осадок гидроокиси алюминия, захватывающий различные взвешенные в воде частицы и тем способствующий их последующему осаждению в отстойнике. Отстоявшаяся вода фильтруется сквозь толстый слой песка, затем обеззараживается хлорированием и лишь после этого поступает в водопроводную сеть (для Москвы 4 млн. $м^3$ ежедневно).

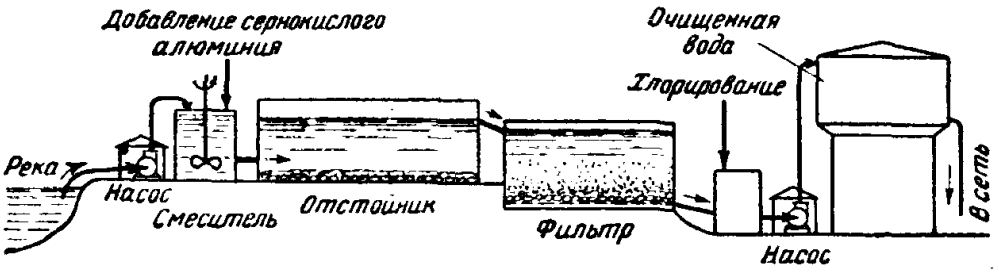


Рис. IV-14. Схема очистки речной воды.

Большие преимущества перед хлорированием во многих отношениях имеет стерилизация воды путем ее о з о н и р о в а н и я. Технически этот процесс вполне освоен, но обходится он в несколько раз дороже, что и затрудняет его широкое внедрение.

2) Перегнанная вода свободна только от нелетучих примесей. От летучих ее стараются освободить, добавляя перед перегонкой вещества, реагирующие с этими примесями и дающие с ними нелетучие продукты реакции. Все же и тогда первые порции перегоняемой воды содержат растворенные газы воздуха. В тех случаях, когда их присутствие вредит, эти порции не собирают.

Как при самой перегонке в стеклянных сосудах, так и при хранении в них дистиллированная вода загрязняется переходящими в нее из стекла щелочами. Громадному большинству ее применений эти растворенные щелочи не вредят, так как содержание их ничтожно мало. Если требуется еще более высокая чистота, то дистиллированную воду получают и сохраняют в сосудах из кварца, олова или серебра.

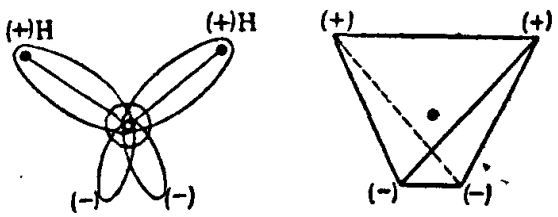


Рис. IV-15. Тетраэдрическая модель молекулы воды.

3) Термическая диссоциация водяного пара протекает по двух параллельным реакциям: $2H_2O + 116$ *ккал* $= 2H_2 + O_2$ и $2H_2O + 135$ *ккал* $= H_2 + 2OH$. Первоначально преобладает первая из них и лишь при очень высоких температурах начинает преобладать вторая.

Образующиеся в результате протекания этой реакции г и д р о к с и л ь н ы е р а д и к а л ы термически весьма устойчивы. Так, было установлено наличие их в атмосфере Солнца. В свободном гидроксиле $d(HO) = 0{,}97$ Å, $\mu = 1{,}66$, энергия связи 101 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 7{,}1$. Сродство к электрону газообразного радикала OH равно 41 *ккал/моль*, а его энергия ионизации — 13,6 *эв*.

4) Молекула H_2O имеет эффективный радиус 1,38 Å (из кристаллической структуры льда) и три момента инерции, равные 1,02; 1,92 и $2{,}95 \cdot 10^{-40}$ $г \cdot см^2$. Ее общая полярность характеризуется значением $\mu = 1{,}88$, причем структура дипольного момента не вполне ясна. Если допустить, что он обусловлен не только поляриостью связей H—O, но и орбитами свободных электронных пар атома кислорода, то молекула воды могла бы быть изображена схемами рис. IV-15 (при равномерном распределении эффективных зарядов между вершинами тетраэдра каждая из них должна иметь $\delta = \pm 0{,}17$).

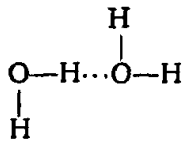
Энергия ионизации молекулы H_2O равна 12,6 *эв*, а ее сродство к электрону оценивается в 21 *ккал/моль*. Связь H—OH характеризуется силовой константой $k=7{,}8$ и средней энергией 110,5 *ккал/моль* (ср. III § 5 доп. 12).

5) Определение плотности водяного пара при температуре кипения воды дает для молекулярного веса значение 18,64, что соответствует наличию в паре около 3,5% удвоенных молекул. Существование в виде подобных молекул — $(H_2O)_2$ — довольно характерно для воды, растворенной в некоторых органических жидкостях (например, хлороформе).

Рис. IV-16. Схема ассоциации полярных молекул.

6) Вообще говоря, причиной ассоциации молекул может быть их высокая полярность. Как видно из рис. IV-16, обладающие постоянными диполями молекулы могут за счет взаимного притяжения противоположных полюсов комбинироваться по две, по три и т. д. Однако действующие при этом силы стяжения невелики, и в случае воды подобная дипольная ассоциация играет лишь второстепенную роль.

7) Основное значение для ассоциации молекул воды имеет образование так называемых *водородных связей*. Последние возникают за счет стяжения водорода одной молекулы воды с кислородом другой по приводимой схеме:



Возможность такого стяжения согласуется с допущением о наличии значительных эффективных зарядов и у водорода ($\delta_H = +0{,}33$), и у кислорода ($\delta_O = -0{,}66$) молекулы воды.

Так как при этом первоначальная связь водорода со своим «собственным» кислородом не теряется, он оказывается одновременно стянутым с двумя кислородами и тем самым связывает обе молекулы воды друг с другом. Подобным же образом, за счет образования водородных связей могут стянуться вместе три, четыре и более молекул воды. По-видимому, в жидкой воде каждая из них сцепляется с другими, в среднем, двумя водородными связями.

Прочность водородной связи гораздо меньше, чем обычных валентных (энергия ее для воды составляет примерно 5 *ккал/моль*). Поэтому стянувшиеся вместе молекулы могут разойтись, затем вновь стянуться в других комбинациях и т. д. В результате жидкая вода одновременно с простыми молекулами H_2O всегда содержит и более сложные молекулярные агрегаты $(H_2O)_n$. Расчетным путем было показано, что отдельные молекулы $(H_2O)_2$ должны присутствовать в водяном паре даже при очень высоких температурах. Имеются указания и на их наличие в атмосфере.

Необходимым условием возникновения водородных связей является достаточная полярность валентных связей водорода в исходных молекулах. Так как этому более всего удовлетворяют связи H—F, H—O и H—N, среди содержащих их соединений обычно и встречаются вещества, для которых характерна ассоциация за счет образования водородных связей. Следует отметить, что последние могут возникать и между неодинаковыми молекулами (например, воды и спирта).

8) Для индивидуальной молекулы H_2O было предложено название гидроль. Результаты попыток определения относительного содержания гидролей в воде противоречивы: по одним данным при 0, 100 и 250 °C оно составляет соответственно 25, 40 и 90%, по другим — менее 1% (при обычной температуре).

9) Причина плотностной аномалии воды точно не установлена. Предполагают, что при 0 °C вода в значительной части состоит из $(H_2O)_3$, а при нагревании ее до +4 °C тройные молекулы переходят в $(H_2O)_2$, что сопровождается увеличением плотности. При дальнейшем нагревании начинают преобладать простые молекулы и

плотность постепенно уменьшается. Аномалию плотности пытаются, следовательно, объяснить наибольшей плотностью «дигидрольной» воды.

Другое объяснение плотностной аномалии воды допускает существование в ней при низких температурах мельчайших кристаллов льда. Предполагается, что при 0 °С вода содержит 0,6% таких кристалликов, а с повышением температуры количество их очень быстро уменьшается.

Наконец, третье возможное объяснение плотностной аномалии воды исходит из наличия некоторой упорядоченности в структуре жидкостей (III § 8). Предполагается, что при нагревании от 0 до 4 °С характер этой упорядоченности у воды изменяется таким образом, что результатом является более тесное сближение частиц (ср. доп. 32).

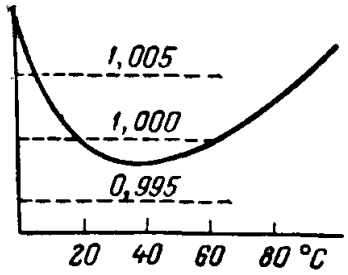


Рис. IV-17. Изменение относительной теплоемкости воды с температурой.

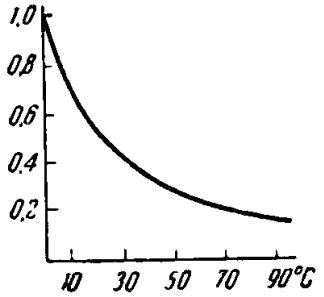


Рис. IV-18. Относительная вязкость воды.

10) Повышение давления смещает максимальную плотность воды в сторону более низких температур. Так, при 50 *атм* максимальная плотность наблюдается около 0 °С. Выше 2000 *атм* аномалия плотности воды исчезает.

11) Как и плотность, теплоемкость воды изменяется с температурой аномально. В противоположность обычно наблюдающемуся последовательному увеличению теплоемкости, для воды она сначала падает и лишь затем вновь начинает возрастать (рис. IV-17).

Теплопроводность воды значительно больше, чем у других жидкостей (кроме металлов), и изменяется тоже аномально: до 150 °С возрастает и лишь затем начинает уменьшаться. Электропроводность воды очень мала, но заметно возрастает при повышении и температуры, и давления. Критическая температура воды равна 374 °С, критическое давление 218 *атм*.

12) Быстро уменьшается при нагревании вязкость воды (рис. IV-18). Поэтому горячие водные растворы фильтруются значительно быстрее холодных. Интересно, что при сравнительно низких температурах (примерно до 20 °С) зависимость вязкости воды от давления около 1000 *атм* проходит через минимум, который при более высоких температурах не наблюдается. Растворенные соли, как правило, повышают вязкость воды.

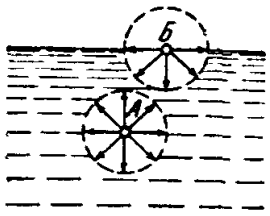


Рис. IV-19. Схема возникновения поверхностного натяжения.

13) Показатель преломления воды на протяжении видимого спектра почти не изменяется (1,33 для красных лучей и 1,34 для фиолетовых при 20 °С). С повышением температуры он несколько уменьшается, а с повышением давления возрастает. Инфракрасные лучи поглощаются водой очень сильно, тогда как для ультрафиолетовых она довольно прозрачна.

14) Скорость распространения звука в воде (около 1400 *м/сек* при 4 °С) примерно в 4 раза больше, чем в воздухе. По мере нагревания воды до 80 °С она несколько возрастает, а затем начинает уменьшаться.

15) Так как молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, она характеризуется большой величиной поверхностного натяжения. Возникновение последнего наглядно показано на рис. IV-19. Расположенная внутри жидкости молекула *А* находится под действием притяжения соседних частиц одинаково со всех сторон. Напротив, лежащая на поверхности молекула *Б* испытывает притяжение только с нижней

стороны и тем самым втягивается внутрь жидкости. Поэтому и вся поверхность находится в состоянии известного натяжения.

Под воздействием поверхностного натяжения небольшие количества воды стремятся принять шарообразную форму, соответствующую наименьшей возможной величине поверхности для данного количества вещества. Приближение к форме шара достигается тем большее, чем слабее сказывается сила тяжести, т. е. чем меньше вес капли. Таким образом, форма очень маленькой капельки воды близка к точно шарообразной. Следует отметить, что поверхностное натяжение воды очень чувствительно даже к следам примесей.

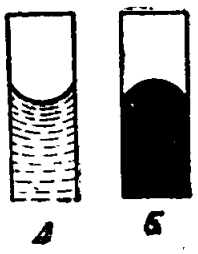


Рис. IV-20. Формы менисков.

16) При соприкосновении жидкости с каким-либо нерастворимым в ней твердым веществом, например стеклом, могут быть два случая. Если притяжение молекул жидкости к молекулам твердого вещества сильнее, чем друг к другу, м е н и с к (т. е. поверхность раздела с воздухом) находящейся в стеклянной трубке жидкости будет вогнутым (*А*, рис. IV-20), в противном случае — выпуклым (*Б*). Первое наблюдается, например, у воды, второе — у ртути. Обычно говорят, что вода «с м а ч и в а е т» стекло, а ртуть «н е с м а ч и в а е т». Если внутреннюю поверхность стеклянной трубки покрыть парафином, то вода не будет ее смачивать и форма мениска станет выпуклой.

17) Абсолютное содержание водяного пара в насыщенном им воздухе изменяется с температурой следующим образом:

Температура, °С	−20	−10	0	+10	+20	+30
Содержание водяного пара, *г/м*³ . .	1,08	2,35	4,85	9,41	17,3	30,4

18) Под о т н о с и т е л ь н о й влажностью воздуха понимается выраженное в процентах отношение действительного содержания водяных паров к отвечающему состоянию насыщения при данной температуре. Наиболее благоприятные для человеческого организма условия относительной влажности применительно к обычным комнатным температурам (t) хорошо передаются формулой $50 - 3(t - 20)$. Как видно из последней, чем выше температура, тем меньше должна быть относительная влажность.

Относительная влажность воздуха зависит от географического положения местности (и многих других факторов). Например, для Москвы ее усредненные значения — минимальное (август), максимальное (февраль) и среднегодовое — равны соответственно 57, 85 и 72%.

19) Для поддержания определенной влажности воздуха в закрытых помещениях иногда используются насыщенные растворы соответственно подобранных солей. Например, относительная влажность около 50% при 20 °С может быть поддерживаема с помощью $Ca(NO_3)_2$ или $NaHSO_4$.

20) Если воду тщательно освободить от взвешенных частиц и растворенных газов, а затем равномерно нагревать, предохраняя от встряхивания, то может быть достигнута температура значительно выше 100 °С, прежде чем вода бурно вскипит. При перемешивании такой п е р е г р е т о й воды вскипание обычно происходит тотчас же. Практически удавалось доводить перегрев воды почти до 270 °С. Последняя температура является, по-видимому, предельной для возможного перегрева воды под обычным давлением.

Со сравнительно небольшим перегревом часто приходится встречаться при кипячении жидкостей, которые в этом случае кипят «толчками». Для устранения перегрева и связанных с ним явлений в жидкость иногда вводят запаянные с одного конца очень тонкие («капиллярные») стеклянные трубки, так как задерживающийся в них воздух способствует равномерности кипения.

21) Для перевода веществ из жидкого в газообразное состояние необходимо затратить работу на преодоление взаимного притяжения молекул (и внешнего давления). Как уже отмечалось ранее (II § 2 доп. 4), величина этой работы, выраженная в калориях, называется т е п л о т о й и с п а р е н и я данного вещества. Последняя зависит от температуры, при которой происходит испарение, причем уменьшается

по мере ее повышения и при критической температуре становится равной нулю. Для воды при 100 °С имеем: H_2O (ж) + 9,7 *ккал* = H_2O (г). При переходе пара в жидкость это же количество тепла выделяется. Кипящая вода не может быть под атмосферным давлением нагрета выше 100 °С, так как все избыточно подводимое тепло тратится на испарение. Следует отметить, что из всех жидкостей вода характеризуется наибольшим значением теплоты испарения (на единицу массы).

22) Деление теплоты испарения жидкости на ее мольный объем (при той же температуре) приводит к значению т. н. внутреннего давления данной жидкости ($П$), которое может служить мерой сил связи между ее молекулами. Например, для воды при 100 °С мольный объем составляет 18,8 $см^3$ и $П = 9{,}7 : 18{,}8 = 0{,}516$ *ккал/см³*. Перевод этой величины в единицы давления при помощи механического эквивалента тепла (1 *ккал* = 427 *кГ · м* = 42 700 *кГ · см*) дает $0{,}516 \cdot 42\,700 = 22\,000$ *кГ/см²* = 22 000 *ат*. Таким образом, внутреннее давление воды очень велико. Подавляющее большинство других жидкостей характеризуется внутренними давлениями порядка 2000—5000 *ат*, т. е. гораздо меньшими, чем у воды.

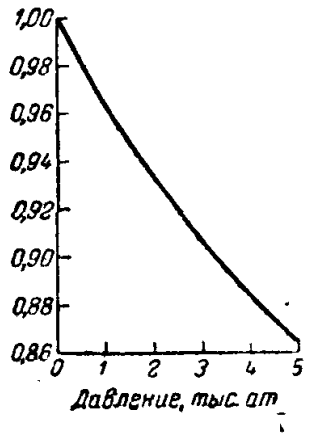


Рис. IV 21. Относительный объем воды.

23) Из-за большой величины внутреннего давления сжимаемость воды мала (рис. IV-21). В то время как обычно сжимаемость жидкостей при повышении температуры возрастает, у воды она изменяется аномально, проходя около 50 °С через минимум (положение которого практически не зависит от давления). Растворенные соли существенно снижают сжимаемость воды.

Несмотря на свою небольшую величину, сжимаемость воды важна для жизни природы, так как снижает уровень мирового океана. Было подсчитано, что при отсутствии сжимаемости этот уровень стоял бы приблизительно на 30 *м* выше современного (что привело бы к затоплению около 4% всей площади суши).

24) Если очень чистую воду охлаждать, предохраняя от сотрясений, то ее можно переохладить, т. е. достигнуть температур ниже нуля без образования льда. Однако такая переохлажденная вода малоустойчива — при внесении в нее кристаллика льда она затвердевает.

Давление водяного пара над переохлажденной водой несколько выше, чем надо льдом. Например, при —10 °С оно составляет соответственно 2,143 и 1,946 *мм рт. ст.* Этим и обусловлена относительная неустойчивость переохлажденной воды по сравнению со льдом.

25) Особенно легко переохлаждаются отдельные капли воды, причем их самопроизвольное замерзание наступает тем труднее, чем они меньше. Так, при диаметрах от 1 *мм* до 1 *мк* температуры быстрого самопроизвольного замерзания водяных капель лежат в пределах от —24 до —38 °С. Поэтому облака даже при низких температурах состоят обычно не из частиц льда, а из капелек воды. Каждый кубический сантиметр дождевого облака содержит от десятков до сотен капелек с диаметрами от 1 *мк* до 1 *мм*.

26) Некоторые растворенные в воде примеси существенно влияют на ее способность к переохлаждению. Например, при небольшой добавке ацетона удавалось переохлаждать водяные капли до —72 °С. Подобные примеси имеются, вероятно, в крови холоднокровных животных, благодаря чему их организмы и способны без вреда для себя переносить замораживание и последующее оттаивание. Напротив, у теплокровных животных способность крови к переохлаждению очень невелика. Происходящая при ее замораживании кристаллизация воды вызывает разрывы тканей с их последующим омертвением.

27) При обычных условиях состояние жидкой воды является устойчивым (стабильным). Напротив, переохлажденная или перегретая вода находится в так называемом метастабильном состоянии. Последнее характеризуется тем, что само

по себе оно более или менее устойчиво, но устойчивость эта легко нарушается под влиянием тех или иных воздействий. Если представить себе конус со слегка срезанной параллельно основанию вершиной, то устойчивое состояние вещества будет соответствовать такому конусу, стоящему на своем основании, а метастабильное — стоящему на вершине. Возможность более или менее длительного существования метастабильных состояний обусловлена затруднённостью возникновения при данных условиях зародышевых образований стабильной фазы рассматриваемого вещества.

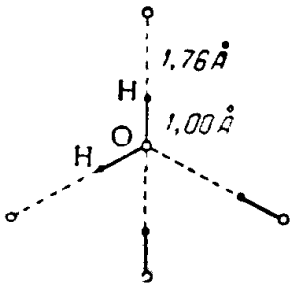


Рис. IV-22. Схема распределения связей в кристалле льда.

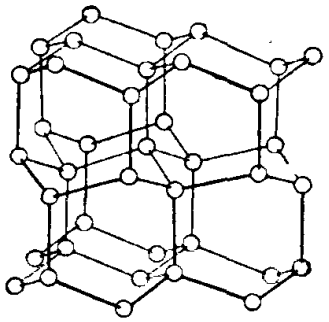


Рис. IV-23. Структурная схема льда.

28) Малая плотность льда связана с наличием значительных пустот в его кристаллической структуре. Последняя образована молекулами воды, соединенными друг с другом посредством водородных связей. Каждый атом кислорода связан с двумя «своими» атомами водорода [на расстоянии $d(HO) = 1{,}00$ Å] и двумя «чужими» [$d(HO) = 1{,}76$ Å]. В свою очередь атом водорода соединен валентной связью [$d(HO) = 1{,}00$ Å] со «своим» атомом кислорода и водородной связью [$d(HO) = 1{,}76$ Å] с «чужим». Таким образом, на каждую молекулу воды приходится четыре водородные связи (рис. IV-22), которые и обеспечивают устойчивость структуры льда. Схема расположения кислородных атомов в этой структуре показана на рис. IV-23, а атомы водорода располагаются вдоль соединительных линий (длина каждой из которых равна 2,76 Å). Характер пустот в структуре льда виден из рис. IV-24.

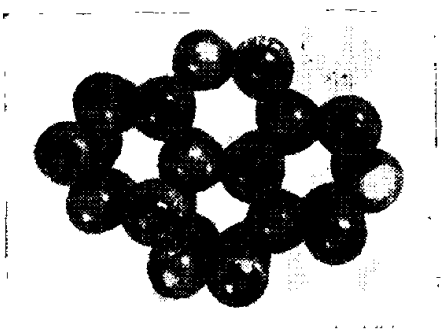


Рис. IV-24. Модель структуры льда.

29) При плавлении льда температура не поднимается выше 0 °С, потому что все избыточно сообщаемое извне тепло тратится на плавление (теплота плавления): H_2O (т) + 1,4 *ккал* = H_2O (ж). При замерзании воды это же количество тепла выделяется. Теплоемкость льда гораздо меньше (примерно вдвое), а теплопроводность несколько больше, чем у жидкой воды.

30) Из изложенного выше вытекает, что при плавлении льда (или снега) без подведения тепла извне температура должна понижаться. В правильности этого вывода можно убедиться, облив небольшое количество снега спиртом: вследствие образования раствора происходит быстрое таяние снега, сопровождающееся сильным охлаждением жидкости. Так как при смешивании со спиртом жидкой воды происходит заметное разогревание смеси, наблюдающееся при растворении снега охлаждение обусловлено именно его плавлением.

31) Как видно из рис. IV-23, во льде число окружающих каждый атом кислорода на ближайшем к нему расстоянии таких же атомов равно четырем. С помощью рентгеновского анализа установлено, что плавление льда сопровождается повышением среднего значения этого числа до 4,4 (при 1,5 °С), а последующее нагревание воды — его дальнейшим увеличением (до 4,9 при 83 °С). Само по себе такое увеличение должно было бы вести к возрастанию плотности воды. Однако одновременно возрастает среднее расстояние между соседними атомами кислорода (от 2,76 Å во льде до 2,90 Å при 1,5° С и 3,05 Å при 83 °С), что и приводит к снижению плотности.

32) В современной науке преобладает мнение, согласно которому плавление льда сопровождается не полным, а лишь частичным разрушением его кристаллической структуры, отдельные пустоты которой заполняются гидролями. С этой точки зрения, основная масса жидкой воды слагается при обычных условиях не из полигидролей (доп. 7), а из менее или более разрыхленной и искаженной кристаллической сетки льда, находящейся в состоянии непрерывной перестройки. В свете этих данных плотностную аномалию воды (доп. 9) можно истолковать следующим образом: от 0 до 4 °С основное значение имеет повышение среднего числа окружающих каждую молекулу H_2O ближайших соседей, а при дальнейшем нагревании — увеличение среднего расстояния между ними.

33) По другим представлениям, жидкая вода содержит образованные водородными связями более или менее обширные псевдокристаллические группировки молекул H_2O. Такие постоянно разрушающиеся и вновь формирующиеся молекулярные агрегаты («кластеры») как бы плавают в моногидрольной воде (относительное количество которой может быть и небольшим). Нагревание способствует разрушению кластеров и смещению равновесия в пользу гидролей.

34) Сообщалось, что выдержанная при высокой температуре (под давлением) и затем охлажденная вода по некоторым свойствам отклоняется от обычной, причем время ее возвращения к «норме» составляет несколько суток. Если все это верно, то данное сообщение весьма интересно.

35) Международным соглашением (1954 г.) температура тройной точки на диаграмме состояния воды принята за основу абсолютной температурной шкалы (II § 2 доп. 9) с точным значением 273,16 °К. Температура эта может быть экспериментально воспроизводима с точностью до 0,0001 °К.

Температурная шкала Цельсия, как и прежде, основывается на интервале между температурой плавления льда (0,0100 °К ниже тройной точки) и температурой кипения воды под нормальным давлением. За ее основные точки с 1968 г. приняты температуры (°С), отвечающие следующим процессам (под нормальным давлением):

Кипение	водорода	−252,87	Плавление	олова	231,968
»	неона	−246,048	»	цинка	419,58
»	кислорода	−182,962	»	серебра	961,93
»	воды	100,000	»	золота	1064,43

В качестве вторичных постоянных точек используется и ряд других температур.

36) Количество тепла, которое необходимо затратить для возгонки (сублимации) вещества, носит название его теплоты возгонки. Например, для иода имеем: I_2 (т) + 15 *ккал* = I_2 (г). Под температурой возгонки (т. возг.) понимается температура, при которой давление пара возгоняющегося вещества достигает 760 *мм рт. ст.* Для обратного сублимации процесса, т. е. непосредственного перехода вещества из парообразного состояния в твердое, был предложен термин депозиция. Следует отметить, что в физике атмосферы под сублимацией понимается именно депозиция.

37) Практически возгонка довольно часто наблюдается при обычном давлении и у веществ, тройная точка которых лежит ниже 760 *мм рт. ст.* Происходит это тогда, когда пару нагреваемого вещества обеспечен свободный уход из системы. Например, при нагревании достаточного количества твердого иода в колбе пары его вытесняют воздух и, находясь под давлением пара I_2 в 760 *мм рт. ст.*, иод плавится. Напротив, при нагревании в открытой чашке пары I_2 не накапливаются и твердый иод испаряется, т. е. происходит его возгонка. Из изложенного следует, что то или иное поведение твердого вещества при нагревании определяется не общим внешним давлением, а создающимся в системе парциальным давлением его пара по отношению к задаваемому тройной точкой.

38) Как видно из рис. IV-13, в точке *3*, отвечающей области существования одной фазы (жидкой воды), можно до известных пределов произвольно изменять *и* температуру, *и* давление без нарушения устойчивости этой фазы. Как обычно говорят

в таких случаях, система в точке *З* обладает д в у м я *степенями свободы*. В точке *Ж*, соответствующей устойчивому равновесию двух фаз (жидкой воды и пара), можно, не уничтожая это равновесие, произвольно изменять уже только что-либо одно: *или* температуру, *или* давление. Определенному изменению одного из внешних условий в этом случае отвечает определенное (в соответствии с кривой *AB*) изменение другого. Здесь, следовательно, система обладает лишь о д н о й степенью свободы. Наконец, в точке *А* без нарушения характерного для нее равновесия всех трех фаз нельзя изменить *ни* температуры, *ни* давления — соответствующее этой точке число степеней свободы равно н у л ю.

39) Для обобщения изложенного необходимо ввести еще представление о *числе независимых компонентов*. Число независимых компонентов есть н а и м е н ь ш е е число участвующих в образовании системы веществ, необходимое для того, чтобы выразить химический состав всех фаз. Для воды оно равно единице, так как состав каждой фазы выражается одной и той же формулой — H_2O. В более сложном случае равновесной системы $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ число независимых компонентов равно двум, так как, выбирая л ю б ы е два из входящих в равновесие веществ, можно при их помощи выразить состав каждой фазы (в данном случае имеются две твердые — $CaCO_3$ и CaO — и одна газообразная — CO_2). Так

при независимых компонентах CaO и CO_2 получим: $(CaO+CO_2)$, CaO, CO_2
» » » $CaCO_3$ и CO_2 » $CaCO_3$, $(CaCO_3-CO_2)$, CO_2
» » » $CaCO_3$ и CaO » $CaCO_3$, CaO, $(CaCO_3-CaO)$

Вообще при равновесном химическом процессе число независимых компонентов на единицу меньше их общего числа, т. е. числа веществ, входящих в уравнение реакции.

40) Число фаз, степеней свободы и независимых компонентов любой равновесной системы связывает друг с другом *правило фаз* (Гиббс, 1878 г.). Если влияющими на состояние равновесия внешними условиями являются только температура и давление, то правило это формулируется следующим образом: число степеней свободы плюс число фаз равно числу независимых компонентов плюс два. Или сокращенно: $C + \Phi = K + 2$.

Пользуясь правилом фаз, можно по любым двум характеристикам системы (числу фаз, степеней свободы и независимых компонентов) определить третью. Например, определяя число степеней свободы по числу фаз и независимых компонентов, имеем (рис. IV-13):

для точки *З* . . . $C+1=1+2$ $C=2$
» » *Ж* . . . $C+2=1+2$ $C=1$
» » *А* . . . $C+3=1+2$ $C=0$

Подобным же образом находим, что равновесная система $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ имеет только одну степень свободы ($C + 3 = 2 + 2$). Системы с числом степеней свободы, равным нулю, называются нонвариантными, при $C = 1$ моновариантными, при $C = 2$ дивариантными и т. д.

41) Как следует из самого определения критической температуры (II § 1 доп. 16), в условиях лежащей выше нее области система становится однофазной. При давлениях, не очень превышающих критическое, она имеет характер газа с его беспорядочным распределением частиц. Однако дальнейший рост внешнего давления ведет к их сближению и «насильственному» созданию в рассматриваемой фазе меньшей или большей упорядоченности, что соответствует структурным особенностям жидкого или твердого тела. Принципиальное отличие таких искусственно создаваемых «псевдоконденсированных» состояний (жидкого или твердого) от обычных заключается в преобладании взаимного расталкивания частиц над их стяжением.

42) Кроме обычного льда, при высоких давлениях могут быть получены другие его разновидности. На рис. IV-25 показана полная диаграмма состояния воды. Римскими цифрами на ней обозначены области устойчивости различных видов льда (предполагавшееся ранее существование также льда *IV* в дальнейшем не подтвердилось). Для

плотностей этих льдов даются следующие значения: 0,92 (*I*), 1,18 (*II*), 1,15 (*III*), 1,26 (*V*), 1,34 (*VI*), 1,51 (*VII*).

Тройная точка в системе лед *VI* — лед *VII* — жидкая вода лежит при +82 °С и 22 тыс. *атм*. Существование льда *VII* прослежено до давления 200 тыс. *атм*, когда он плавится при +442 °С (т. е. выше критической температуры воды).

43) Особые (метастабильные) формы льда существуют и при очень низких температурах. Так, резким охлаждением водяного пара ниже —124 °С может быть получен «стеклянный» лед, характеризующийся беспорядочным относительным расположением отдельных молекул воды, т. е. отсутствием определенной кристаллической структуры. Сообщалось, что при температурах ниже —173 °С под давлением порядка 10^{-3} *мм рт. ст.* был получен такой лед с плотностью 2,3 *г/см*^{3}. В интервале от —124 до —87 °С способен существовать кубический лед с плотностью 0,94 *г/см*^{3}, а при более высоких температурах — лишь обычный гексагональный. Охлаждение последнего не вызывает его превращения в низкотемпературные формы.

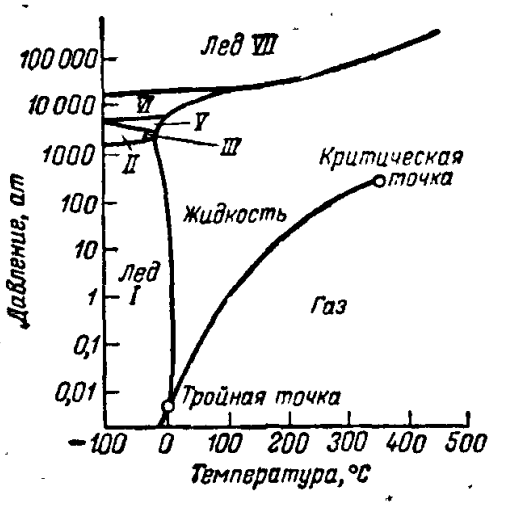


Рис. IV-25. Полная диаграмма состояния воды.

§ 4. Роль воды в природе. Вода покрывает около $^3/_4$ всей земной поверхности. Общее ее количество оценивается в $1{,}4 \cdot 10^{18}$ *т*. Сосредоточена она главным образом в океанах и морях. Объем вод мирового океана составляет $1{,}37 \cdot 10^9$ *км*^{3} при средней его глубине 3,8 *км*. В эпоху последнего большого оледенения Земли (около 15 тыс. лет тому назад) уровень мирового океана был примерно на 150 *м* ниже современного.

Из пресных вод земной поверхности основная доля (около 24 млн. *км*^{3}) падает на ледяные массивы Антарктики (90%) и других континентов. Таяние всех льдов повысило бы уровень мирового океана на 56 *м*. Реки и озера составляют вместе около 2 млн. *км*^{3}. Атмосфера содержит около 14 тыс. *км*^{3} воды в виде пара. Если подытожить количество пресных вод земной поверхности, то получится приблизительно 26 млн. *км*^{3}, т. е. количество, которое составляет только 2% от воды океана. Более или менее значительное содержание воды характерно для всех живых организмов. Например, тело человека (средняя плотность 1,07 *г/см*^{3}) содержит ее около 70 вес.%.

На протяжении известных нам геологических периодов количество свободной воды, по-видимому, сохранялось приблизительно постоянным. Хотя и в настоящее время действуют некоторые процессы, при которых она вступает в прочные соединения, однако происходят и обратные процессы, уравновешивающие эту потерю. В результате протекающих при высоких температурах и давлениях химических реакций между веществами глубинных слоев земли образуются «ювенильные» воды (по приближенной оценке — $3 \cdot 10^8$ *т* ежегодно), которые затем выносятся на поверхность в виде водяного пара или горячих и холодных ключей. И те, и другие могут образоваться также за счет обычных подпочвенных вод. Они часто содержат растворенные соли и газы. Тогда такие ключи называются минеральными источниками и частично используются для лечебных целей.

Большая теплоемкость морской воды (в 3100 раз превышающая теплоемкость равного объема воздуха) определяет климатическую роль океанов. Мощные теплые и холодные течения обусловливают климат омываемых ими частей суши. Например, климат Европы тесно связан с Гольфстримом, который гигантской струей (25 млн. *т* нагретой до 26 °С воды в секунду) вытекает из Мексиканского залива, пересекает Атлантический океан, омывает берега Англии и Норвегии и теряется в Северном Полярном море. Конец его захватывает Кольский полуостров. Благодаря этому Мурманск является незамерзающей гаванью, тогда как расположенный значительно южнее Ленинградский порт зимой замерзает. Мягкость климата Западной Европы обусловлена

именно влиянием Гольфстрима, в течение круглого года происящего у ее берегов большие массы нагретой воды, которая смягчает резкость температурных колебаний. В противоположность подобиому «морскому» климату, «континеитальиый» климат удаленных от океаиа стран характеризуется резкой смеиой температур по временам года. Вследствие той же причины — большой теплоемкости воды — разиица температур дия и ночи, очень резкая для стран с континентальиым климатом, почти незаметна на островах океана.

Океан тант в себе огромиые запасы эиергии. Строго периодические приливы и отливы сопровождаются более или меиее резкими изменеииями уровия воды, доходящими на некоторых участках океанского побережья до 10 и даже 18 *м*. Ориентировочно подсчитано, что общая мировая мощиость приливной волны составляет 8000 млрд. *квт*. В настоящее время ведется проектирование и строительство ряда приливиых гидроэлектростаицнй (ПЭС), а одиа из иих — на реке Ранс во Фраиции мощностью 240 тыс. *квт* — уже работает, давая ежегодно более 500 мли. *квт · ч*. У иас работает опытиая Кислогубская ПЭС (около Мурманска) и намечеио проектироваиие Мезеиской ПЭС мощиостью в 1,5 млн. *квт* с ежегодной выработкой 6 млрд. *квт · ч*.

Растворяя газы атмосферы и перенося их течениями на большие расстояиия, океаи, наряду с ветрамн, выступает в роли регулятора состава воздуха. Особенно важна его роль для углекислого газа, которого океаи содержит приблизительио в 25 (по другим данным — в 60) раз больше, чем атмосфера.

Путем испарения громадиые количества воды постояиио переходят в атмосферу. Помимо прямого парообразоваиия на свободиой поверхности океана, рек и других водсемов, большое значение имеет для этого процесса жизнедеятельиость растеяий. Например, взрослая береза извлекает кориями из почвы и испаряет с поверхиости листьев до 70 ведер воды за сутки. Подобным же образом, за вегетациоииый период пшеница переводит из почвы в воздух около 2 тыс. *т* воды с гектара.

Подсчитано, что по всему земному шару ежегодио испаряется около 520 тыс. *км*^{3} воды (причем на это затрачнвается около 20% всей получаемой Землей солиечной эиергии). Зависнмость средней влажности воздуха над океаиом (в процентах водяиого пара по объему) от северной географической широты и временн года видна из приводимых ниже даниых:

Широта	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Влажиость, %									
в январе	2,8	2,5	1,8	1,3	0,7	0,4	0,2	0,1	0,009
в июле	2,8	2,7	2,5	2,3	1,8	1,4	1,2	0,9	0,5

Содержащийся в воздухе водяиой пар (яаряду с углекислым газом) играет громадиую роль в тепловом балансе земной поверхности: ои пропускает бо́льшую часть солнечиых лучей, но в значнтельной степени задерживает обратиое тепловое излученне Земли и таким образом способствует сохранеиию ею тепла.

Попадая в верхнне холодиые слон воздуха, водяные пары сгущаются в мелкие капельки, которые образуют облака. Последиие, перемещаясь вместе с воздушными течениями, уносят воду далеко от места первоначальиого испареиия и в конце концов возвращают ее Земле в виде атмосферных осадков (дождя или сиега). Осадки эти, помимо самой воды, обычно содержат небольшие количества растворениых солей. Так, осадки на территорни СССР характеризуются следующим средиим содержанием солевых нонов:

Иои	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-
Содержаиие, *мг/л* . .	5,1	4,8	1,7	0,2	18,2	9,2	5,5	1,7

Общее количество выпадающих ежегодио осадков соответствует покрывающему весь земной шар слою воды толщиной в 1 *м* (тогда как конденсация всей едиовременно содержащейся в атмосфере влаги дала бы только слой в 24 *мм*). Распределение их по земной поверхностн весьма иеравномерио. Так, в Черрапунджи (Индия) средне-

годовое количество осадков превышает 10 *м*, а в Каире оно близко к нулю. Неравномерно и обычное для той или иной местности распределение осадков по месяцам года.

Имеино воды дождей дают возможность развития жизни почти на всей твердой земной поверхности. В отдельных засушливых областях их роль берут на себя воды рек (ежегодный мировой сток которых составляет около 38 тыс. *км*^{3}). Пользуясь водой рек и применяя искусственное орошение, можно оживить громадные области пустынь, что и делается, например, у нас в Средней Азии, где с помощью искусственного орошения превращают пустыни в цветущие сады и поля хлопчатника. С другой стороны, реки могут быть использованы для получения громадных количеств электрической энергии. Так, общая учтенная энергетическая мощность рек СССР превышает 200 млн. *квт*.

Падая на горные массивы, воды дождей частично задерживаются в их трещинах. Зимой, при замерзании воды, образующийся лед расширяет эти трещины, раскалывает горные породы и постепенно превращает утесы в груду обломков. Находясь под постоянным воздействием воды, воздуха и смены температур, эти обломки все более раздробляются. Воды дождей извлекают из них растворимые составные части и вместе с захватываемыми в виде взвесей нерастворимыми частицами (главным образом песка и глины) уносят в реки. Здесь взвешенные частицы сортируются по удельному весу: сначала отлагается песок, дальше, в местах с более медленным течением, оседает глина. В течение веков вдоль русла реки образуются таким образом мощные залежи песка и глины, вследствие чего дно ее поднимается и сама река перемещается, прокладывая себе путь по новому направлению. На обнажившемся старом русле начинает образовываться почва и развиваться наземная растительность.

Если в разрушаемой горной породе кроме песка и глины содержались какие-либо другие нерастворимые составные части, они также сортируются водой по их удельному весу. Так возникают залежи некоторых полезных ископаемых, например золота: его тяжелые частички оседают вместе с более крупными зернами песка сравнительно близко к местам разрушения горных пород, образуя золотоносные россыпи.

Взвешенные в воде рек мельчайшие частицы (так называемый ил) иногда состоят из веществ, необходимых для питания растений. В таких случаях особенно большое значение имеют весенние разливы рек, так как при них часть ила оседает на почве окружающих равнин и увеличивает ее плодородие. Хорошо известна в этом отношении, например, роль разливов Нила. Этим же отчасти обусловлен повышенный урожай трав на заливных лугах. Около 15 *км*^{3} осадков выносится ежегодно реками всего мира в океан.

По пути к нему воды рек поглощают из воздуха значительные количества углекислого газа, способствующего (благодаря химическим реакциям) растворению минеральных пород, по которым проходит русло реки. Поэтому по мере приближения к морю содержание растворенных веществ увеличивается. Насколько различно оно может быть в отдельных реках, показывают следующие примерные данные (*мг/л*):

	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Нева	8,0	1,2	3,8	27,5	4,5	3,8
Эмба	166	47	333	246	346	505
Среднее по СССР	16,7	4,4	7,7	59,0	14,7	8,4

Как видно из этих данных, среднее содержание солей в речных водах СССР составляет немногим более 0,01%. Примерно таковы же данные и по другим рекам земного шара. Несмотря на относительно малое содержание растворенных солей, их ежегодно выносится реками в океан более двух миллиардов тонн. Вычислено, например, что Волга ежегодно выносит в Каспийское море около 50 млн. *т* растворенных солей.

Содержание солей в морской воде несравненно больше, чем в речной. Для океана оно составляет в среднем 3,5%, а у более или менее замкнутых морей колеблется в зависимости от многоводности впадающих рек и климатического пояса, в котором расположено море. Так, соленость Средиземного моря доходит до 3,9%, тогда как

соленость Балтийского составляет в среднем лишь 0,5%. Черное море содержит 1,8% растворенных солей. Общее содержание солей мирового океана оценивается в $5 \cdot 10^{16}$ *т* (из которых около $^3/_4$ приходится на долю NaCl). Среднее содержание важнейших ионов океанской воды (в процентах от их весовой суммы) таково:

Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Br^-
30,6	3,7	1,2	1,1	55,2	7,7	0,3	0,2

Следовательно, среди солей океана значительно преобладают хлористые и сернокислые соединения натрия и магния. Средний элементарный состав морской воды (в вес.%) виден из приводимых ниже данных:

O	85,82	Mg	0,14	Br	0,007	F	0,0001	N	0,000010	Ba	0,000005
H	10,72	S	0,09	C	0,002	Si	0,00005	I	0,000005	Fe	0,000005
Cl	1,89	Ca	0,04	Sr	0,001	Rb	0,00002	P	0,000005	Cu	0,000002
Na	1,06	K	0,038	B	0,0005	Li	0,000015	Zn	0,000005	As	0,0000015

По-видимому, основное количество входящих в состав солей океана металлоидов (Cl, S, Br и др.) выделялось некогда вместе с парами самой воды из горячих недр Земли, тогда как основное количество металлов (Na, Mg, Ca и др.) накапливалось в результате разрушения твердых пород земной поверхности.

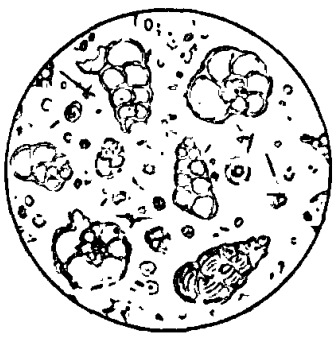


Рис. IV-26. Мел под микроскопом.

Помимо перечисленных выше, океан содержит и все остальные химические элементы, но в еще меньших количествах. Среднее содержание органических веществ в водах океана составляет 1,5 *мг/л*.

Наименее растворимые составные части морской воды непрерывно оседают на дно океана. Вычислено, что ежегодно таким образом отлагается около 2300 млн. *т* солей, из которых главная часть приходится на $CaCO_3$. В результате образуются мощные залежи известняка и мела, который представляет собой скопление остатков микроскопических раковин морских инфузорий, строивших свои жилища из растворенного в воде углекислого кальция (рис. IV-26). Эти залежи могут, однако, накапливаться лишь в сравнительно неглубоких местах океана, так как на больших глубинах, вследствие увеличения содержания растворенного углекислого газа, оседающий $CaCO_3$ вновь растворяется. В глубоких местах дно океана покрыто особой красной глиной, образовавшейся, по-видимому, за счет пепла вулканических извержений и космической пыли.

В результате сдвигов земной коры моря на протяжении истории Земли не раз меняли свои места. Например, еще в сравнительно недавнюю геологическую эпоху южная половина Европейской части СССР представляла собой сплошное море, которое затем вошло в свои теперешние берега. Подобным же образом была в свое время покрыта водой и Западная Сибирь. На поверхности поднявшегося морского дна оставались залежи известняка, мела и т. п. и ряд соляных озер, частью уже высохших, частью же существующих до настоящего времени (Каспийское и Аральское моря, озера Эльтон, Баскунчак и др.). Высохшее морское дно в течение веков покрылось слоем почвы, более или менее глубоко скрывшей под собой отложения некогда бывшего здесь моря.

Процессы усыхания замкнутых соляных озер протекают и в настоящее время. Особенно интересный пример представляет залив Кара-Богаз-Гол на Каспийском море. С громадной поверхности этого залива (18 тыс. $км^2$) вода испаряется очень интенсивно, что вызывает постоянное поступление в него через узкий и мелкий пролив все новых количеств морской воды. В результате этого протекавшего тысячелетиями процесса соленость Кара-Богаз-Гола во много раз превысила соленость самого Каспийского моря (в среднем 1,3%). Вода Кара-Богаз-Гола содержит около 30% растворенных солей и представляет собой настолько крепкий рассол, что при похолодании из нее

выделяется кристаллический осадок (главным образом $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), вновь растворяющийся при потеплении воды.

Богатым содержанием растворенных солей характеризуется также ряд озер юго-востока Европейской части СССР и Западной Сибири, причем их солевой состав часто бывает различен. Встречаются озера с преобладанием солей хлористых, сернокислых, углекислых, борнокислых, магнезиальных и т. д. Благодаря высокой концентрации растворенных солей такие озера могут служить мощными сырьевыми базами для развития химических производств.

Однако несравненно более важна п р е с н а я вода. Для обеспечения физиологического равновесия человек должен ежедневно потреблять 2 ÷ 4 *л* воды (как таковой и с пищей). Фактически городской житель расходует на бытовые нужды в 100—200 раз больше (например, среднее для Москвы составляет 560 *л*).

Помимо своего исключительного значения для жизни природы, вода является важнейшим и наиболее разностороннim по характеру объектом п р о м ы ш л е н н о г о использования. Она применяется как исходное вещество, участник реакции или растворитель при проведении различных химических процессов, как теплоноситель и теплопередатчик в теплотехнике, как механическая сила при размыве грунтов и т. д. и т. п. Общее потребление воды для технических целей колоссально. Так, одна лишь металлургия расходует ее больше, чем тратит на бытовые нужды все население промышленно развитой страны.

В связи с этим для ряда стран и отдельных местностей все возрастающее значение приобретает проблема пополнения своих природных водных ресурсов за счет о п р е с н е н и я м о р с к о й в о д ы. Осуществляется оно различными методами (в основном — теми или иными вариантами перегонки), причем производительность уже действующих опреснительных установок достигает десятков тысяч кубометров за сутки. Можно с уверенностью ожидать, что этот новый вид производства («воды из воды») будет развиваться быстрыми темпами.

Весьма перспективен, в частности, метод «мгновенной многоэтажной дистилляции», основанный на понижении температуры кипения воды по мере уменьшения внешнего давления. Первоначально нагретая до 90 °С морская вода вводится в резервуар с пониженным давлением, где она бурно вскипает. Пар отводится и конденсируется, а вода переводится в следующий резервуар с более низким давлением, где процесс повторяется, и т. д.

§ 5. Перекись водорода. Кроме воды, известно другое соединение водорода с кислородом — п е р е к и с ь в о д о р о д а (H_2O_2). В природе она образуется как побочный продукт при окислении многих веществ кислородом воздуха. Следы ее постоянно содержатся в атмосферных осадках. Перекись водорода частично образуется также в пламени горящего водорода, но при остывании продуктов сгорания разлагается.[1, 2]

Непосредственно определить теплоту образования перекиси водорода из элементов не удается. Возможность найти ее косвенным путем дает установленный Г. И. Гессом (1840 г.) *закон постоянства сумм тепла*: о б щ и й т е п л о в о й э ф ф е к т р я д а п о с л е д о в а т е л ь н ы х х и м и ч е с к и х р е а к ц и й р а в е н т е п л о в о м у э ф ф е к т у л ю б о г о д р у г о г о р я д а р е а к ц и й с т е м и ж е с а м ы м и и с х о д н ы м и в е щ е с т в а м и и к о н е ч н ы м и п р о д у к т а м и.[3]

Сущность этого закона особенно наглядно выявляется в свете следующей механической аналогии: общая работа, производимая опускающимся без трения грузом, зависит не от его пути, а только от разности начальной и конечной высот. Подобным же образом общий тепловой эффект той или иной химической реакции определяется только разностью теплот образования (из элементов) ее конечных продуктов и исходных веществ. Если все эти величины известны, то для вычисления теплового эффекта реакции достаточно из суммы теплот

образования конечных продуктов вычесть сумму теплот образования исходных веществ. Законом Гесса приходится часто пользоваться при вычислении теплот таких реакций, для которых прямое экспериментальное их определение трудно или даже невозможно.

В применении к H_2O_2 расчет можно провести на основе рассмотрения двух различных путей образования воды:

1. Пусть первоначально при соединении водорода и кислорода образуется перекись водорода, которая затем разлагается на воду и кислород. Тогда будем иметь следующие два процесса:

$$2H_2 + 2O_2 = 2H_2O_2 + 2x \text{ ккал}$$
$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 47 \text{ ккал}$$

Тепловой эффект последней реакции легко определяется экспериментально. Складывая почленно оба уравнения и сокращая одинаковые члены, получаем

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + (2x + 47) \text{ ккал}$$

2. Пусть при соединении водорода с кислородом непосредственно образуется вода, тогда имеем

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O + 137 \text{ ккал}$$

Так как в обоих случаях и исходные вещества, и конечные продукты одинаковы, $2x + 47 = 137$, откуда $x = 45$ *ккал*. Это и будет теплота образования грамм-молекулы перекиси водорода из элементов.

Перекись водорода проще всего получать из перекиси бария (BaO_2), действуя на нее разбавленной серной кислотой:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

При этом наряду с перекисью водорода образуется нерастворимый в воде сульфат бария, от которого жидкость может быть освобождена фильтрованием. Продается H_2O_2 обычно в виде 3%-ного водного раствора.[4, 5]

Чистая перекись водорода представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость (с плотностью около 1,5 *г/см*^{3}), под достаточно уменьшенным давлением перегоняющуюся без разложения. Замерзание H_2O_2 сопровождается сжатием (в отличие от воды). Белые кристаллы перекиси водорода плавятся при —0,5 °С, т. е. почти при той же температуре, что и лед.[6]

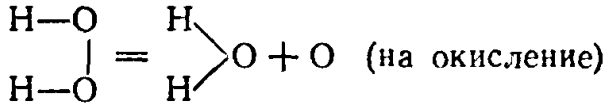
Структурная формула перекиси водорода H—O—O—H показывает, что два атома кислорода непосредственно соединены друг с другом. Связь эта непрочна и обусловливает неустойчивость молекулы. Действительно, чистая H_2O_2 способна разлагаться на воду и кислород со взрывом. В разбавленных водных растворах она значительно устойчивее.[7, 8]

Подобно воде, перекись водорода хорошо растворяет многие соли. С водой (также со спиртом) она смешивается в любых соотношениях. Разбавленный ее раствор имеет неприятный «металлический» вкус. При действии на кожу крепких растворов получаются ожоги, причем обожженное место окрашивается в белый цвет.[9, 10]

Перекись водорода является сильным окислителем, т. е. легко отдает свой лишний (по сравнению с более устойчивым соединением — водой) атом кислорода. Так, при действии безводной и даже высококонцентрированной H_2O_2 на бумагу, опилки и другие горючие вещества они воспламеняются. Практическое применение перекиси водорода

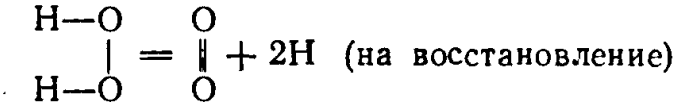
основано главным образом на ее окисляющем действии. Ежегодное мировое производство H_2O_2 превышает 100 тыс. *т*.[11]

Характерный для перекиси водорода окислительный распад может быть схематически изображен так:



Кислая среда более благоприятствует этому распаду, чем щелочная.

Значительно менее характерен для перекиси водорода восстановительный распад по схеме:



Щелочная среда более благоприятствует такому распаду, чем кислая.[12]

Перекись водорода обладает также очень слабо выраженными кислотными свойствами. При ее взаимодействии с гидроокисями некоторых металлов образуются соответствующие *перекиси*, которые следует поэтому рассматривать как соли перекиси водорода. Так идет реакция, например, с гидроокисью бария:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons BaO_2 + 2H_2O$$

Соли перекиси водорода характеризуются наличием в молекулах перекисной цепочки из двух атомов кислорода. У нормальных окислов подобной цепочки не имеется. Это видно из сопоставления, например, структурных формул перекиси бария и двуокиси олова:

В связи с этим отношение перекисей и нормальных окислов к кислотам различно — первые реагируют с образованием перекиси водорода, а вторые дают воду:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$
$$SnO_2 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$$

Путем изучения продуктов реакции с кислотами можно, таким образом, установить, является ли данное кислородное соединение перекисью или нормальным окислом.

Водородные атомы перекиси водорода могут быть замещены не только на металл, но и на некоторые радикалы кислотного характера. В последнем случае получаются кислоты, содержащие в составе молекулы перекисную цепочку и называемые *надкислотами*. Они являются, следовательно, производными перекиси водорода (и подобно последней обладают сильными окислительными свойствами). Примером может служить надсерная кислота, схематическая формула которой, наряду с формулами самой перекиси водорода и перекиси натрия, дается ниже:

Соли перекиси водорода являются наиболее обычными представителями *перекисных производных*. Последние можно в общей форме определить как химические соединения, содержащие непосредственно связанные друг с другом атомы кислорода. Нормальные окислы (II § 5) таких кислород-кислородных связей не содержат, чем принципиально и отличаются от перекисей. В названиях соединений для группировки —О—О— часто применяется термин «пероксо» или «пероксид» (в конце названия).

Дополнения

1) По перекиси водорода имеется специальная монография *, а по неорганическим перекисям — обзорная статья **. Химизм образования H_2O_2 при горении водорода не ясен. Предполагалось, что он сводится к соединению друг с другом двух радикалов OH, существование которых в водородном пламени было установлено. Однако дальнейшие исследования это предположение не подтвердили, и в настоящее время обсуждаются другие, более сложные пути реакции.

При обычном, сравнительно медленном охлаждении продуктов сгорания образовавшаяся H_2O_2 успевает полностью разложиться на воду и кислород. Если тонкое водородное пламя направлять на кусок льда (т. е. быстро охлаждать продукты сгорания), то в получающейся жидкости можно обнаружить следы перекиси водорода.

2) В довольно больших концентрациях (до нескольких процентов) H_2O_2 может быть получена взаимодействием водорода в момент выделения с молекулярным кислородом. Перекись водорода частично образуется также при нагревании до 2000 °С влажного кислорода, при прохождении тихого электрического разряда сквозь влажную смесь водорода с кислородом и при действии на воду ультрафиолетовых лучей или озона.

3) Строго говоря, закон Гесса следовало бы формулировать, как «закон постоянства сумм энергии», потому что при химических превращениях энергия может выделяться или поглощаться не только в тепловой форме, но и как механическая, электрическая и др. Кроме того, предполагается, что рассматриваемые процессы протекают при постоянном давлении или постоянном объеме. Как правило, именно так и обстоит дело при химических реакциях, а все другие формы энергии могут быть пересчитаны на тепловую. Поэтому изменять данную в основном тексте практически удобную формулировку закона Гесса нет необходимости.

4) Продолжительным упариванием обычного 3%-ного водного раствора H_2O_2 при 60—70 °С можно довести содержание в нем перекиси водорода до 30%. Для получения более крепких растворов отгонку воды приходится производить под уменьшенным давлением. Так, при 15 *мм рт. ст.* сначала (примерно с 30 °С) отгоняется главным образом вода, а когда температура достигает 50 °С, в перегонной колбе остается очень концентрированный раствор перекиси водорода, из которого при сильном охлаждении могут быть выделены ее белые кристаллы.

5) Основным промышленным методом получения перекиси водорода является взаимодействие с водой надсерной кислоты (или некоторых ее солей), легко протекающее по схеме: $H_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$. Меньшее значение имеют некоторые новые методы (разложение органических перекисных соединений и др.) и старый способ получения из BaO_2. Для хранения и перевозки больших количеств перекиси водорода наиболее пригодны емкости из алюминия (не ниже 99,6%-ной чистоты).

6) Теплота плавления перекиси водорода составляет 3 *ккал/моль*, теплота испарения — 12 *ккал/моль* (при 25 °С). Под обычным давлением чистая H_2O_2 кипит при 152 °С с сильным разложением (причем пары могут быть взрывоопасны). Для ее критических температуры и давления теоретически рассчитаны значения 458 °С и 214 *атм*.

---

* Шамб, Сеттерфилд, Вентворс. Перекись водорода. Пер. с англ., под ред. А. И. Горбанева. М., Издатинлит, 1958. 578 с.

** Вольнов И. И., Успехи химии, 1972, № 4, 606.

Плотность чистой H_2O_2 равна 1,71 *г/см³* в твердом состоянии, 1,47 *г/см³* при 0 °С и 1,44 *г/см³* при 25 °С. Жидкая перекись водорода, подобно воде, сильно ассоциирована. Показатель преломления H_2O_2 (1,41), а также ее вязкость и поверхностное натяжение несколько выше, чем у воды (при той же температуре).

7) Оптическими методами установлено, что молекула H—O—O—H не линейна: связи H—O образуют углы около 95° со связью O—O. Крайними пространственными формами молекул подобного типа являются показанные на рис. IV-27 плоские структуры — цис-форма (обе связи H—O по одну сторону от связи O—O) и транс-форма (связи H—O по разные стороны). Переход от одной из них к другой мог бы

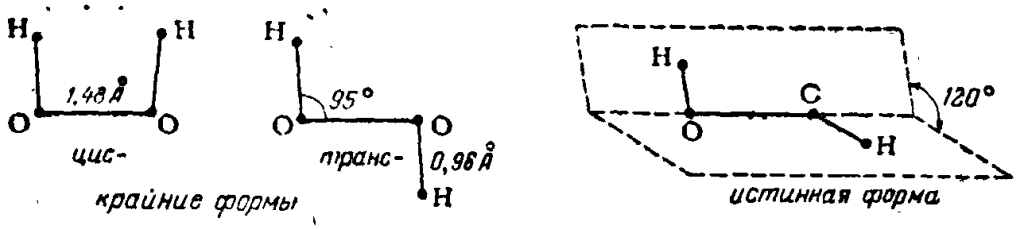


Рис. IV-27. Пространственная структура молекулы H—O—O—H.

осуществляться путем поворота связи H—O по оси связи O—O, но этому препятствует т. н. потенциальный барьер внутреннего вращения, обусловленный необходимостью промежуточного преодоления менее энергетически выгодных состояний (на 0,9 *ккал/моль* для *транс*-формы и на 3,7 *ккал/моль* для *цис*-формы). Практически круговое вращение связей H—O в молекулах H_2O_2 не осуществляется, а происходят только некоторые их колебания около наиболее устойчивого для данной молекулы промежуточного состояния — косой («гош») — формы, характеризующейся показанной на рис. IV-27 справа неплоской структурой (с углом около 120° между связями H—O).

Основные структурные параметры молекулы H_2O_2 (ядерные расстояния и углы) видны из рис. IV-27. Ее ионизационный потенциал равен 11,3 *в*, дипольный момент $\mu = 2{,}1$, а силовые константы связей OO и OH — соответственно 3,8 и 7,3. Работа разрыва молекулы HO—OH на два свободных радикала OH составляет 50 *ккал/моль*, а энергия связи H—OOH оценивается в 90 *ккал/моль*.

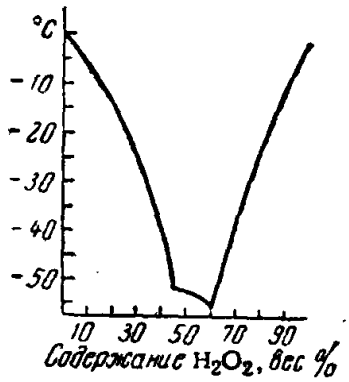


Рис. IV-28. Температуры замерзания водных растворов H_2O_2.

8) Чем чище перекись водорода, тем медленнее она разлагается при хранении. Особенно активными катализаторами разложения H_2O_2 являются соединения некоторых металлов (Cu, Fe, Mn и др.), причем заметно действуют даже такие их следы, которые не поддаются прямому аналитическому определению. Для связывания этих металлов к перекиси водорода в качестве «стабилизатора» часто добавляют немного (порядка 1 : 10 000) пирофосфата натрия — $Na_4P_2O_7$.

Сама по себе щелочная среда не вызывает разложения перекиси водорода, но сильно способствует ее каталитическому распаду. Напротив, кислая среда этот распад затрудняет. Поэтому раствор H_2O_2 часто подкисляют серной или фосфорной кислотой. Разложение перекиси водорода идет быстрее при нагревании и на свету, поэтому хранить ее следует в темном прохладном месте.

9) Ниже сопоставлена растворимость некоторых солей в воде и перекиси водорода при 0 °С (*г* на 100 *г* растворителя):

	KCl	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4	K_2SO_4
H_2O	28,2	35,6	73,3	4,9	7,3
H_2O_2	63,3	20,5	30,9	26,7	96,1

Из приведенных примеров видно, что при переходе от H_2O к H_2O_2 происходит не простое смещение растворимости в ту или иную сторону, а проявляется ее сильная зависимость от химической природы солей.

10) Несмотря на большое сходство перекиси водорода с водой по составу и ряду свойств, смеси их замерзают при гораздо более низкой температуре, чем каждое вещество в отдельности. Как видно из рис. IV-28, существуют смеси, замерзающие лишь ниже —50 °С. При этих условиях может образоваться очень нестойкое соединение состава $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ (чем и обусловлен выгиб на нижней части кривой). Следует отметить, что содержащие более 50% H_2O_2 водные растворы (равно как и безводная перекись водорода) весьма склонны к переохлаждению. С эфиром перекись водорода, подобно воде, смешивается лишь ограниченно.

11) Более половины всей вырабатываемой перекиси водорода расходуется на отбелку различных материалов, проводимую обычно в очень разбавленных (0,1—1%) водных растворах H_2O_2. Важное преимущество перекиси водорода перед другими окислителями заключается в «мягкости» действия, благодаря чему сам отбеливаемый материал почти не затрагивается. С этим же связано медицинское использование очень разбавленных растворов H_2O_2 в качестве антисептика (для полоскания горла и т. д.).

Очень концентрированные (80% и выше) водные растворы H_2O_2 находят применение в качестве источников энергии и самостоятельно (с помощью катализаторов быстрого разложения H_2O_2 из одного литра жидкой перекиси водорода можно получить около 5000 *л* нагретой до 700 °С смеси кислорода с водяным паром), и как окислитель реактивных топлив. Перекись водорода применяется также как окислитель в химических производствах, как исходное сырье для получения многих перекисных соединений, инициатор полимеризационных процессов, при изготовлении некоторых пористых изделий, для искусственного старения вин, крашения волос, вывода пятен и т. д.

12) Восстановительный распад перекиси водорода имеет место, например, в присутствии закиси серебра: $Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$. Аналогично, по существу, протекает ее взаимодействие с озоном ($O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2O_2$) и с марганцовокислым калием в кислой среде: $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2 + 8H_2O$. Последняя реакция применяется для количественного определения перекиси водорода.

13) Сообщалось, что при взаимодействии H_2 и O_2 с использованием электрического разряда удалось получить H_2O_3. По данным инфракрасной спектроскопии, молекула этой надперекиси имеет строение $O(OH)_2$, причем связи О—О примерно на 5% длиннее и на 25% слабее, чем в H_2O_2. При —60 °С разложение H_2O_3 на H_2O и O_2 происходит за несколько часов. В обычных условиях она совершенно неустойчива.

V

Растворы

§ 1. Дисперсные системы. Если в каком-либо веществе (среде) распределено в виде очень мелких частиц другое вещество, то такая система называется дисперсной. В зависимости от агрегатного состояния распределяемого вещества и среды возможны следующие 9 типов дисперсных систем (Г — газообразное состояние, Ж — жидкое, Т — твердое; первая буква относится к распределяемому веществу, вторая — к среде):

1) Г + Г	4) Г + Ж	7) Г + Т
2) Ж + Г	5) Ж + Ж	8) Ж + Т
3) Т + Г	6) Т + Ж	9) Т + Т

Наибольшее значение для химии имеют дисперсные системы, в которых средой является жидкость.[1]

Свойства дисперсных систем, в первую очередь их устойчивость, сильно зависят от размеров распределенных частиц. Если последние очень велики по сравнению с молекулами, дисперсные системы непрочны и распределенное вещество самопроизвольно оседает вниз (или, если оно менее плотно, чем вещество среды, поднимается вверх). Подобные малоустойчивые дисперсные системы со сравнительно крупными распределенными частицами называются *взвесями*.

Наоборот, если распределенное вещество находится в виде отдельных молекул, системы получаются вполне устойчивые, не разделяющиеся при сколь угодно долгом стоянии. Такие системы называются *молекулярными* растворами (обычно — просто *растворами*).

Наконец, промежуточную область занимают *коллоидные* растворы, в которых размеры распределенных частиц находятся между размерами частиц взвесей и молекулярных растворов.

Хотя резких границ между рассматриваемыми областями не существует, однако приближенно можно считать взвесями системы с диаметром распределенных частиц больше 100 *ммк*, а молекулярными растворами — с диаметром частиц меньше 1 *ммк*. Частицы большинства взвесей видны либо простым глазом, либо в микроскоп (предел видимости в котором — около 100 *ммк*). Более мелкие частицы коллоидных растворов можно увидеть при помощи ультрамикроскопа, позволяющего наблюдать рассеивание света от объектов диаметром до 2 *ммк*.[2]

В зависимости от агрегатного состояния распределенного вещества взвеси могут быть подразделены на суспензии и эмульсии. Первые образуются при распределении частичек твердых, вторые —

жидких. В обоих случаях система при прочих равных условиях тем менее устойчива, чем больше размеры взвешенных частиц (а также различие плотностей распределенного вещества и среды).

Взвеси играют заметную роль в природе и технике. Так, воды рек всегда содержат взвешенные частицы, которые, оседая в местах с замедленным течением, образуют отложения песка, глины и т. п. На различном удельном весе взвешенных частиц основана, в частности, добыча золота промывкой золотоносных песков: более тяжелые частички золота остаются при этом в промывных желобах, тогда как частицы песка уносятся водой.

Еще большее значение имеют коллоидные растворы, так как с ними связаны многие процессы, протекающие в живых организмах. Весьма велика также их роль в технике.

Наконец, наиболее важными и чаще всего встречающимися дисперсными системами являются молекулярные растворы, рассмотрению которых посвящен следующий параграф.

Примером сложной дисперсной системы может служить молоко, основными составными частями которого (не считая воды) являются жир, казеин и молочный сахар. Жир находится в виде эмульсии и при стоянии молока постепенно поднимается кверху (сливки). Казеин содержится в виде коллоидного раствора и самопроизвольно не выделяется, но легко может быть осажден (в виде творога) при подкислении молока, например, уксусом. В естественных условиях выделение казеина происходит при скисании молока. Наконец, молочный сахар находится в виде молекулярного раствора и выделяется лишь при испарении воды.

Дополнения

1) Иногда наблюдается тенденция включать в понятие дисперсных систем только системы гетерогенные. По существу для такого ограничения нет оснований.

2) В обычном микроскопе предмет наблюдается в проходящем свете, тогда как ультрамикроскоп построен на принципе наблюдения в отраженном свете. Благодаря этому и становятся видимыми более мелкие объекты. Например, мы обычно не видим содержащихся в воздухе частиц пыли, но если смотреть сбоку на проникающий в затемненную комнату узкий солнечный луч, то в нем видно множество движущихся пылинок. Однако они вновь становятся невидимыми, если смотреть на луч не сбоку, а вдоль его пути.

§ 2. Молекулярные растворы. Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, молекулярные (иначе, истинные) растворы состоят из перемешанных друг с другом молекул распределенного вещества и среды; поэтому они являются системами гомогенными.

Несмотря на то что эквивалентные соотношения между распределенным (в данном случае — растворенным) веществом и средой (растворителем) при растворении не соблюдаются, растворы нельзя рассматривать просто как механические смеси. По некоторым признакам они близки к химическим соединениям. В частности, при растворении всегда поглощается или выделяется энергия (теплота растворения) и происходит изменение объема.

И тот и другой эффект, как правило, невелик, но в отдельных случаях становится заметным. Например, при смешивании спирта с водой наблюдается некоторое уменьшение объема. Теплоты растворения могут быть иногда довольно значительными. Так, при растворении азотнокислого аммония происходит сильное охлаждение, а при раство-

рении гидроокиси калия — сильное разогревание жидкости. Оба процесса можно выразить следующими уравнениями:

$$NH_4NO_3 + aq + 6\ ккал = NH_4NO_3 \cdot aq$$
$$KOH + aq = KOH \cdot aq + 13\ ккал$$

Значком aq (сокращенное латинское aqua — вода) обозначают большое, точнее не определяемое количество воды.[1]

Исследование растворов различными методами позволило установить наличие во многих из них *сольватов* (в частном случае водных растворов — *гидратов*), представляющих собой более или менее непрочные соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя. Образование сольватов иногда настолько изменяет свойства растворяемого вещества, что может быть обнаружено прямым наблюдением. Например, безводная сернокислая медь бесцветна, тогда как ее водный раствор имеет синюю окраску.

Вообще говоря, сольваты должны образовываться тем легче и обладать тем большей устойчивостью, чем более полярны частицы растворенного вещества и растворителя. Так как из всех обычных растворителей наиболее полярными молекулами обладает вода, чаще всего приходится иметь дело именно с гидратами.

Гидратная вода иногда настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении последнего из раствора входит в состав его кристаллов. Такие кристаллические образования, содержащие в своем составе воду, называются *кристаллогидратами* (в общем случае — кристаллосольватами). Вода, входящая в структуру кристаллов других веществ, называется кристаллизационной. Состав кристаллогидратов обычно выражают, указывая при формуле вещества число молекул кристаллизационной воды, приходящейся на одну его молекулу. Например, формула кристаллогидрата сернокислой меди — медного купороса — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Подобно водному раствору сернокислой меди, кристаллогидрат этот имеет синюю окраску.[2-4]

Состав сольватов в растворе, вероятно, переменен. Наряду с ними несомненно имеются и свободные молекулы растворителя. Именно поэтому у раствора в целом и не соблюдается характерная для химических соединений эквивалентность соотношений между количествами растворенного вещества и растворителя.

Таким образом, растворы не могут быть отнесены к химическим соединениям. Но, с другой стороны, они не могут быть причислены и к простым механическим смесям. Занимая промежуточное положение, «растворы представляют жидкие диссоциационные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких, смотря по природе составляющих начал». В приведенных словах Д. И. Менделеева (1887 г.) заключена основная сущность развитой им химической теории растворов. Последняя принципиально отличается от «физической» теории, которая рассматривает растворитель лишь как инертную среду и отвергает наличие сольватов в растворах (т. е. по существу приравнивает их к простым механическим смесям). В настоящее время точка зрения Менделеева на природу растворов является общепризнанной.

Растворенное вещество ведет себя в некоторых отношениях аналогично газообразному. Подобно тому как один газ беспрепятственно распространяется в другом, одно вещество растворяется в разбавленном растворе другого практически так же легко, как и в чистом

растворителе. Как и в газах, но только гораздо медленнее, в растворах протекают процессы диффузии, благодаря которым создается и поддерживается одинаковая во всем объеме концентрация растворенного вещества.[5, 6]

Сам процесс растворения тесно связан с диффузией. При внесении, например, в воду какого-либо твердого вещества молекулы его поверхностного слоя растворяются и в результате диффузии распределяются по всему объему растворителя. С поверхности снимается затем новый слой молекул, которые в свою очередь распределяются во всем объеме, и т. д.

Растворение должно было бы продолжаться подобным образом до полного перехода в раствор любого количества твердого вещества, если бы одновременно не происходил обратный процесс — выделение молекул из раствора. Находящиеся в непрерывном движении растворенные молекулы при столкновениях с поверхностью растворяемого вещества могут задержаться на ней и образовать новый слой. Очевидно, что такое обратное их выделение будет происходить тем в большей степени, чем выше концентрация раствора. Но по мере растворения вещества она все более возрастает и наконец достигает такой величины, при которой за единицу времени выделяется *столько же* молекул, сколько растворяется. Отвечающий этому равновесному состоянию раствор называется *насыщенным*: больше вещества при данных внешних условиях в нем растворится уже не может. Из изложенного следует, что равновесие в системе растворяемое вещество — насыщенный раствор является равновесием *динамическим*, а сама такая система при постоянных условиях может без видимых изменений существовать сколь угодно долгое время.[7]

Всякий раствор, концентрация которого меньше концентрации насыщенного, является *ненасыщенным*. В противоположность насыщенному, такой раствор может при неизменных внешних условиях растворить еще некоторое количество вещества. Кроме этих обозначений, в практике иногда пользуются следующими: раствор, содержащий много растворенного вещества, называют *крепким*, содержащий мало растворенного вещества — *разбавленным*. Очень крепкие растворы называют *концентрированными*.

Концентрации растворов могут быть выражены различно, например указанием *числа грамм-молекул* растворенного вещества, содержащегося в *одном литре раствора*. Определенные подобным образом концентрации называются *молярными* (*М*). Обозначают их обычно следующим образом:

1 *М* — одномолярный раствор (1 моль в литре),
2 *М* — двумолярный раствор (2 моля в литре),
0,1 *М* — децимолярный раствор (0,1 моля в литре) и т. д.

Молярные растворы удобны тем, что при одинаковой концентрации равные их объемы содержат одинаковое число молекул растворенных веществ. Следовательно, если одна молекула вещества *А* реагирует с одной молекулой вещества *Б*, для полного взаимодействия нужно взять равные объемы растворов; если одна молекула *А* реагирует с двумя молекулами *Б*, раствора *Б* нужно взять вдвое больше, чем раствора *А*, и т. д.[8–11]

Концентрация *насыщенного* раствора численно определяет *растворимость* вещества при данных условиях. К сожалению, еще не существует теории, позволяющей объединить результаты отдельных исследований и вывести общие законы растворимости. Подобное положение

в значительной степени обусловлено тем, что растворимость разных веществ очень различно зависит от температуры.

Единственно, чем можно до некоторой степени руководствоваться,— это старинным найденным на опыте правилом: подобное растворяется в подобном. Смысл его с точки зрения современных взглядов на строение молекул состоит в том, что если у самого растворителя молекулы неполярны или малополярны (например, бензол, эфир), то он будет хорошо растворять вещества с неполярными или малополярными молекулами, хуже — вещества с большой полярностью и практически не будет растворять вещества, построенные по ионному типу. Наоборот, растворитель с сильно выраженным полярным характером молекул (например, вода) будет, как правило, хорошо растворять вещества, образованные молекулами полярного и отчасти ионного типов, и плохо — вещества с неполярными молекулами.[12]

Хотя агрегатные состояния растворяемого вещества и растворителя могут быть различными (§ 1), практически приходится иметь дело почти исключительно с растворами в жидкостях, главным образом в воде. Поэтому далее и рассматриваются преимущественно водные растворы.

Растворимость *газов* в жидкостях очень различна. Например, при обычных условиях один объем воды может растворить 0,02 объема водорода или 400 объемов хлористого водорода. Подавляющее большинство газов растворяется в менее полярных растворителях лучше, чем в воде. При нагревании растворимость газов в жидкостях, как правило, уменьшается. Кипячением жидкостей обычно удается освободить их от растворенных газов (т. е. осуществить их дегазацию).[13–16]

Зависимость растворимости газов от давления выражает закон растворимости газов (Генри, 1803 г.): растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его парциальному давлению. Понижение парциального давления ведет, следовательно, к уменьшению растворимости. Примером может служить обычная газированная вода, представляющая собой приготовленный под повышенным давлением углекислого газа его насыщенный водный раствор: при соприкосновении ее с воздухом (в котором парциальное давление CO_2 составляет всего 0,2 *мм рт. ст.*) растворенный углекислый газ начинает бурно выделяться. Данные о растворимости газов обычно относят к 760 *мм рт. ст.* их парциального давления (т. е. к насыщению жидкости соответствующим газом под атмосферным давлением).[17, 18]

При растворении *жидкостей* в жидкостях могут быть различные случаи. Например, спирт и вода смешиваются в любых соотношениях, а вода и бензол почти нерастворимы друг в друге. Наиболее общим является случай ограниченной взаимной растворимости, что характерно, например, для системы вода — эфир. При нагревании растворимость жидкостей в жидкостях изменяется различно: иногда увеличивается, иногда уменьшается.[19–22]

Растворимость *твердых* веществ в жидкостях широко колеблется для различных растворяемых веществ и растворителей. При повышении температуры она обычно увеличивается. Зависимость растворимости от температуры удобно выражать графически в виде кривых растворимости, три типичные формы которых показаны на рис. V-1. Как видно из рисунка, растворимость NaCl увеличивается при повышении температуры очень медленно, а KNO_3 — очень быстро.

Более сложный вид имеет кривая растворимости сернокислого натрия. При 32,4 °С кристаллогидрат его распадается и переходит в без-

водную соль. Этому и соответствует излом кривой растворимости, которая, в сущности говоря, представляет собой сочетание двух отдельных кривых: до 32,4 °С насыщенный раствор находится в равновесии с осадком, состоящим из $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, выше этой температуры — с безводным Na_2SO_4. Резкое изменение хода кривой показывает, что растворимость обоих веществ существенно различна. То же наблюдается и для кристаллогидратов с различным содержанием воды: каждый из них имеет свою, характерную для него растворимость. [23–26]

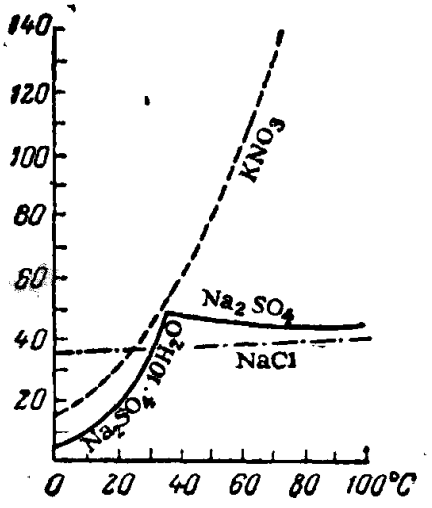


Рис. V-1. Кривые растворимости (*г* на 100 *г* H_2O).

Для довольно многих (но далеко не всех) твердых веществ характерно сравнительно легкое образование *пересыщенных* растворов. Последние характеризуются тем, что содержание растворенного вещества в них б о л ь ш е, чем соответствует его нормальной растворимости при данных условиях. Пересыщенный раствор может образоваться, например, в результате осторожного охлаждения раствора, насыщенного при более высокой температуре. При внесении в него «затравки» в виде кристаллика растворенного вещества весь избыток последнего (сверх содержания, отвечающего нормальной растворимости) выкристаллизовывается. Это показывает, что пересыщенные растворы, в отличие от насыщенных, являются системами неустойчивыми и способны существовать только при отсутствии соприкасающейся с ними твердой фазы растворенного вещества. [27, 28]

Дополнения

1) Происходящее при растворении дробление растворяемого вещества на отдельные частицы требует затраты энергии. Для этих частиц должны освобождаться места в растворителе, что связано с преодолением взаимного притяжения его молекул и также требует затраты энергии. Напротив, взаимодействие частиц растворяемого вещества с молекулами растворителя сопровождается выделением энергии. Если это выделение преобладает над затратами, наблюдаемая теплота растворения положительна, в противном случае — отрицательна.

2) Из изложенного в основном тексте следует, что положительные теплоты растворения обусловлены именно образованием сольватов. Иногда это становится особенно очевидным. Например, растворение безводной соды и ее кристаллогидрата протекает по уравнениям

$$Na_2CO_3 + aq = Na_2CO_3 \cdot aq + 6\ ккал$$

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + aq = Na_2CO_3 \cdot aq - 16\ ккал$$

По закону Гесса, разность теплот обоих процессов соответствует теплоте образования кристаллогидрата соды:

$$Na_2CO_3 + 10H_2O = Na_2CO_3 \cdot 10H_2O + 22\ ккал$$

3) Несколько особое место среди кристаллогидратов занимают т. н. г и д р а т ы г а з о в. Образуются они при кристаллизации воды в присутствии достаточного количества некоторых газов (или жидкостей). Известны две характерные для них видоизменения структуры льда, кубические и более рыхлые (плотность 0,79 *г/см*^{3}), чем обычная. Одна из них на каждые 46 молекул H_2O содержит 6 пустот с диаметром

5,9 Å и 2 пустоты с диаметром 5,2 Å. Заполнение всех пустот молекулами газа (X) приводит к составу $X \cdot 5{,}75H_2O$, а заполнение только более крупных — к составу $X \cdot 7{,}67H_2O$. Другая (реже встречающаяся) структура на каждые 136 молекул H_2O содержит 8 пустот с диаметром 6,9 Å и 16 пустот с диаметром 4,8 Å. Заполнение всех пустот этой структуры приводит к составу $X \cdot 5{,}67H_2O$, а заполнение только крупных — к составу $X \cdot 17H_2O$.

Каждая включенная в пустоту той или иной структуры частица X оказывается окруженной очень большим числом (20—28) молекул H_2O, т. е. попадает как бы в «клетку», образованную этими молекулами. Благодаря аддитивности дисперсионных сил (III § 7 доп. 8) общее взаимодействие между подходящим по объему X и окружающими молекулами H_2O оказывается довольно значительным (порядка 6—10 *ккал/моль* X), что и создает возможность возникновения рыхлых кубических структур льда, которые сами по себе неустойчивы.

Обычно гидраты газов описываются округленными формулами — $X \cdot 6H_2O$ и $X \cdot 8H_2O$. Как правило, они принадлежат к первому типу ($X \cdot 5{,}75H_2O$). Гидраты эти весьма неустойчивы, что видно из приводимых ниже температур, при которых давления диссоциации достигают одной атмосферы:

X	Ar	Kr	Xe	CH_4	PH_3	N_2O	CO_2
Температура, °С	−43	−28	−3	−29	−6	−19	−24

Недавно выяснилось, что гидраты природных газов (главным образом, CH_4) образуют громадные залежи в районах вечной мерзлоты.

Составы типа $X \cdot 17H_2O$ более характерны для включаемых в лед молекул ж и д к о с т е й. Примером может служить кристаллический гидрат хлороформа — $CHCl_3 \cdot 17H_2O$. Существуют и «двойные гидраты», в которых большие пустоты заполняются крупными молекулами, а малые — более мелкими (например, $CHCl_3 \cdot 2H_2S \cdot 17H_2O$). Такое дополнительное заполнение пустот ведет к увеличению общей энергии дисперсионного взаимодействия, а потому способствует упрочнению рассматриваемой структуры. По гидратам газов (и жидкостей) имеется обзорная статья.*

4) Кристаллогидраты инертных газов могут служить простейшим примером *аддуктов* (иначе, с о е д и н е н и й в к л ю ч е н и я). Характерной особенностью таких продуктов присоединения является определяющая роль структурных возможностей «вещества-хозяина» (например, льда), тогда как «вещество-гость» (например, инертный газ) включается лишь в меру этих возможностей. По аддуктам имеются монографии**.

Различают три основных типа полостей в структуре «хозяина»: замкнутый со всех сторон к л е т о ч н ы й (например, в кубическом льде), линейно-открытый к а н а л о в ы й (например, в крахмале или обычном льде) и открытый по плоскостям с л о и с т ы й (например, в графите). Аддукты клеточного типа часто называют к л а т р а т н ы м и соединениями (или просто к л а т р а т а м и).

Состав аддуктов, как правило, не связан с химическими особенностями «хозяина» и «гостя». В общем случае он п е р е м е н е н, так как определяется степенью заполнения полостей «хозяина» молекулами «гостя». По мере повышения этой степени состав стремится к некоторому пределу, отвечающему заполнению всех доступных полостей. Например, в случае гидратов газов таким пределом (практически редко достигаемым) является состав $X \cdot 5{,}75H_2O$.

Хотя межмолекулярные силы и играют более или менее существенную роль при образовании аддуктов, однако основное значение обычно имеют геометрические факторы: возможные размеры полостей в структуре «хозяина» и размеры молекул «гостя». Грубой моделью образования аддукта может служить заполнение стеклянными шариками пчелиных сот. Возникновение при этом между стеклом и воском дисперсионного взаимодействия еще не дает основания считать заполненные шариками соты

* Б ы к С. Ш., Ф о м и н а В. И., Успехи химии, 1968, № 6, 1097.

** К р а м е р Ф. Соединения включения. Пер. с нем., под ред. И. И. Черняева. М., Издатинлит, 1958. 169 с.; Х а г а н М. Клатратные соединения включения. Пер. с англ., под ред. Г. М. Панченкова. М., «Мир», 1966. 164 с.

соединением стекла с воском. Отсюда следует, что термин «соединения» по сути дела не соответствует природе большинства аддуктов.

5) Вследствие малой скорости диффузии в растворах непосредственно прилегающий к растворяемому веществу слой жидкости быстро становится насыщенным и дальнейшее растворение происходит только по мере диффузии из него растворенных молекул, т. е. очень медленно. Для более быстрого растворения искусственно ускоряют диффузию путем перемешивания раствора.

6) Так как плотность раствора обычно больше, чем чистого растворителя, быстрого растворения можно добиться и без перемешивания жидкости. Для этого нужно лишь помещать растворяемое вещество не на дно сосуда, а в верхнем слое растворителя. Тогда образующийся раствор тотчас опускается вниз и поверхность растворяемого вещества все время омывается чистым растворителем, благодаря чему процесс растворения идет значительно быстрее.

7) Наличие динамического равновесия в насыщенном растворе может быть установлено простым опытом. Если в плотно закрывающийся сосуд с насыщенным раствором NaCl опустить предварительно взвешенный осколок крупного кристалла каменной соли и выдерживать всю систему при постоянной температуре, то через более или менее продолжительное время форма осколка заметно изменится (приближаясь к характерной для NaCl кубической), хотя масса его сохранится неизменной.

8) Концентрации растворов часто выражают числом грамм-молекул растворенного вещества на 1000 *г* растворителя. Выраженные подобным образом концентрации носят название *моляльных* (*м*). Основное их достоинство заключается в том, что они не зависят от температуры (так как являются чисто весовыми). В смысле обозначений к моляльным растворам может быть применено все сказанное в основном тексте о молярных.

9) По существу, наиболее правильным способом выражения концентрации является указание *мольной доли* (*N*) соответствующего вещества. Под последней понимается отношение числа молекул (n) данного компонента системы к общему числу молекул всех ее компонентов (А, Б, В ...). Например, выражение для мольной доли вещества А имеет вид: $N_А = n_А : (n_А + n_Б + n_В + ...)$. Очевидно, что сумма мольных долей всех компонентов любой системы равна единице. Отдельные мольные доли часто указывают в процентах от этой суммы. Приведенным способом выражения концентраций веществ в растворах (и других системах) пользуются главным образом при научных исследованиях.

10) Концентрации растворов иногда выражают также числом граммов растворенного вещества в определенном объеме раствора или на определенный объем растворителя. Весьма обычно указание весового процентного содержания растворенного вещества (в 100 *г* раствора). На производстве концентрации растворов часто характеризуют их плотностью. По растворимости различных веществ имеются справочники. *

11) Если из растворов определенного процентного содержания приходится приготовлять более разбавленные или крепкие, то нужные весовые количества исходных жидкостей легко находят при помощи так называемого правила смешения. Последнее представляет собой схему расчета, которая понятна из следующих примеров. Пусть требуется: 1) из 65%-ного раствора и воды (0%) приготовить 25%-ный раствор и 2) из 49%-ного и 8%-ного растворов приготовить 20%-ный раствор.

В соответствии со схемой нужно: 1) на 25 вес. ч. 65%-ного раствора взять 40 вес. ч. воды; 2) на 12 вес. ч. 49%-ного раствора взять 29 вес. ч. 8%-ного раствора.

* Справочник по растворимости. Бинарные системы (2 книги). М., Из-во АН СССР, 1961. 1962. 1960 с.
Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. М., «Химия». 1972. 245 с.

12) Полярность растворителя может быть охарактеризована величиной его диэлектрической проницаемости (ε). Последняя показывает, во сколько раз по сравнению с вакуумом ($\varepsilon = 1$) меньше притяжение или отталкивание между двумя расположенными в данной среде электрическими зарядами. Подобное ослабление взаимодействия при прочих равных условиях тем больше, чем более полярны молекулы вещества среды.

Диэлектрические проницаемости жидкостей уменьшаются с повышением температуры. Например, для воды имеем следующие значения ε:

0	10	15	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100 °C
88,3	84,3	82,3	80,4	78,5	76,7	73,1	69,8	66,5	63,5	60,5	57,8	55,1

При повышении давления диэлектрическая проницаемость воды слегка возрастает (примерно на 5% при 1000 *атм*).

Интересно, что диэлектрические проницаемости смесей перекиси водорода ($\varepsilon = 84{,}2$ при 0 °C) и воды несколько больше, чем у каждой из этих жидкостей в отдельности. То же относится и к электропроводности водных растворов H_2O_2.

13) Наличие в воде растворенных солей, как правило, снижает растворимость газов. Поэтому, например, морская вода растворяет воздух несколько хуже речной. При более или менее значительной концентрации растворенных солей существенное значение приобретает их природа.

14) При работах с газами часто возникает вопрос о том, какая жидкость наиболее пригодна в качестве «запирающей». Применительно ко многим газам такой жидкостью является крепкий водный раствор смеси $2Na_2SO_4 + H_2SO_4$.

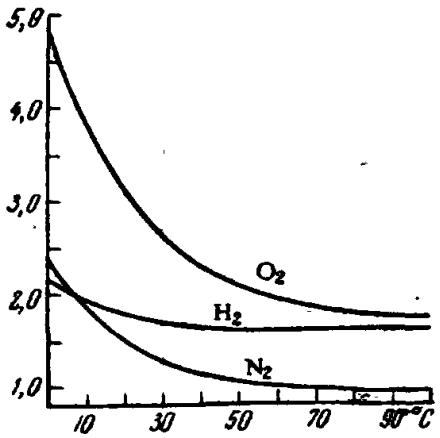


Рис. V-2. Растворимость некоторых газов (объемы на 100 объемов воды)

15) Как правило, газы растворяются в различных органических жидкостях лучше, чем в воде. Например, керосин растворяет (по объему) в 10 раз больше воздуха, чем вода. Ниже приводятся примерные данные, показывающие, во сколько раз больше растворимость того или иного газа в бензоле по сравнению с водой (на равный объем растворителя):

He	H_2	Ar	N_2	O_2	CO	CO_2	SO_2	NH_3
2	3,5	4	7	10	7	2,5	2	0,005

Аммиак является исключением из общего правила — растворимость его в воде гораздо больше, чем в органических жидкостях. То же относится и к галоидоводородам.

16) Зависимость растворимости отдельных газов от температуры различна, как то видно, например, из данных рис. V-2. Увеличение растворимости газа под обычным давлением с ростом температуры является сравнительно редким исключением. Это имеет место, например, при растворении водорода в жидком NH_3, кислорода и жидкой SO_2, а также некоторых газов в органических жидкостях. Для воды, как растворителя, подобные случаи под обычным давлением пока твердо не установлены. Однако в интервале 80—100 °C растворимость часто выравнивается. Под повышенным давлением последующее ее возрастание с температурой во многих случаях (O_2, H_2 и др.) наблюдается весьма отчетливо.

Такое поведение газов имеет, вероятно, характер довольно общей закономерности. Обусловлена она, по-видимому, постепенно усиливающимся при нагревании изменением внутренней структуры самой воды с приближением ее к обычному для малополярных жидкостей типу (более или менее плотной упаковки отдельных молекул).

17) Законы растворимости газов верны лишь для достаточно разбавленных растворов, при сравнительно невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия

молекул растворяемого газа с растворителем (или друг с другом). Типичный характер отклонения от него растворимости газа при высоких давлениях показан на рис. V-3. Дальнейший рост давления приводит кривую к некоторому максимуму, после чего растворимость либо практически не изменяется, либо начинает уменьшаться.

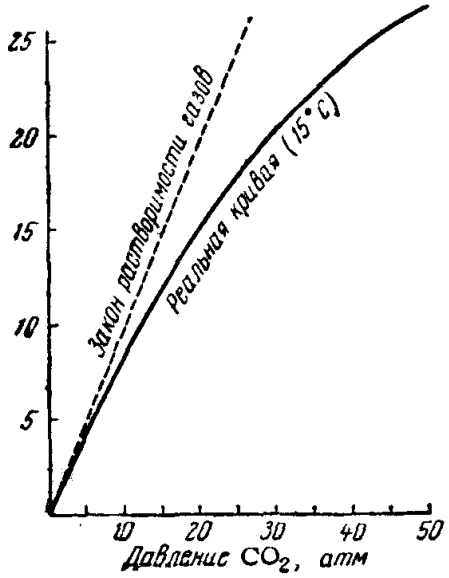


Рис. V-3. Зависимость растворимости углекислого газа от давления (объемы на 1 объем воды).

18) В случае растворения **смеси** газов каждый из них поглощается пропорционально своему парциальному давлению. Пользуясь законом растворимости газов, можно, например, вычислить состав растворенного в воде воздуха. Так как растворимости основных его газов — азота и кислорода — равны при обычных условиях соответственно 1,5 и 3 объемам на 100 объемов воды, а их парциальные давления в воздухе составляют (приближенно) $^4/_5$ и $^1/_5$ *атм*, относительное содержание в растворе азота будет равно $1{,}5 \cdot {}^4/_5 = 1{,}2$, а кислорода — $3 \cdot {}^1/_5 = 0{,}6$. Таким образом, объемы растворенных азота и кислорода будут относиться как 2 : 1, тогда как в воздухе их отношение равно 4 : 1.

19) Взаимная растворимость **жидкостей** обычно тем больше, чем ближе величины их внутреннего давления (IV § 3 доп. 22). В приводимом ниже ряду жидкости тем труднее смешиваются, чем они дальше расположены друг от друга:

$$H_2O \quad C_2H_5OH \quad (CH_3)_2CO \quad (C_2H_5)_2O \quad CHCl_3 \quad C_6H_6 \quad CCl_4 \quad CS_2 \quad C_6H_{14}$$

Интересно, что может быть подобрана устойчивая система из восьми и даже более почти не смешивающихся друг с другом жидкостей с различной плотностью.

20) Хороший пример различного изменения взаимной растворимости жидкостей с температурой дает система вода — эфир (*г* на 100 *г* раствора):

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Вода в эфире (эфирный слой) . .	1,0	1,1	1,2	1,3	1,5	1,7	1,8	2,0	2,2
Эфир в воде (водный слой) . . .	12	8,7	6,5	5,1	4,5	4,1	3,7	3,2	2,8

Приведенные данные показывают, что при повышении температуры растворимость воды в эфире возрастает, а эфира в воде — уменьшается.

21) Самый общий случай взаимной растворимости двух жидкостей был изучен на системе никотин — вода. Как видно из рис. V-4, ниже +60 °С и выше +210 °С обе жидкости смешиваются друг с другом в **любых соотношениях**, а при промежуточных температурах смесь разделяется на два слоя. Из них водный содержит лишь около 10% никотина, а никотиновый около 20% воды, т. е. имеет место **ограниченная** растворимость каждой из жидкостей в другой.

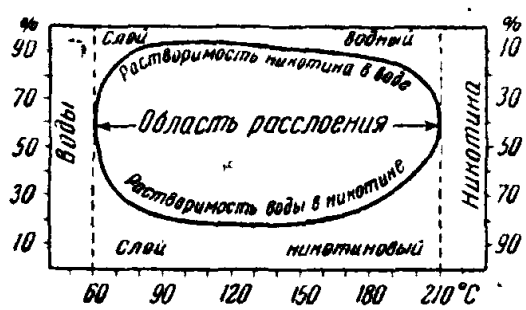


Рис. V-4. Система никотин — вода.

Температуры, при которых происходит полное смешение слоев, носят название соответственно нижней и верхней **критических температур смешения**. Для разных пар жидкостей обе они могут быть очень различными. Если температура, при которой производится смешивание, соответствует характерной для данной пары области расслоения, то будет проявляться ограниченная растворимость, в противном случае — смешиваемость в любых соотношениях. Для большинства систем ни одна из критических температур смешения практически не может быть достигнута, и растворимость

остается либо ограниченной, либо неограниченной при всех возможных условиях опыта. Хороший пример случая, когда достигается одна из этих температур, дает система фенол — вода: ниже +66 °С оба вещества ограниченно растворимы друг в друге, выше — неограниченно. Подобным же образом выше 270 °С (под давлением) неограниченно растворимыми друг в друге становятся вода и бензол.

22) В обычных условиях все газы, как известно, полностью смешиваются друг с другом. Однако при очень высоких давлениях, когда плотности газов приближаются к плотностям соответствующих жидкостей, наблюдается в некоторых случаях разделение их смесей на две фазы разного состава. Существование подобной ограниченной взаимной растворимости газов было впервые обнаружено на системе N_2—NH_3 при 140 °С и 8 тыс. *атм*.

23) Изменением растворимости с температурой часто пользуются для очистки веществ перекристаллизацией. Например, если имеется какая-нибудь соль, загрязненная примесями, то при остывании ее горячего насыщенного раствора значительная часть очищаемой соли выделится в осадок. Между тем загрязняющие примеси останутся в растворе, так как последний даже на холоду не будет насыщенным по отношению к ним. Подобным образом можно очищать твердые вещества, растворимость которых сильно зависит от температуры.

Если растворимость вещества мало меняется с температурой, очистка ее перекристаллизацией становится невозможной. Очистку таких веществ производят упариванием их насыщенных растворов, т. е. удалением из последних части воды. При этом некоторая доля очищаемого вещества выкристаллизовывается, а примеси остаются в растворе.

24) При высоких температурах (выше 100 °С) растворимость твердых веществ в воде меняется различно. Так, из показанных на рис. V-1 солей растворимость Na_2SO_4 приблизительно до 240 °С почти не изменяется, а затем начинает падать и около 360 °С становится близкой к нулю. Напротив, растворимость NaCl и KNO_3 по мере повышения температуры непрерывно возрастает, причем у NaCl это происходит сравнительно медленно, а у KNO_3 — очень быстро.

Фактически в системе H_2O—KNO_3 между температурами плавления льда (0 °С) и KNO_3 (334 °С) последовательно появляются жидкие фазы любого промежуточного состава. Такое поведение характерно и для других солей, растворимость которых при нагревании повышается, а точки плавления лежат ниже критической температуры воды (374 °С).

25) Небольшие изменения давления практически не влияют на растворимость твердых веществ в воде, но под давлениями порядка тысяч атмосфер она иногда меняется существенно. Например, растворимость NH_4NO_3 при 25 °С и 10 тыс. *ат* примерно вдвое, а CdI_2 — втрое меньше обычной.

26) Подобно жидкостям, сжатые газы способны растворять некоторые вещества. Например, под давлением в 300 *ат* растворимость воды в метане равна 0,12 (при 40 °С), 1,2 (при 100 °С) и 12,9 (при 200 °С) *кг/м*³. Килограмм нагретого до 400 °С водяного пара растворяет 1,1 (при 500 *ат*), 1,7 (при 1000 *ат*) и 2,2 (при 2000 *ат*) грамма двуокиси кремния.

Растворимость твердых веществ в перегретом водяном паре (т. е. паре, нагретом выше температуры кипения воды под данным давлением) может приводить к неприятным последствиям. Современные теплосиловые установки уже осваивают столь высокие параметры пара, как 550 °С и 200 *ат*. При проходе такого пара сквозь турбины давление и температура резко снижаются, а содержавшиеся в исходной воде и увлеченные паром вещества (SiO_2, $CaSO_4$ и др.) осаждаются на лопастях турбин. Во избежание этого поступающую на паросиловые агрегаты воду приходится тщательно освобождать от растворенных веществ.

27) Причина возможности существования пересыщенных растворов заключается, по-видимому, в трудности первоначального возникновения центров кристаллизации, т. е. мельчайших зародышевых кристалликов. Так как каждый кристалл характеризуется строго определенным расположением образующих его частиц, для

возникновения центра кристаллизации необходимо, чтобы беспорядочно движущиеся частицы растворенного вещества сгруппировались в какой-то точке раствора именно таким образом, как это характерно для данного кристалла. Подобная закономерная группировка для разных веществ осуществима с разной степенью легкости, и в отдельных случаях может пройти очень много времени, прежде чем она возникнет самопроизвольно. При внесении в пересыщенный раствор кристалла растворенного вещества (или другого, сходно с ним кристаллизующегося) он становится центром, от которого кристаллизация распространяется по всей массе раствора.

Помимо введения «затравки», кристаллизацию пересыщенного раствора часто удается вызвать трением стеклянной палочки о стенки содержащего его сосуда. Действие трения сводится, по-видимому, к тому, что одна из образующихся при этом мельчайших крупинок стекла, подходящая по форме к данному кристаллу, становится первоначальным центром кристаллизации. Вероятно, с этим же связаны довольно часто наблюдающиеся случаи кристаллизации пересыщенных растворов под влиянием попадающих в них из воздуха частичек пыли.

25) Состояние пересыщения довольно характерно и для растворов газов. Из-за этого при быстром изменении температуры насыщенного раствора до какой-то более высокой выделение избыточного количества растворенного газа обычно не наблюдается, либо происходит очень медленно (и преимущественно на твердых поверхностях). Причиной пересыщения, как и в случае твердых веществ, является затрудненность возникновения новой фазы.

§ 3. Свойства растворов. В результате образования раствора изменениям подвергаются свойства не только растворяемого вещества, но и самого растворителя. Применительно к разбавленным растворам эти изменения могут быть подразделены на два типа: зависящие от природы растворяемого вещества и от нее практически не зависящие. Первые выражаются в изменении цвета, объема и т. д. При данном растворителе они специфичны для каждого растворяемого вещества. Основной причиной изменений второго типа является уменьшение концентрации свободных молекул самого растворителя при распределении в нем другого вещества. Очевидно, что оно будет выражено тем сильнее, чем бо́льшую долю общего объема займут частицы растворенного вещества (вместе с их сольватными оболочками), т. е. чем выше его концентрация.

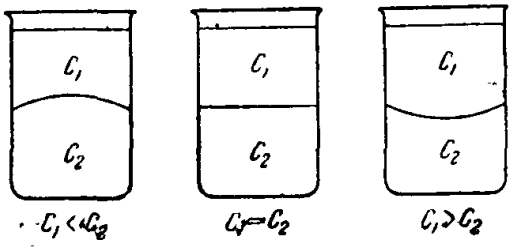


Рис. V-5. Схема осмоса.

Одним из явлений, непосредственно связанных с изменением концентрации свободных молекул растворителя, является *осмос*. Явление это имеет место, когда в соприкосновение приходят два раствора разной концентрации, отделенные друг от друга полупроницаемой перегородкой, пропускающей молекулы растворителя, но препятствующей прохождению частиц растворенного вещества. Сущность осмоса заключается в самопроизвольном переходе некоторого количества растворителя из одной части такой системы в другую. [1, 2]

Представим себе сосуд, разделенный посередине гибкой полупроницаемой пленкой и содержащий в верхней и нижней частях растворы с концентрациями растворенного вещества C_1 и C_2 (рис. V-5). Если $C_1 = C_2$, то одинакова в обоих растворах и концентрация самого растворителя. Поэтому число его молекул, проходящих сквозь пленку в обоих направлениях за единицу времени, будет тоже одинаковым. В результате общие объемы обоих растворов останутся неизменными.

Иначе обстоит дело, если $C_1 \neq C_2$. Пусть, например, нижний раствор крепче верхнего ($C_1 < C_2$). Так как концентрация самого растворителя выше в менее крепком растворе, за единицу времени больше молекул растворителя будет проходить сквозь полупроницаемую пленку сверху вниз, чем обратно. В результате объем верхнего раствора станет уменьшаться, а нижнего — увеличиваться (гибкая пленка выгнется вверх). Однако переход растворителя сверху вниз поведет к одновременному увеличению C_1 и уменьшению C_2, т. е. концентрации будут постепенно выравниваться. Когда C_1 станет равно C_2, осмос прекратится.

Если крепче верхний раствор ($C_1 > C_2$), то объем его станет подобным же образом увелнчиваться за счет нижнего (гибкая пленка выгнется вниз). Равновесие устанавливается и осмос прекращается тогда, когда сквозь полупроницаемую перегородку в обоих направлениях проходнт за единицу времени одинаковое число молекул растворителя.

Количественно охарактеризовать осмотические свойства раствора (по отношению к чистому растворителю) можно, введя понятие об осмотическом давлении. Последнее представляет собой меру тенденции растворителя к переходу (сквозь полупроницаемую перегородку) в данный раствор. Оно численно равно тому дополнительному давлению, которое необходимо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился (действие давления сводится к увеличению выхода молекул растворителя из раствора).

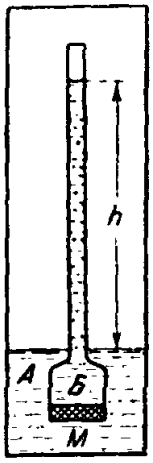


Рис. V-6. Схема определения осмотического давления.

На рис. V-6, где A обозначает чистый растворитель, $Б$ — раствор и M — полупроницаемую перегородку, осмотическое давленне определяется высотой столба жидкости h. Оно тем больше, т. е. жидкость в трубке за счет осмоса поднимется тем выше, чем значительнее исходная концентрация раствора. Характеризующиеся одинаковым осмотическим давлением растворы называются изотоническими.[3]

Свойствами полупроницаемости обладает бодьшинство тканей организмов. Поэтому осмотические явлення имеют громадное значение для жизни. Процессы усвоения пищи, обмена веществ и т. д. тесно связаны с различной проницаемостью тканей для воды и тех или иных растворенных веществ. С другой стороны, явления осмоса объясняют некоторые вопросы, связанные с отношением организма к среде. Например, ими обусловлено то, что пресноводные рыбы не могут жить в морской воде, а морские — в речной.[4,5]

Другим важным следствием уменьшения концентрации свободных молекул растворителя при образовании раствора является *понижение давления пара.* Жидкость находится в равновесии со своим паром тогда, когда число молекул, испаряющихся с ее поверхности, равно числу молекул, оседающих на ней из газовой фазы. Так как часть поверхности раствора занята более или менее сольватированными частицами нелетучего растворенного вещества, испаряющееся с нее за единицу времени число молекул растворителя соответственно уменьшается. Поэтому для раствора равновесное состояние устанавливается при более низком давлении пара, чем для чистого растворителя.[6]

Этим обусловлено, в частности, расплывание некоторых твердых веществ на воздухе. Содержащиеся в нем пары воды, приходя в соприкосновение с твердым веществом, могут образовать на его поверхности ничтожное количество раствора. Если давленне водяного пара над этой жидкостью меньше его парциального давления в

воздухе, пар будет продолжать осаждаться, что поведет к дальнейшему растворению твердого вещества. Процесс этот закончится лишь тогда, когда концентрация раствора понизится настолько, что давление водяного пара над ним станет равно парциальному давлению водяного пара в воздухе.

Наиболее широко известным из расплывающихся веществ является хлористый кальций, который иногда ставят на зиму между оконными рамами: поглощая водяные пары из воздуха, он предупреждает тем самым оледенение стекол. Энергично поглощающими воду расплывающимися веществами часто пользуются для осушения газов.

Если величины давления пара чистой воды и раствора при разных температурах изобразить в виде диаграммы, то кривая для раствора пройдет ниже, чем кривая для воды (рис. V-7). Из этого вытекают важные следствия, касающиеся температур кипения и замерзания растворов.

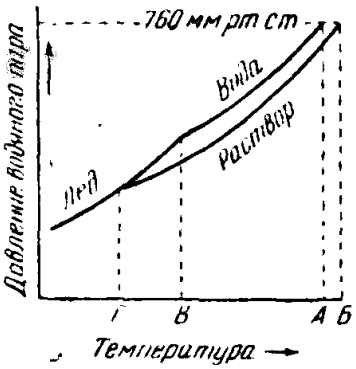


Рис. V-7. Давление пара воды и раствора.

Жидкость закипает тогда, когда давление пара становится равным внешнему давлению, т. е. при нормальных условиях — 760 *мм рт. ст.* Как видно из рис. V-7, для раствора это наступает при более высокой температуре (*Б*), чем для чистого растворителя (*А*). Величина такого *повышения точки кипения* зависит, конечно, от концентрации раствора.

С другой стороны, жидкость замерзает тогда, когда давление ее пара становится равным давлению пара соответствующей твердой фазы. Из рис. V-7 видно, что давление пара льда достигается раствором при более низкой температуре (*Г*), чем чистой воды (*В*). Отсюда следует, что растворы замерзают при более низких температурах, чем чистый растворитель, причем сама величина *понижения точки замерзания* зависит от концентрации раствора. Так, вода океана, содержащая 3,5% растворенных солей, замерзает лишь при —1,9 °С. Понижение температуры замерзания растворов было впервые установлено М. В. Ломоносовым (1748 г.).[7]

Дополнения

1) Проникновение молекул сквозь полупроницаемую перегородку осуществляется путем их предварительного растворения в ней. Поэтому свойство полупроницаемости обусловлено не размерами пор перегородки, а различной растворяющей способностью ее материала по отношению к отдельным соприкасающимся с ней веществам.

2) Проницаемые для воды, но не для растворенных веществ перегородки можно приготовить искусственно. Одним из пригодных для этого материалов является железистосинеродистая медь [$Cu_2Fe(CN)_6$] (растворимость $3 \cdot 10^{-6}$ *М*), образующаяся при взаимодействии растворов сернокислой меди и железистосинеродистого калия: $2CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6 = Cu_2Fe(CN)_6 + 2K_2SO_4$. Так как перегородки из железистосинеродистой меди непрочны, для опытов с осмосом ее обычно осаждают в стенках мелкопористых глиняных сосудов. Для этого сосуд наполняют раствором $K_4Fe(CN)_6$ и затем опускают на некоторое время в раствор $CuSO_4$.

3) На рис. V-8 изображена схема установки, которая позволяет наглядно показать аналогию между осмотическим и газовым давлениями. Если в обладающий полупроницаемыми стенками сосуд *Б* поместить изучаемый раствор, а во внешний сосуд *А* — чистый растворитель, то разность уровней ртути в барометрической трубке (*h*) покажет величину создающегося в системе осмотического давления.

С другой стороны, если стенки сосуда *Б* сделать из металлического палладия, то они будут пропускать водород, но не другие газы, т. е. также будут обладать свойством полупроницаемости. Поместим в сосуд *Б* под атмосферным давлением смесь водорода с азотом, а во внешний сосуд *А* чистый водород (тоже под атмосферным давлением). Так как концентрации водорода в обоих сосудах будут стремиться к выравниванию, он частично перейдет из сосуда *А* в сосуд *Б*, что обусловит повышение общего давления в последнем сосуде и будет отмечено расхождением уровней ртути в барометрической трубке.

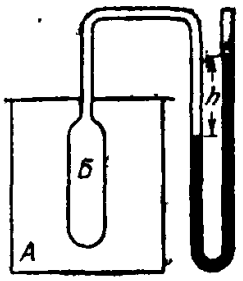


Рис. V-8. Аналогия между осмотическим и газовым давлениями.

4) Хорошим объектом для наглядной иллюстрации осмоса может служить человеческий глаз. Общая концентрация растворенных веществ в глазной ткани выше их концентрации в пресной воде и ниже их концентрации в морской. Поэтому при контакте с пресной водой глазная ткань несколько «разбухает» (что сопровождается ощущением рези в глазах), а при контакте с морской водой несколько «усыхает» (что при достаточно длительном контакте проявляется в виде некоторого покраснения глазного яблока, но протекает безболезненно).

5) Если в системе с полупроницаемой мембраной наложить на раствор достаточное внешнее давление, то произойдет т. н. обратный осмос — растворитель станет «выжиматься» из раствора. Было показано, что с мембраной из ацетилцеллюлозы под давлением около 100 *ат* может быть достигнуто почти полное (на 98,5%) обессоливание морской воды. Уже создаются установки для ее опреснения таким путем.

6) Если под стеклянный колокол (рис. V-9) поставить стакан с растворителем (*А*) и другой стакан с раствором (*Б*), то в газовой фазе под колоколом устанавится давление пара, соответствующее чистому растворителю. Но так как над раствором оно меньше, на поверхности жидкости в стакане *Б* будет за единицу времени оседать молекул растворителя больше, чем испаряться с нее. Вызванная этим убыль молекул в газовой фазе пополняется дальнейшим испарением чистого растворителя. В результате будет, таким образом, происходить перенос его из *А* в *Б* и увеличение объема раствора за счет чистого растворителя. Очевидно, что явление это аналогично обычному осмосу, причем роль полупроницаемой перегородки играет в данном случае газовая фаза (вследствие нелетучести растворенного вещества).

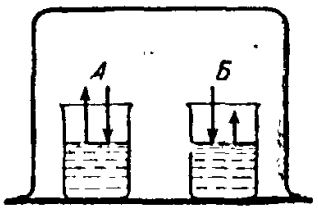


Рис. V-9. Перенос растворителя.

7) При смешивании соли со снегом или мелко раздроблением льдом происходит образование раствора, сопровождающееся сильным охлаждением вследствие большого поглощения тепла льдом при его плавлении. Достигаемая низшая температура смеси зависит от природы соли, ее относительного количества и тщательности перемешивания. С помощью NaCl можно добиться понижения температуры до —21 °С, а если взять $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, то температура может быть понижена до —55 °С.

§ 4. Гипотеза ионизации. Количественные исследования зависимости свойств разбавленных растворов от концентрации растворенного вещества показали, что для всех этих свойств — понижения давления пара, повышения температуры кипения, понижения температуры замерзания, а также для осмотических явлений, действителен один и тот же *закон разбавленных растворов* (Рауль — Вант-Гофф, 1886 г.): свойства разбавленных растворов изменяются прямо пропорционально относительному числу растворенных частиц.

Это дало возможность разработать методы определения молекулярных весов таких веществ, к которым неприменимо измерение плотности пара. Для подобных определений можно использовать любое из перечисленных выше общих свойств разбавленных растворов. Чаще

всего пользуются понижением температуры замерзания. Ход рассуждений при этом становится понятным из приводимого ниже примера.

Пример. Исследования водных растворов веществ с известными молекулярными весами показывают, что при растворении в 1000 *г* воды одной грамм-молекулы температура замерзания понижается на 1,86 *град*. Следовательно, по закону разбавленных растворов при растворении в том же количестве воды $^1/_2$ грамм-молекулы температура замерзания должна понизиться на 0,93 *град*, при растворении 0,1 грамм-молекулы — на 0,186 *град* и т. д. Пусть теперь требуется определить молекулярный вес глюкозы. Анализ этого соединения дает простейшую формулу CH_2O (сумма атомных весов равна 30). Очевидно, что истинная формула глюкозы будет $(CH_2O)_n$, где n может быть равно или 1, или 2, или 3 и т. д. Для решения вопроса о величине n растворяем 30 *г* глюкозы в 1000 *г* воды и определяем температуру замерзания раствора. Опыт показывает, что она понижается на 0,31 *град*, т. е. на $^1/_6$ от 1,86 *град*. Следовательно, 30 *г* соответствуют $^1/_6$ грамм-молекулы, т. е. $n = 6$, и истинная формула глюкозы $C_6H_{12}O_6$.[1,2]

Приведенная теория разбавленных растворов, сводящая изменение различных свойств к одной простой закономерности, явилась большим научным достижением. Однако она содержала в себе внутреннее противоречие, которое, как это обычно и бывает, послужило толчком для ее дальнейшего развития.

Дело заключалось в том, что выводы теории, полностью подтверждавшиеся на опыте пока исследованию подвергались водные растворы органических веществ, а также растворы в других растворителях (эфире, бензоле и т. п.), оказались неприменимыми к водным растворам кислот, оснований и солей. Например, для раствора, содержащего на 1000 *г* воды 1 грамм-молекулу NaCl (58,5 *г*), понижение температуры замерзания составляло 3,36 *град*, т. е. было гораздо бóльшим, чем требовала теория. То же самое наблюдалось и для других растворов солей, кислот и оснований — понижение температуры замерзания (и изменение остальных общих свойств растворов) получалось всегда б о л ь ш е теоретического.

Выход из создавшегося положения можно было искать в двух направлениях: или по отношению к водным растворам кислот, оснований и солей неверна была сама теория или, наоборот, она оставалась верной и для этого случая, а видимые отклонения от нее обусловливались н е п р а в и л ь н ы м п о д с ч е т о м числа растворенных частиц.

Так как эффекты всегда получались бóльшие, чем требовалось теорией, можно было думать, что при растворении, например, 100 молекул NaCl в растворе получается больше 100 частиц, т. е. что часть молекул поваренной соли распадается на какие-то более мелкие частицы.

Решение вопроса последовало на основе результатов изучения электропроводности растворов. Известно было, что растворы в таких растворителях, как эфир, бензол и т. п., не проводят электрический ток, а в водных растворах ток хорошо проводят только кислоты, основания и соли, т. е. именно те вещества, для которых наблюдаются отклонения от закона разбавленных растворов.

Выдвинутая Аррениусом (1887 г.) *гипотеза ионизации* связала эти особенности кислот, оснований и солей с их электропроводностью в растворах, что позволило не только качественно объяснить оба явления, но и количественно рассчитывать одно из них на основании результатов, получаемых при изучении другого.

Сущность гипотезы ионизации состояла в том, что молекулы кислот, оснований и солей в водном растворе частично распадаются на самостоятельные и о н ы. Чем больше таких ионов, тем больше электропроводность раствора. Но по мере распада молекул на ионы растет

и общее число растворенных частиц, так как при этом из одной частицы получаются две (или более). Следовательно, закон разбавленных растворов оказывается правильным и для водных растворов кислот, оснований и солей, если учитывать как самостоятельные частицы не только молекулы, но и возникающие при их распаде ионы.

Будучи сторонником «физической» теории растворов (§ 2), Аррениус не учитывал взаимодействия растворенного вещества с растворителем и считал, что молекулы распадаются на свободные ионы, например, по схеме

$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

Изолированное рассмотрение процесса ионизации не давало возможностей для его правильного понимания.

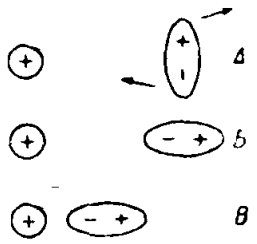


Рис. V-10. Ориентация полярной молекулы около иона.

Правильное понимание процесса ионизации молекул в растворах стало возможным лишь на основе синтеза представлений Аррениуса и химической теории растворов Менделеева. Первое указание на необходимость такого синтеза принадлежит И. А. Каблукову (1891 г.), который формулировал сущность вопроса следующим образом: «По-нашему, вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации; по мнению же Аррениуса, ионы свободно двигаются, подобно тем отдельным атомам, которые происходят при диссоциации молекул галоидов при высокой температуре».

С точки зрения И. А. Каблукова, в водных растворах содержатся не свободные, а гидратированные ионы, причем именно гидратация и является основной причиной ионизации молекул. Для отличия гидратированных ионов от свободных (негидратированных) положительные заряды первых обозначают точками, а отрицательные штрихами. Поэтому, например, ионизация в растворе NaCl должна изображаться не приведенной выше, а следующей схемой:

$$NaCl = Na^{\cdot} + Cl'$$

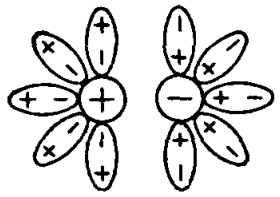


Рис. V-11. Диполи около ионной молекулы.

Данная И. А. Каблуковым трактовка ионизации растворенных веществ является в настоящее время общепринятой.

Положительно заряженные ионы называют катионами, а отрицательно заряженные — анионами. Сам процесс распада ионной молекулы на отдельные ионы может быть представлен следующим образом. Около каждого из ионов находящейся в растворе молекулы, например NaCl, ориентируются полярные молекулы воды, как это для случая Na^+ схематически показано на рис. V-10. При положении *А* отрицательный полюс диполя будет притягиваться к иону, а положительный отталкиваться. В результате молекула повернется и перейдет в положение *Б*. Но величины положительного и отрицательного зарядов диполя равны, а расстояние их от иона разное. Поэтому притяжение к последнему действует сильнее отталкивания и повернувшаяся молекула притянется к иону (*В*). Очевидно, что аналогичные явления будут происходить и вблизи отрицательного иона. В результате около обоих ионов соберется ряд притянутых ими молекул воды (рис. V-11).

Но «все процессы природы двусторонни: они основываются на отношении между, по меньшей мере, двумя действующими частями, на действии и противодействии» (Энгельс), — с той же силой, с какой

диполи притягиваются ионами, последние притягиваются диполями. Поэтому силы стяжения между ионами в растворе ослабевают настолько, что энергия молекулярного движения оказывается достаточной для того, чтобы отделить их друг от друга.

В растворителях менее полярных, чем вода, ориентация диполей около ионов происходит значительно меньше. Соответственно уменьшается и вызываемое ею ослабление сил стяжения между ионами, из-за чего энергия молекулярного движения в растворе может оказаться недостаточной для отделения их друг от друга. Поэтому распад молекулы на ионы обычно не наблюдается в таких малополярных растворителях, как эфир, бензол и т. п., и лишь сравнительно слабо происходит в растворителях промежуточной полярности, например спирте.[3–5]

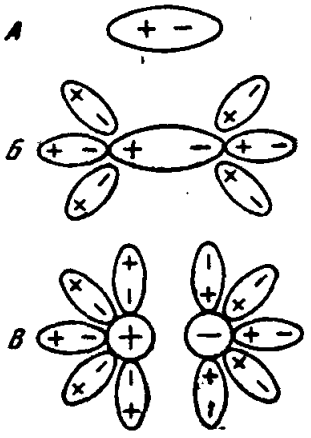
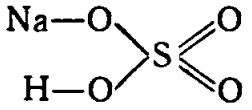


Рис. V-12. Схема перехода полярной структуры в ионную.

Распад в водном растворе на ионы наблюдается не только для ионных молекул, но и для некоторых, являющихся в свободном состоянии полярными. Примером может служить HCl. Предварительной стадией распада становится в подобных случаях переход полярной структуры в ионную, происходящий под воздействием молекул воды и схематически изображенный на рис. V-12. Притянувшиеся к концам растворенной полярной молекулы (*А*) частицы воды обусловливают расхождение полюсов диполя (*Б*), которое может закончиться тем, что молекула приобретет ионную структуру (*В*).[6]

У более сложных молекул распад на ионы идет прежде всего по ионным связям, а затем по тем из полярных, которые ионогенны (т. е. способны достаточно легко переходить в ионные). По малополярным и неполярным связям распад на ионы, как правило, не происходит. В качестве примера рассмотрим кислый сернокислый натрий:



Здесь связь Na—O ионная, связь H—O сильнополярна и ионогенна, а связи серы с кислородом малополярны. В первую очередь отщепляются ионы Na^+, затем ионы H^+, а по связям серы с кислородом ионы не образуются.

Дополнения

1) При растворении одной грамм-молекулы вещества в 1000 *г* растворителя получается одномоляльный раствор (§ 2 доп. 8). Характерное для него понижение температуры замерзания носит название криоскопической константы, а повышение температуры кипения — эбулиоскопической константы соответствующего растворителя. Эти величины для отдельных растворителей очень различны, причем вода характеризуется наименьшими значениями обеих констант. Например, для нее имеем соответственно 1,84 и 0,53 *град*, а для бензола — 4,9 и 2,62 *град*. Чем больше значение рассматриваемых констант, тем точнее при прочих равных условиях могут быть определены молекулярные веса растворенных веществ.

2) Отношение получаемой на опыте величины свойства раствора к рассчитанной по растворенному числу молекул иногда обозначают буквой *i*. Для приведенного в основном тексте примера NaCl имеем $i = 3{,}36/1{,}86 = 1{,}80$. Определения числовых зна-

ченнй i, исходя нз различных свойств одного н того же раствора, прнводят обычно к хорошо согласующимся результатам.

3) Так как кристаллы большинства солей образованы ионамн, процесс растворения этих крнсталлов может быть связан с первоначальным переходом в раствор не молекул, как таковых, а отдельных катнонов и аннонов (но обязательно в эквивалентных соотношениях). Частнчное образование молекул является в этом случае вторичным процессом, протекающнм уже в растворе. Конечные, соответствующие равновесному состоянию результаты остаются, очевндно, такими же, как н прн нзложенном в основном тексте более общем подходе к рассмотрению ноннзацнн в растворах.

4) Ослабление сил стяжения между ионами зависнт от диэлектрнческой проннцаемости (ε) растворителя (§ 2 доп. 12), так как последняя входит в полное выражение основного закона электростатикн: $f = e_1 \cdot e_2/\varepsilon \cdot d^2$. Для воды при обычных условнях $\varepsilon \approx 80$, поэтому в водном растворе силы стяжения между ионами в 80 раз меньше, чем в кристалле (где для окружающего частицы пространства $\varepsilon = 1$). Значення ε для спирта, эфнра и бензола равны соответственно 24, 4 н 2.

5) Пользуясь осиовным законом электростатнки (ср. III § 7 доп. 1), можно произвести ориентнровочный подсчет энергни взаимодействия двух нонов в водном растворе. Например, для ионов Na^+ н Cl^-, радиусы которых равны соответственно 0,98 А и 1,81 А, имеем

$$E = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot d} = \frac{4{,}80 \cdot 10^{-10} \cdot 4{,}80 \cdot 10^{-10}}{80\,(0{,}98 \cdot 10^{-8} + 1{,}81 \cdot 10^{-8})} = 10{,}3 \cdot 10^{-14}\ эрг$$

Полученное значенне энергии взаимодействия является максимальным, так как оно отвечает непосредственному контакту негндратированных ионов (что для раствора следует считать предельным случаем).

Средняя энергия теплового движения частиц равна $^3/_2 kT$, где T — абсолютная температура и k — постоянная величина ($1{,}38 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град*). Принимая температуру равной +20 °С, получаем: $E = 1{,}50 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-16} \cdot 293 = 6{,}1 \cdot 10^{-14}$ *эрг*. Сопоставленне этого значення с найденным выше показывает, что оба онн являются велнчинами о д н о г о и т о г о ж е п о р я д к а. Иначе говоря, эиергия теплового движения достаточна для того, чтобы обусловнть распад на ионы растворенной в воде соли.

6) Для возможности нонизации п о л я р н ы х связей растворенного вещества основное зиачеине имеет обычно не общая полярность растворителя (характеризуемая диэлектрнческой проиицаемостью), а наличие в его молекуле атома, способиого достаточно активно взанмодействовать с одним нз атомов данной полярной связн (чаще всего — с атомом водорода). Так, перекись водорода является хорошим ноинзнрующим растворнтелем для солей, но сравнительно слабо ионизирует кислоты, а хлористый водород гораздо снльнее ионизирован в спирте ($\varepsilon = 24$), чем в снннльной кислоте ($\varepsilon = 110$). Примеры эти наглядно показывают, какое огромное значенне для ноннзацни могут нметь ннднвндуальные особенности обонх компонентов раствора.

§ 5. Электролитическая диссоциация. Вещества, проводящие в водном растворе электрический ток, — соли, основания и кислоты — носят общее название э л е к т р о л и т о в, не проводящие электрический ток — н е э л е к т р о л и т о в. В связи с этим гипотеза ионизации после ее экспериментальиого подтверждения получила название *теории электролитической диссоциации.*

Характер иоиов, образующихся при диссоциации разных электролитов, естествеино, должен быть различиым. В молекулах солей диссоциация всегда прнводит к образованию катионов металла и аиионов кислотного остатка. Поэтому *соли* могут быть определеиы как с о е д и н е и и я, д а ю щ и е в в о д н о м р а с т в о р е и о н ы м е т а л л а и к и с л о т н о г о о с т а т к а. Примеры:

$$KNO_3 = K^+ + NO_3^- \qquad Na_2SO_4 = 2Na^+ + SO_4^{--}$$
$$MgCl_2 = Mg^{++} + 2Cl^- \qquad MgSO_4 = Mg^{++} + SO_4^{--}$$

В молекулах оснований из двух связей кислорода — с металлом и водородом — значительно легче ионизируется первая. Поэтому при диссоциации образуются катионы металла (которые могут быть различными) и общие для всех оснований анионы гидроксила (OH'). Таким образом, *основания* можно определить как соединения, дающие в водном растворе ионы гидроксила. Примеры:

$$NaOH = Na^{\cdot} + OH' \qquad Ba(OH)_2 = Ba^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

Число способных к ионизации гидроксильных групп определяет кислотность основания (II § 5).

Наконец, диссоциация кислот идет с образованием катионов водорода и анионов кислотного остатка. Остатки эти могут быть различными, общим же для всех кислот признаком является образование в водном растворе ионов водорода. Следовательно, *кислотами* называются соединения, дающие в водном растворе ионы водорода. Примеры:

$$HNO_3 = H^{\cdot} + NO_3' \qquad H_2SO_4 = 2H^{\cdot} + SO_4''$$

Число способных к ионизации атомов водорода определяет основность кислоты.[1–5]

Как уже отмечалось (§ 4), характер электролитической диссоциации той или иной молекулы в значительной степени предопределяется полярностями ее валентных связей. Но полярность связи между какими-нибудь элементами не является неизменным их свойством, а более или менее сильно зависит также от других элементов, соединеиных с каждым из данных. Например, полярность связи водорода с кислородом в соединениях типа ROH существенно зависит от химической природы атома или радикала R. Если последний характеризуется сильно выраженными металлическими свойствами, связь между ним и кислородом резко полярна (до перехода в ионный тип), тогда как связь O—H в этом случае малополярна. Наоборот, если атом или радикал R обладает резко выраженными металлоидными свойствами, связь между ним и кислородом малополярна, а связь O—H становится резко выраженной полярной. Грубо говоря, характер каждой из обеих связей определяется относительной легкостью оттягивания кислородом электронов от R и от H.

Из изложенного следует, что диссоциацня соединений типа ROH может происходить по двум направлениям:

Преобладание того или иного из них зависит от относительной легкости ионизации по связям R—O и O—H. Например, Na значительно металличнее водорода, и поэтому диссоциация NaOH практически происходит только по типу основания (I). Наоборот, в азотной кислоте ($HONO_2$) радикал NO_2 значительно металлоиднее водорода и диссоциация ее практически идет только по кислотному типу (II).

Что же получится в том случае, когда R по химическому характеру не очень отличается от водорода? Очевидно, что при этом полярности обеих связей будут близки друг к другу. Здесь, следовательно, придется считаться с возможностью диссоциации по обоим направлениям. Подобные соединения, молекулы которых способны при одних и тех же условиях отщеплять и ионы водо-

рода и ионы гидроксила, называются *амфотерными*. Преобладание того или иного характера диссоциации амфотерных соединений будет зависеть от относительной ионогенности обеих рассматриваемых связей.[6,7]

Исходя из упрощенных представлений об образовании во всех случаях ионных связей (III § 5), можно наглядно проследить зависимость характера диссоциации соединений типа ROH от заряда и радиуса R. Приведенные на рис. V-13 схемы относятся к производным элементов третьего периода от натрия до хлора. Пунктирными линиями показаны наблюдаемые направления диссоциации.

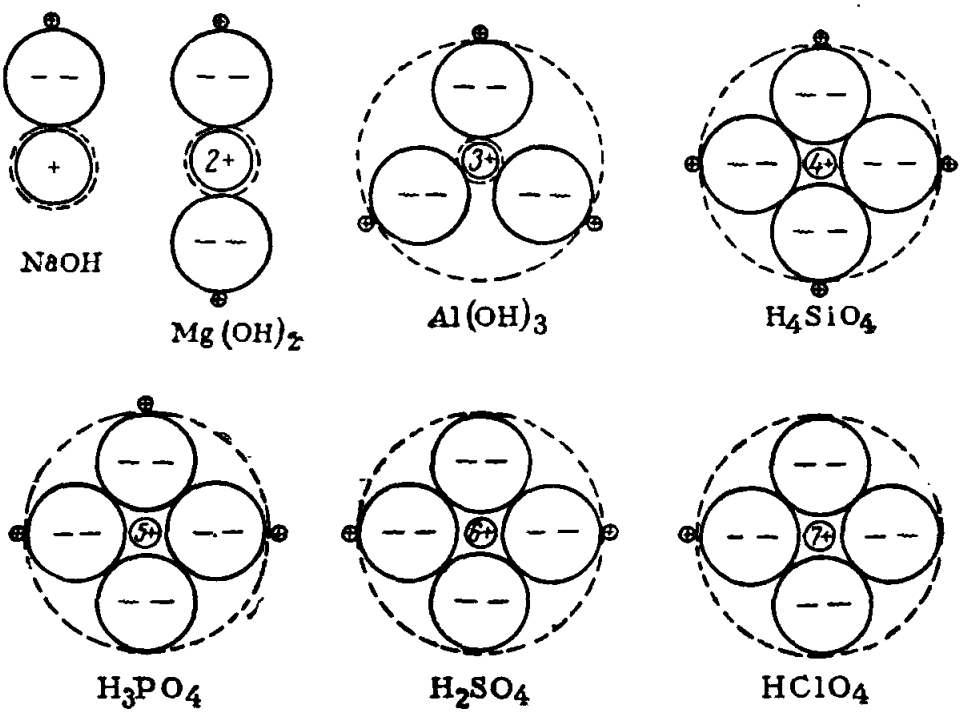


Рис. V-13. Характер диссоциации соединений типа ROH в зависимости от заряда и радиуса R.

Силы стяжения между противоположно заряженными частицами тем значительнее, чем больше заряд каждой из них и меньше ее радиус. Благодаря своим ничтожным размерам ион водорода в NaOH и $Mg(OH)_2$ стянут с кислородом прочнее, чем ион металла (несмотря даже на больший заряд у магния). Вследствие этого оба вещества диссоциируют как основания. В результате увеличения заряда R и уменьшения его радиуса при переходе к алюминию обе связи становятся близкими по характеру и $Al(OH)_3$ является типичным амфолитом (амфотерным электролитом). Наконец, у последних четырех соединений, вследствие еще большего увеличения заряда R и уменьшения его радиуса, заметно менее прочной становится связь водорода с кислородом, и они диссоциируют по кислотному типу.[8]

Как следует из всего изложенного выше, теоретически амфотерность является общим свойством электролитов типа ROH. Однако вероятность диссоциации по тому или другому направлению во многих случаях настолько различна, что практически можно считаться только с одним из них. Таким образом, намечившееся еще в начале XIX века (II § 5) подразделение соединений типа ROH на два противоположных класса — основания и кислоты — до известной степени сохраняет свое значение.

Простейшим амфотерным соединением является вода, дающая при диссоциации ионы $H^{\cdot}$ и OH'. Однако диссоциация эта настолько мала, что концентрация как водородного, так и гидроксильного иона в чистой воде равна лишь 10^{-7} *г-ион/л*.[9]

Опыт показывает, что содержание ионов в воде с течением времени не изменяется. Отсюда следует, что наряду с ионизацией имеет место и обратный процесс — образование из ионов недиссоциированных молекул (моляризация). Подобная же обратная реакция должна происходить и в растворе электролита: если ионы при своем беспорядочном движении столкнутся, то из них может образоваться молекула. Таким образом, *электролитическая диссоциация есть процесс обратимый*: в каждый данный момент за счет ионизации молекул образуются ионы и за счет столкновений ионов — молекулы. Очевидно, что в результате установится равновесие: за единицу времени столько же молекул будет образовываться, сколько распадаться. Например, для NaCl это можно выразить схемой:

$$NaCl \underset{\text{моляризация}}{\overset{\text{ионизация}}{\rightleftharpoons}} Na^{\cdot} + Cl'$$

Подобные NaCl ионные молекулы в теории растворов часто называют ионными парами.[10]

Количественную характеристику равновесного состояния электролита дает его *степень диссоциации*, т. е. отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул. Это отношение часто множат на 100 и, таким образом, выражают диссоциированную часть в процентах от общего числа молекул. Числовые значения степеней диссоциации можно найти с помощью закона разбавленных растворов.

Пример. По понижению точки замерзания найдем степень диссоциации NaCl в растворе, содержащем на 1000 *г* воды одну грамм-молекулу этой соли (58,5 *г*). Для такого раствора можно было бы ожидать понижение на 1,86 *град*, между тем в действительности получается 3,36 *град* (§ 4). Так как при определении степени диссоциация важно знать не абсолютные числа диссоциированных и растворенных молекул, а лишь отношение между ними, рассуждение значительно упрощается. Допустим, что растворено 100 молекул NaCl и они при отсутствии диссоциации должны дать понижение на 1,86 *град*. На практике последнее получилось большим в отношении 3,36 : 1,86 = 1,80. Следовательно, найденное понижение соответствует тому, которое должны дать не 100, а 180 растворенных частиц, т. е. из взятых 100 молекул распалась на ионы такая доля, что в сумме образовалось 180 частиц. Это может быть в том случае, если из каждых 100 растворенных молекул 80 распались на ионы, так как тогда имеем: 20 недиссоциированных молекул + 80 ионов $Na^{\cdot}$ + 80 ионов Cl' а всего 180 частиц. Таким образом, степень диссоциации NaCl в данном растворе равна 0,80, т. е. диссоциировано 80% всех растворенных молекул.

Изменение концентрации раствора различно отражается на процессах ионизации и моляризации. Так как на первый из них влияют лишь непосредственно окружающие молекулу электролита частицы воды (которых достаточно много и в крепких растворах), разбавление существенно не сказывается на скорости ионизации. Наоборот, скорость моляризации при этом уменьшается, так как она зависит от числа столкновений между разноименными ионами, которое при разбавлении раствора становится меньше. В результате равновесие смещается и степень диссоциации электролита при разбавлении

раствора увеличивается. Следовательно, говоря о степени диссоциации электролитов, необходимо одиовременно указывать и коицеитрацию растворов.

При работах с растворами электролитов удобио пользоваться так называемыми *нормальными* коицентрациями. Нормальным (1 н.) называется раствор, содержащий в литре один грамм-эквивалент растворенного вещества. В общем случае грамм-эквивалентные или, как их часто называют, нормальные веса находят, деля грамм-молекулярный вес электролита на число валентных связей между образующими его молекулу ионами. Например, нормальные веса HNO_3, $Ba(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$ соответственно равняются M, $M/2$ и $M/6$. Основное преимущество такого способа выражения концентрации электролитов перед другими заключается в том, что при одинаковой нормальности растворов, например, любая щелочь будет реагировать с любой кислотой в равных объемах. В отношении обозиачения концентраций к нормальным растворам относится все сказанное ранее о молярных (§ 2).[11]

При одннаковой нормальной концентрации растворов различные электролиты, вообще говоря, диссоциированы в разной степени. Наиболее просто обстоит дело у солей, где связь металла с кислотным остатком обычно имеет ионный характер. Однако и здесь в отдельных случаях условия для диссоциации могут быть различными. Например, молекула NaCl построена из однозарядных ионов, а молекула $MgSO_4$ — из двухзарядных. Очевидно, что во втором случае силы стяжения между ионами должны быть больше. Отсюда следует, что при прочих равных условиях степень диссоциации соли, построенной по типу $\overset{+}{M}\overset{-}{A}$, будет меньше, чем отвечающей типу $\overset{+}{M}\overset{-}{A}$. Соли типов $\overset{++}{M}\overset{-}{A_2}$ и $\overset{+}{M_2}\overset{--}{A}$ (например, $MgCl_2$ и Na_2SO_4) займут некоторое промежуточное положеиие.

В приводимой таблице сопоставлены непосредственно определяемые на опыте степени диссоциации солей различного типа, а также некоторых кислот и оснований. Отдельные их представители диссоциированы весьма различно, ио во всех случаях гораздо сильнее самой воды, которая также помещена в таблице.

Степеии диссоцнацни (α) в 0,1 н. растворах

Электролиты	α	%	Электролиты	α	%
Соли			Кислоты		
Типа $\overset{+}{M}\overset{-}{A}$	0,80—0,90	80—90			
» $\overset{++}{M}\overset{-}{A_2}$	0,70—0,80	70—80	CH_3COOH . . .	0,014	1,4
» $\overset{+}{M_2}\overset{--}{A}$			H_2CO_3	0,0017	0,17
			HCN	0,0001	0,01
» $\overset{++}{M}\overset{--}{A}$	0,35—0,45	35—45	H_2O	$2\cdot10^{-9}$	$2\cdot10^{-7}$
Кислоты			Осиования		
HNO_3, HCl . . .	0,90—0,95	90—95	KOH, NaOH . .	0,90—0,95	90—95
H_2SO_4	0,60	60	$Ba(OH)_2$	0,77	77
HF	0,09	9	NH_4OH	0,014	1,4

Электролиты, диссоциированные при указанных условиях на 30% и больше, называют обычно сильными, диссоциированные в пределах

от 30 до 3% — электролитами средней силы, еще менее диссоциированные — слабыми электролитами. Как видно из данных приведенной таблицы, соли (за немногими исключениями, которые будут отмечаться в соответствующих местах книги) являются сильными электролитами. [12–16]

Для электролитов с многовалентными ионами характерна ступенчатость диссоциации, наиболее отчетливо наблюдаемая у многоосновных кислот. Например, первая стадия ионизации фосфорной кислоты протекает по схеме:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4'$$

Ввиду отрицательного заряда иона H_2PO_4' второму иону водорода отщепляться гораздо труднее, чем первому, и поэтому вторая стадия ионизации

$$H_2PO_4' \rightleftarrows H^+ + HPO_4''$$

происходит в значительно меньшей степени. Последнему иону водорода приходится отрываться уже от дважды заряженного отрицательного иона. Поэтому третья стадия ионизации

$$HPO_4'' \rightleftarrows H^+ + PO_4'''$$

в растворе фосфорной кислоты почти полностью отсутствует.

Электролитическая диссоциация представляет собой обратимый процесс, ведущий к установлению равновесия. Например, для уксусной кислоты имеем

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO' + H^+$$

Прилагая к этому равновесию закон действия масс, получаем

$$\frac{[CH_3COO'][H^+]}{[CH_3COOH]} = K$$

Константа равновесия K характеризует в данном случае электролитическую диссоциацию CH_3COOH и поэтому называется *константой диссоциации*. Чем больше ее величина, тем более иоиизировано рассматриваемое соединение.

Так как константа диссоциации с изменением концентрации раствора не меняется, она дает более общую характеристику электролита, чем степень диссоциации. Это верно, однако, лишь для слабых электролитов, растворы которых содержат сравнительно немного ионов. Напротив, у сильных электролитов начинает заметно сказываться наличие электростатического взаимодействия ионов друг с другом, результатом чего являются отклонения от закона действия масс и изменение величины K при разбавлении раствора. Поэтому в приводимой таблице константы диссоциации (при обычных температурах) даны только для некоторых слабых электролитов.

Константы диссоциации

Электролиты	K	Электролиты	K
H_3PO_4 K_1	$7 \cdot 10^{-3}$	CH_3COOH	$2 \cdot 10^{-5}$
K_2	$6 \cdot 10^{-8}$	HCN	$6 \cdot 10^{-10}$
K_3	$4 \cdot 10^{-13}$	H_2O	$2 \cdot 10^{-16}$
H_2CO_3 K_1	$4 \cdot 10^{-7}$	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-5}$
K_2	$5 \cdot 10^{-11}$		
H_2O_2 K_1	$2 \cdot 10^{-12}$		

Из сопоставления значений констант, соответствующих ионизации первого, второго и третьего водородов фосфорной кислоты (K_1, K_2, K_3), видно, насколько сильно сказывается при ступенчатой диссоциации увеличение заряда диссоциирующей частицы. [17–30]

Благодаря тому что константа диссоциации слабого электролита при данной температуре — величина постоянная, можно искусственно изменять концентрации отдельных его ионов в растворе. Этим часто пользуются для понижения концентрации ионов водорода или гидроксила, т. е. кислотности или щелочности среды.

Пусть, например, требуется понизить кислотность раствора уксусной кислоты. Для нее, по предыдущему:

$$\frac{[CH_3COO'][H^\cdot]}{[CH_3COOH]} = K$$

Если увеличить концентрацию CH_3COO', то в силу постоянства K концентрация ионов водорода должна понизиться. Увеличения же концентрации ионов CH_3COO' можно добиться очень просто: прибавив к раствору какую-нибудь соль уксусной кислоты, например CH_3COONa. Так как соль эта сильно диссоциирует, она даст много ионов CH_3COO' и кислотность среды заметно уменьшится. Подобным же образом при прибавлении к раствору NH_4OH какой-нибудь аммонийной соли, например NH_4Cl, понижается коицентрация ионов OH', т. е. щелочность раствора. [31, 32]

Применяя закон действия масс к диссоциации самой воды, имеем

$$\frac{[H^\cdot][OH']}{[H_2O]} = K \qquad \text{или} \qquad [H^\cdot][OH'] = K[H_2O]$$

Обозначая $K \cdot [H_2O]$ через $K_В$, получаем $[H^\cdot][OH'] = K_В$. Величина $K_В$ показывает, следовательно, чему равно произведение концентраций ионов водорода и гидроксила в воде, и поэтому называется ионным произведением воды. Числовую величину его легко найти, так как K и $[H_2O]$ известны: значение константы диссоциации воды (K) равно $1{,}8 \cdot 10^{-16}$, а концентрацня ее недиссоциированных молекул практически (вследствие ничтожности диссоциации) равна общему числу грамм-молекул воды в литре, т. е. $1000 : 18 = 55{,}56$. Следовательно, $K_В = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 1 \cdot 10^{-14}$.

Ионное произведение воды представляет собой важную величину, так как позволяет для любого водного раствора найти концентрацию OH' по известной концентрации $H^\cdot$ и наоборот. Например, в 0,1 н. уксусной кислоте концентрация ионов водорода равна $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*. Следовательно, в этом растворе

$$[OH'] = \frac{K_В}{[H^\cdot]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-3}} = 7{,}1 \cdot 10^{-12}$$

Для чистой воды $[H^\cdot] = [OH'] = \sqrt{K_В} = 10^{-7}$ *г-ион/л*. [33]

Пользуясь ионным произведением воды, можно любую *реакцию среды* (кислую, нейтральную или щелочную) выразить через концентрацию только водородных ионов. В нейтральном растворе $[H^\cdot]$ (ее часто обозначают в виде C_H), по-предыдущему, равна 10^{-7}. Очевидно, что в кислом растворе она больше, а в щелочном — меньше. Таким образом, при переходе от нейтральной среды ко все более и более кислой C_H будет становиться равной 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4} и т. д.; наоборот, при переходе ко все более щелочной среде будем иметь $C_H = 10^{-8}$, 10^{-9}, 10^{-10} и т. д.

Количественное обозначение реакции среды можно еще более упростить, если принять за основу *водородный показатель* (pH), определяемый соотношением: $pH = -\lg C_H$. Тогда нейтральная среда будет характеризоваться pH = 7, кислая pH = 6; 5; 4 и т. д., щелочная pH = 8; 9; 10 и т. д. (рис. V-14). Само собой разумеется, что могут существовать и все промежуточные (между целочисленными) значения водородного показателя.[34–38]

Практически реакцию среды удобно определять при помощи *индикаторов* — веществ, меняющих свой цвет в зависимости от относительной концентрации ионов H^+ и OH'. Наиболее давно известным индикатором является лакмус, окрашивающийся при избытке H^+ (т. е. в кислой среде) в красный цвет, при избытке OH' (т. е. в щелочной

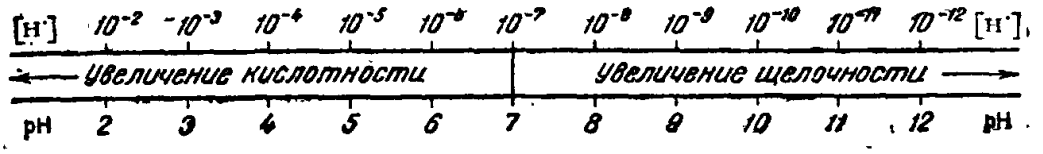


Рис. V-14. Схема обозначений реакции среды.

среде) — в синий и имеющий в нейтральной среде фиолетовую окраску. Опуская в испытуемый раствор пропитанную лакмусом фильтровальную бумагу («лакмусовую бумажку»), можно по ее цвету сразу определить реакцию среды.[39–40]

Диссоциация электролита на ионы большей частью не связана с заметным выделением или поглощением тепла. Поэтому небольшие изменения температуры обычно мало на ней сказываются.

В особом положении находится вода, так как диссоциация ее идет со значительным поглощением тепла:

$$H_2O + 13{,}5\ ккал \rightleftarrows H^+ + OH'$$

Поэтому степень диссоциации воды при нагревании сильно увеличивается. С этим обстоятельством еще придется встретиться, так как оно имеет большое значение для некоторых реакций в водных растворах.[41]

Дополнения

1) Свободный водородный ион (т. е. ядро атома водорода — голый протон) в растворе тотчас связывается с молекулой воды, образуя ион оксония — H_3O^+. Последний гидратируется далее, давая ион гидрония — H_3O^+ или H^+. Оба эти названия применяются сравнительно редко, обычно же говорят просто о ионе водорода (H^+). В общем случае сольватированный растворителем протон иногда называют ионом лиония.

Образование оксониевого иона играет большую роль при диссоциации кислот, являясь основной причиной перехода полярной структуры кислотной молекулы в ионную. Следовательно, процесс распада на ионы, например, молекулы HCl можно было бы в порядке уточнения выразить уравнением $H_2O + HCl = H_3O^+ + Cl'$. Однако в этом нет необходимости, так как и при обычном способе написания иона водорода понимается как гидратированный (H^+, а не H^+).

2) Имеются также указания на возможность первичной гидратации H^+ не одной, а двумя, тремя или четырьмя молекулами воды с образованием $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ или $H_9O_4^+$. Строение этих гидратов может быть описано формулами типа $H_3O^+ \cdot nH_2O$ или $H^+(OH_2)_n$. В первом случае молекулы воды координируются около водородов иона оксония (рис. V-15), во втором — непосредственно около протона (что, вероятно, пра-

вильнее). Для иона $H_5O_2^+$ (в кристалле) было установлено линейное строение $[H_2OHOH_2]^+$ с $d(OO) = 2{,}5$ Å. Энергия его образования из H_3O^+ и H_2O оценивается в 36 *ккал/моль*.

3) Для иона OH^- предполагается первичная гидратация тремя молекулами воды с образованием $H_7O_4^-$ (рис. V-16). По другим данным более типично для него существование в виде $H_3O_2^-$. Средний радиус гидратированного иона OH' оценивается в 1,78 Å.

4) Приводившиеся в основном тексте определения кислот и оснований с точки зрения классической теории электролитической диссоциации применимы лишь к водным растворам. Чтобы иметь возможность учитывать химический характер таких веществ и в неводных средах, была разработана протонная теория кислот и

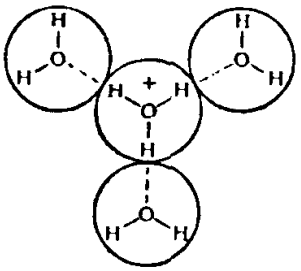


Рис. V-15. Возможная схема строения иона $H_9O_4^+$.

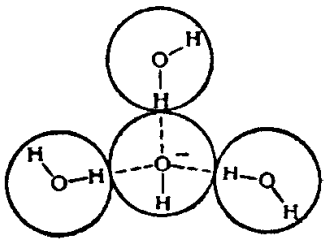


Рис. V-16. Схема строения иона $H_7O_4^-$.

оснований (Бренстед, 1923 г.), исходящая из следующих определений: *кислоты* — вещества, отщепляющие протоны, *основания* — вещества, присоединяющие протоны.

Соотношение между кислотой и основанием дается — по протонной теории — следующей схемой: *основание* + *протон* = *кислота*. В системе из двух способных взаимодействовать с протоном веществ основанием всегда является то, которое прочнее его связывает, т. е. характеризуется бо́льшим протонным сродством. Например, по ряду $NH_3 - H_2O - HF$ протонное сродство уменьшается. Поэтому в смеси с аммиаком вода функционирует как кислота, а в смеси с HF — как основание:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{и} \qquad H_2O + HF \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

Если для кислот протонная трактовка совпадает с обычной и лишь распространяет ее и неводные растворы, то к основаниям имеет место уже существенно иной подход. Так, NaOH считается основанием не потому, что он способен отщеплять ион гидроксила, а потому, что этот ион гидроксила способен присоединять протон (с образованием молекулы H_2O). Основанием, следовательно, является не NaOH в целом, а имеющийся ион OH^- [$d(HO) = 0{,}98$ Å]. Если ион H_3O^+ представляет собой самую сильную из возможных в водной среде кислот, то (подобным же образом) ион OH' является самым сильным основанием.

Так как для самой воды имеет место равновесие $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH'$, всякое изменение концентрации одного из этих двух ионов должно сопровождаться эквивалентным изменением концентрации другого. Поэтому в водных растворах оба подхода — и классический, и протонный — практически приводят к одним и тем же результатам. Теоретическому рассмотрению кислот и оснований посвящена специальная монография *.

5) Экспериментальное определение протонного сродства молекулы H_2O приводит к значению 169 *ккал/моль*. Для молекулы NH_3 оно составляет 206 *ккал/моль*, а значения его для некоторых анионов сопоставлены ниже (*ккал/моль*):

F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	SH^-	NH_2^-	CN^-	NO_3^-	ClO_4^-
352	331	321	313	383	343	419	348	320	285

Следует иметь в виду, что все приведенные данные рассчитаны для газообразных систем, т. е. к реакциям в растворах непосредственно неприложимы.

* Шатенштейн А. И. Теория кислот и оснований. М., Госхимиздат, 1949. 315 с.

6) Ионогенность валентных связей растет по мере увеличения их полярности в большинстве случаев, но все же не всегда. Параллелизм обычно наблюдается для одной и той же связи в различных содержащих ее соединениях, но часто нарушается при сопоставлениях разных связей. Например, связи H—O тем ионогеннее, чем они полярнее, но из связей H—F и H—Cl полярнее первая, а ионогеннее вторая.

7) Ионогенность связи H—X (с положительным водородом) зависит, по-видимому, прежде всего от поверхностной плотности отрицательного заряда на X. Чем меньше эта плотность, тем легче молекуле H_2O приблизиться своим кислородом к заключенному во внешнем электронном слое X протону и затем извлечь его (в виде H_3O^+). Наоборот, осуществить обратный процесс — извлечь протон из H_3O^+ — для X тем легче, чем больше плотность отрицательного заряда на его поверхности.

8) Из схем рис. V-13 вытекает, что химический характер гидроокиси ROH непосредственно зависит от валентного состояния R. Если один и тот же элемент (например, Mn) способен проявлять и низкую (+2), и высокую (+7) положительную валентность, то в первом случае он может дать гидроокись основную [$Mn(OH)_2$], а во втором кислотную ($HMnO_4$). Отсюда следует, что упрощенное представление — «металлы дают основания, а металлоиды кислоты» (II § 5) — правильно в основных чертах лишь потому, что для большинства металлов характерны низкие положительные валентности, а для большинства металлоидов — высокие.

Подобные марганцу элементы иногда называют «амфотерными», что весьма неудачно, так как амфотерность является свойством не элемента, а гидроокиси ROH. Если при общей характеристике элементов односторонне руководствоваться свойствами типичных для них гидроокисей, то некоторые металлы (Re, W и др.) пришлось бы называть металлоидами. Из изложенного следует, что общеупотребительное в науке и технике определение понятия «металл» по состоянию вещества (III § 8) не всегда совпадает с определением того же понятия по свойствам типичной для данного элемента гидроокиси (II § 5).

9) Как и в случае кислот, ионизация воды идет с первоначальным образованием иона оксония, т. е. при участии двух молекул: $H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH'$.

Зная, что грамм-ион содержит $6{,}02 \cdot 10^{23}$ ионов (число Авогадро), легко получить некоторые интересные цифры. Так, число ионов водорода (и гидроксила) в одном литре воды, по предыдущему, равно $6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6{,}02 \cdot 10^{16}$. В одном кубическом миллиметре воды содержится, следовательно: $6{,}02 \cdot 10^{16}/10^6 = 6{,}02 \cdot 10^{10}$ или приближенно 60 миллиардов ионов водорода. Далее, зная, что в литре содержится $1000 : 18 = 55{,}56$ грамм-молекулы воды, т. е. $55{,}56 \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 335 \cdot 10^{23}$ молекул, из соотношения $335 \cdot 10^{23}/6{,}02 \cdot 10^{16} = 556 \cdot 10^0$ находим, что в состоянии распада на ионы из каждых 556 миллионов молекул воды находится только одна. Таким образом, содержание ионов в чистой воде и громадно (абсолютно) и одновременно ничтожно мало (относительно).

10) Понятие «ионная пара» имеет самостоятельный смысл, если стяжение противоположно заряженных ионов происходит без разрушения их сольватных оболочек. В противном случае — если возникает непосредственный контакт ионов — оно совпадает с понятием «ионная молекула». По ионным парам имеется обзорная статья *.

Очевидно, что расстояние между центрами ионов в ионной паре (где ионы разделены по крайней мере одной частицей растворителя) должно быть значительно больше суммы ионных радиусов, а в ионной молекуле — близко к этой сумме. Экспериментально определив такое расстояние, можно было бы установить, что именно образуется в том или ином растворе. Однако пригодного для этого общего метода пока нет.

Более или менее надежные косвенные оценки возможны лишь в отдельных случаях. Например, константа диссоциации иона $FeClO_4^{2+}$ ($K = 0{,}2$) согласуется с предположением о наличии в нем двух молекул воды между Fe^{3+} и ClO_4^-, т. е. структура данного иона в разбавленном водном растворе отвечает, по-видимому, типу ионной

* Шварц М., Успехи химии, 1970, № 7, 1260.

пары. С другой стороны, рассчитанное по дипольному моменту $AgClO_4$ в бензоле ($\mu = 10{,}7$) и поляризуемости ионов расстояние между центрами Ag^+ и ClO_4^- оказалось равным 3,09 Å. Сопоставление с суммой ионных радиусов (1,13 + 2,36 = 3,49 Å) показывает, что данный раствор содержит ионные молекулы (а не пары). Следует отметить, что расстояния между центрами ионов у индивидуальных молекул типичных солей всегда меньше сумм ионных радиусов (определяемых из кристаллических решеток). Например, для KCl имеем в кристалле 1,33 + 1,81 = 3,14 Å, а в парообразном состоянии — лишь 2,67 Å.

11) Следует учитывать, что грамм-эквивалентный вес любого вещества (в том числе электролита) зависит от характера той реакции, применительно к которой он определяется. Например, у $NaHSO_4$ он равен $M/1$ для реакции $NaHSO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O$, но $M/2$ для реакции $NaHSO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + NaCl + HCl$. Так как в подавляющем большинстве случаев обменные реакции электролитов протекают с участием всех их ионов (того или иного знака), нормальный вес обычно и равняется указанной в основном тексте доле грамм-молекулярного.

12) Ниже в качестве примера приводятся найденные на опыте степени диссоциации некоторых электролитов (C — нормальная концентрация раствора).

Электролит \ C	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
HCl	92,6	94,4	97,2	98,1	99,0
KCl	86,0	88,9	94,1	95,6	97,9
$MgCl_2$	76,5	80,3	88,3	91,0	95,5
K_2SO_4	72,2	77,1	87,2	90,5	95,4
$MgSO_4$	44,9	50,6	66,9	74,0	87,3
CH_3COOH	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4

Как видно из таблицы, по мере разбавления раствора степень диссоциации увеличивается тем заметнее, чем слабее рассматриваемый электролит.

13) Хотя степень диссоциации электролита при разбавлении раствора и возрастает, это не значит, что одновременно всегда возрастает и число ионов в единице объема. Увеличение степени диссоциации повышает это число, но, с другой стороны, само увеличение объема раствора его понижает. В результате получается, что до известного предела разбавления преобладающую роль играет первый фактор и концентрация ионов увеличивается, а при дальнейшем добавлении воды она начинает уменьшаться, несмотря на увеличение степени диссоциации. Поэтому наиболее выгодным в смысле концентрации ионов оказываются обычно растворы некоторой средней крепости. Например, в случаях HCl и H_2SO_4 такими являются соответственно 20 и 30%-ный растворы.

14) Непосредственно определяемые на опыте степени диссоциации *сильных* электролитов являются лишь кажущимися в том смысле, что они не отвечают действительным степеням распада соответствующих молекул на ионы. Подобное несоответствие обусловлено электростатическим взаимодействием ионов, которое существенно проявляется именно в растворах сильных электролитов (где ионов много) и влияет на результаты экспериментальных определений степеней диссоциации (понижая их). Если учесть это взаимодействие, то оказывается, что в разбавленных растворах сильные электролиты диссоциированы почти нацело (одно время полагали даже, что совсем нацело). Напротив, для слабых электролитов (растворы которых содержат относительно мало ионов) подобное взаимодействие невелико и кажущиеся степени диссоциации для них практически совпадают с истинными. Несмотря на расхождение у сильных электролитов истинных и кажущихся степеней диссоциации, последними все же можно пользоваться для сравнительной характеристики кислот, оснований и солей, так как кажущиеся степени диссоциации приблизительно пропорциональны истинным.

Реальное наличие недиссоциированных молекул сильного электролита в его водных растворах иногда может быть обнаружено прямым опытом. Так, над крепкой соляной кислотой существует заметное давление пара HCl, а из водных растворов $AgClO_4$ (выше 2,5 *M*) этот типичный сильный электролит частично извлекается бензолом. Очевидно, что устанавливаемое такими фактами существование недиссоциированных молекул в достаточно крепких растворах сильных электролитов несовместимо с принципиальным отрицанием их наличия в более разбавленных.

15) Сильный электролит, способный образовывать с водой жидкие фазы любого состава (§ 2 доп. 24), практически нацело диссоциирован в в очень разбавленном растворе, и в максимально концентрированном (т. е. в своем расплаве). Это значит, что по мере повышения концентрации раствора степень диссоциации такого электролита сперва уменьшается, а затем вновь возрастает.

16) Влияние силовых полей ионов на различные свойства разбавленных растворов может быть суммарно оценено так называемой *ионной силой* раствора. Под последней понимается полусумма произведений молярных концентраций ионов (А, Б, В и т. д.) на квадраты их валентностей (v):

$$\mu = {}^1/_2 \left([\text{А}]\, v_\text{А}^2 + [\text{Б}]\, v_\text{Б}^2 + [\text{В}]\, v_\text{В}^2 + \ldots\right)$$

Например, для раствора одновременно 0,01 *M* относительно $BaCl_2$ и 0,1 *M* относительно $NaNO_3$ имеем: $\mu = {}^1/_2(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}1 \cdot 1^2) = 0{,}13$. При подсчетах ионной силы растворов сильные электролиты считаются полностью диссоциированными, а для слабых предварительно вычисляют концентрации их ионов по соответствующим степеням диссоциации. В растворах с равной ионной силой растворенное вещество находится под приблизительно одинаковым воздействием со стороны силовых полей окружающих частиц.

17) Константа полной диссоциации многоосновной кислоты равна произведению ее констант диссоциации по ступеням. Например, для H_3PO_4 из приведенных в таблице основного текста данных получается следующее значение K:

$$K = \frac{[\text{H}^\cdot]^3 [\text{PO}_4'''']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 2 \cdot 10^{-22}$$

18) Ниже сопоставлены значения вторых констант диссоциации (по схеме $MX' \rightleftarrows M^\cdot + X''$ или $MX^\cdot \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + X'$) для некоторых сильных электролитов:

H_2SO_4	Na_2SO_4	Ag_2SO_4	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	BeF_2
$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-5}$

Приведенные цифры характеризуют ионы HSO_4', $NaSO_4'$ и т. д. как электролиты средней силы, а ион $BeF^\cdot$ — даже как слабый электролит.

Для $FeCl_3$ были получены следующие значения констант диссоциации:

$$K_1 = \frac{[\text{FeCl}_2^\cdot][\text{Cl}']}{[\text{FeCl}_3]} = 25; \quad K_2 = \frac{[\text{FeCl}^{\cdot\cdot}][\text{Cl}']}{[\text{FeCl}_2^\cdot]} = 0{,}8; \quad K_3 = \frac{[\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}][\text{Cl}']}{[\text{FeCl}^{\cdot\cdot}]} = 0{,}2$$

Данные эти относятся к растворам с ионной силой, равной единице. Сопоставление их с последовательными константами диссоциации фосфорной кислоты показывает, что последние отличаются друг от друга несравненно более резко. Таким образом, ступенчатость диссоциации $FeCl_3$ выражена гораздо менее отчетливо, чем в случае H_3PO_4.

19) Изменение общей ионной силы раствора заметно влияет на диссоциацию солей (повышение μ ведет к увеличению диссоциации). Примером могут служить усредненные результаты измерений, показанные сплошной чертой на рис. V-17. В целях сопоставимости полученные при разных ионных силах величины обычно приводят экстраполяцией к $\mu = 0$ и, как конечный результат исследования, указывают число, найденное таким путем (в данном случае $-5 \cdot 10^{-2}$). Подобным же образом при $\mu = 1$

константа диссоциации иона $FeSO_4^+$ равна $9 \cdot 10^{-3}$, а по мере последовательного снижения ионной силы она уменьшается до $2 \cdot 10^{-4}$ при $\mu = 0$ (т. е. в 45 раз).

Влияет на диссоциацию солей и изменение температуры. Например, при $\mu = 0{,}5$ константа диссоциации AgF составляет 1,3 (15 °С), 1,5 (25 °С) и 1,8 (35 °С). Экстраполированное к $\mu = 0$ ее значение при 25 °С равно 0,4.

20) На диссоциацию слабых электролитов влияние температуры проявляется довольно своеобразно: обычно для каждого данного электролита существует температура, при которой значение его константы диссоциации становится максимальным. Как видно из рис. V-18, для уксусной кислоты такой максимум достигается уже около 23 °С. Тот же рисунок показывает, что ниже этой температуры CH_3COOH является несколько более сильным электролитом, чем NH_4OH, а выше — несколько более слабым. Максимум для NH_4OH лежит около 150 °С.

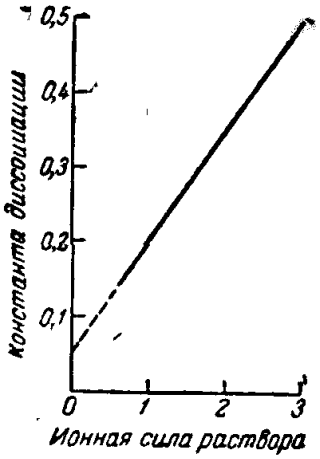


Рис. V-17. Диссоциация иона $TlNO_3^{\cdot\cdot}$.

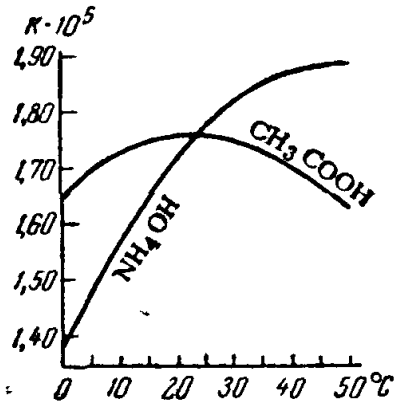


Рис. V-18. Зависимость констант диссоциации от температуры.

21) Аналогично ионной силе влияет на диссоциацию давление. Например, значение K_1 фосфорной кислоты возрастает примерно в 1,5 раза при переходе от $\mu = 0{,}1$ к $\mu = 0{,}5$ или примерно в 3 раза при переходе от обычного давления к 2000 *атм*.

22) В неводных средах соли обычно ведут себя как электролиты средней силы или слабые. Например, константа диссоциации AgF в HF равна $9 \cdot 10^{-2}$, а LiBr в SO_2 — $3 \cdot 10^{-5}$. В пиридине AgCl, $AgNO_3$ и $AgClO_4$ имеют значения K соответственно $8 \cdot 10^{-5}$, $9 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$, для $AgNO_3$ и KBr в спирте были найдены значения $K = 7 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$, а для $AgNO_3$ и NaI в ацетоне — $K = 4 \cdot 10^{-6}$ и $8 \cdot 10^{-3}$.

23) Если обозначить молярную концентрацию распадающегося на два иона электролита через C и степень его диссоциации через α, то концентрация каждого из ионов будет равна αC, а концентрация недиссоциированных молекул составит $(1 - \alpha)C$. Следовательно, по закону действия масс имеем

$$\frac{\alpha C \cdot \alpha C}{(1-\alpha)\,C} = K \qquad \text{или} \qquad K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}\,C$$

Выражение это, называемое *законом разбавления*, связывает степень и константу диссоциации, позволяя тем самым вычислить одну величину из другой. В качестве примера ниже приводятся экспериментальные данные для уксусной кислоты:

C	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
α	0,124	0,060	0,042	0,019	0,014	0,0095
$K \cdot 10^5$	1,80	1,82	1,83	1,85	1,85	1,82

Ввиду малой величины α в не очень сильно разбавленных растворах, при приближенных расчетах для слабых электролитов можно считать, что $1 - \alpha = 1$. Закон разбавления принимает тогда вид $K = \alpha^2 C$, откуда $\alpha = \sqrt{K/C}$.

24) Зная константу диссоциации слабой кислоты (или основания), легко вычислить концентрацию ионов водорода (гидроксила) в ее растворе. Для такого расчета

можно пользоваться приближенной формулой $[H^+] = \sqrt{K \cdot C}$ (соответственно $[OH'] = \sqrt{K \cdot C}$). Например, для 0,1 н. раствора уксусной кислоты имеем $[H^+] = \sqrt{2 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}4 \cdot 10^{-3} = 0{,}0014$ *г-ион* водорода в литре. Зависимость процентной ошибки расчета от константы диссоциации кислоты и концентрации раствора показана на рис. V-19.

Применительно к разбавленным растворам сильных кислот (и оснований) можно без большой ошибки считать концентрацию ионов водорода (гидроксила) равной общей нормальной концентрации кислоты (основания).

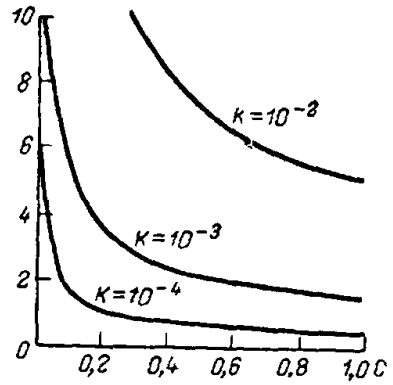


Рис. V-19. Процентная ошибка расчета по формуле $[H^+] = \sqrt{K \cdot C}$.

25) Для иллюстрации неприменимости закона разбавления к диссоциации сильных электролитов приводятся данные расчета по нему для растворов NaCl:

C	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,2
α	0,977	0,953	0,936	0,882	0,852	0,818
K	0,042	0,097	0,137	0,380	0,491	0,735

Как видно из этих данных, при изменении концентрации раствора значение K *не* остается постоянным.

26) Неприложимость закона действия масс к диссоциации сильных электролитов является прямым следствием того, что силовые поля частиц не учитываются при его выводе (IV § 2 доп. 2). Он имеет, таким образом, характер «идеального» закона, вполне справедливого лишь в отсутствие межмолекулярного взаимодействия (III § 7), т. е. оказывается непосредственно приложимым только к таким системам (газам, растворам неэлектролитов и слабых электролитов), в которых суммарное взаимодействие силовых полей частиц достаточно мало.

Попытки расширить область приложимости закона действия масс путем соответствующего изменения самого его вида не привели к успеху. Напротив, оказалось возможным выйти из затруднения путем замены в обычной форме рассматриваемого закона общих, аналитически определяемых концентраций (C) на эффективные (т. е. проявляющие себя в действии) концентрации — т. н. *активности* (a). Соотношение между обеими этими величинами дается выражением $a = f \cdot C$, где f представляет собой *коэффициент активности*. Последний является величиной, суммарно отражающей все имеющие место в данной системе взаимодействия силовых полей. Поэтому его физический смысл не поддается однозначному истолкованию и он остается фактором, по существу эмпирическим (в известной мере заменяющим для сильных электролитов степень диссоциации классической теории).

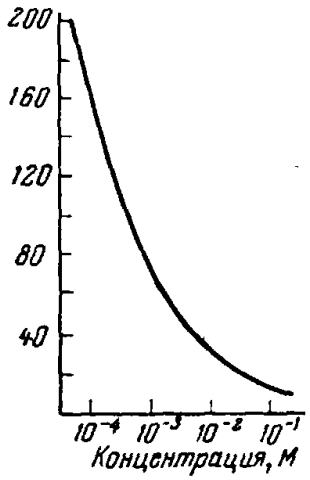


Рис. V-20. Среднее расстояние между растворенными частицами, Å.

Коэффициент активности того или иного вещества может быть в каждом данном случае определен несколькими экспериментальными методами. Результаты подобных независимых определений обычно хорошо согласуются друг с другом. Величина коэффициента активности растворенного вещества зависит от концентрации раствора, его общего состава, температуры и т. д.

Значения коэффициентов активности отдельных ионов не поддаются непосредственному определению (которое всегда дает результаты для вещества в целом). Для очень разбавленных — менее 0,01 н. — растворов, в которых среднее расстояние между растворенными частицами еще достаточно велико (рис. V-20), коэффициенты активности могут быть вычислены теоретически по приближенному уравнению $\lg f = -0{,}5Z^2\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$, где Z — заряд иона, а μ — ионная сила раствора (Дебай и

Гюккель, 1923 г.). Переход от этих отдельных значений к общему (среднему) коэффициенту активности сильного электролита типа M_xA_y дается выражением

$$f = \left(f_M^x \cdot f_A^y\right)^{\frac{1}{x+y}}$$

27) Общий характер зависимости коэффициентов активности от μ при малых значениях ионной силы показан на рис. V-21. Более резкие наклоны кривых для многозарядных ионов соответствуют в классической трактовке меньшим степеням диссоциации образуемых ими электролитов по сравнению с типом M^+A^-. Как видно из рис. V-22,

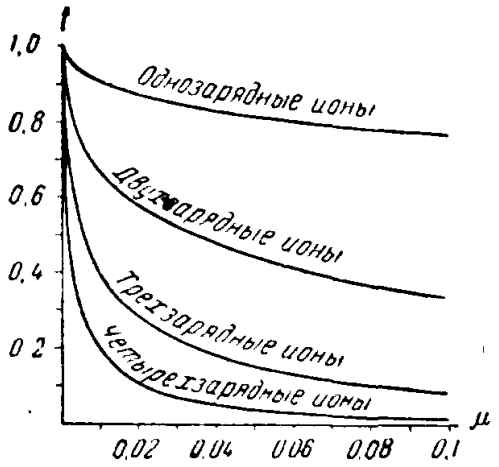


Рис. V-21. Средние коэффициенты активности ионов.

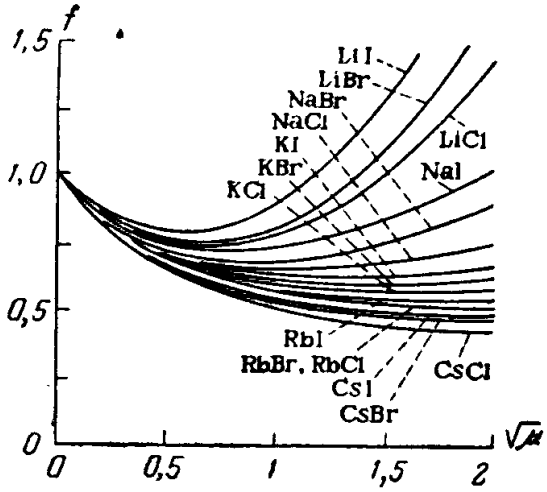


Рис. V-22. Зависимость коэффициентов активности от природы ионов.

в менее разбавленных растворах значения коэффициентов активности одиотипных солей обнаруживают существенную зависимость от природы катиона и аниона. В крепких растворах (а также в неводных системах) значения коэффициентов активности нередко сильно превышают единицу. Примером могут служить значения коэффициента активности NaOH при высоких молярных концентрациях его растворов:

M	5	10	15	20	25
f	1,07	3,27	9,79	19,4	28,2

28) Основное достоинство метода активностей (Льюис, 1923 г.) заключается в том, что он позволяет провести более обобщенную и точную количественную трактовку различных свойств растворов сильных электролитов, чем то возможно на основе классической теории электролитической диссоциации. Однако из-за эмпирической природы самого коэффициента активности трактовка эта имеет формальный характер и для понимания сущности явлений дает весьма мало. Так как по мере повышения концентрации индивидуальные особенности отдельных частиц начинают выявляться все более резко, необходимые обобщения (например, ионная сила) оказываются возможными лишь применительно к разбавленным растворам, областью которых пока практически и ограничена широкая применимость рассматриваемого метода.

29) Константы диссоциации электролитов могут рассчитываться на основе к о н ц е н т р а ц и й молекул и ионов (K_C) или же их а к т и в н о с т е й (K_a). В первом случае эти константы часто называют классическими, во втором — термодинамическими. Строго говоря, классические константы диссоциации (которые большей частью и указываются в литературе) правильно характеризовали бы электролит лишь при $\mu = 0$, т. е. в его бесконечно разбавленном растворе. Однако у слабых электролитов расхождения K_C и K_a обычно невелики (например, при 25 °C для 0,1 M раствора уксусной кислоты $K_C = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$, а $K_a = 1{,}70 \cdot 10^{-5}$). Они становятся тем значительнее, чем сильнее рассматриваемый электролит и выше общая концентрация раствора.

30) Как видно из приведенных в доп. 29 данных (ср. также доп. 19 и 21), числовые значения констант диссоциации зависят не только от природы электролита (и растворителя), но и от у с л о в и й о п р е д е л е н и я. Если последние полностью не

оговорены, то смысл имеет только приближенная оценка константы (например, $2 \cdot 10^{-5}$ для уксусной кислоты). Однако в литературе нередко приводятся «точные» значения констант без упоминания всех условий их определения.

31) Концентрацию ионов водорода (гидроксила) в растворе слабой кислоты (основания) в присутствии ее соли можно вычислить по следующей приближенной формуле: $[H^+] = KC/a$ (для основания соответственно $[OH'] = KC/a$), где K — константа диссоциации, C — концентрация кислоты (основания) и a — концентрация соли. Например, для 0,1 н. раствора уксусной кислоты, содержащего одновременно $^1/_{100}$ нормального веса ($N = M = 82$) CH_3COONa в литре, концентрация иона водорода будет равна $[H^+] = 0{,}1 \cdot 2 \cdot 10^{-5}/0{,}01 = 2 \cdot 10^{-4}$, т. е. 0,0002 *г-ион/л*. Так как тот же 0,1 н. раствор уксусной кислоты в отсутствие соли содержит 0,0014 *г-ион* водорода (доп. 24), видим, что прибавление даже такого ничтожного количества соли, как 0,8 *г* на литр, вызывает понижение концентрации ионов водорода в семь раз.

32) Приводившееся в основном тексте выражение для константы диссоциации уксусной кислоты может быть переписано следующим образом:

$$[H^+] = \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO']} K$$

Отсюда видно, что при условии $[CH_3COOH] = [CH_3COO']$ концентрация ионов водорода становится численно равной константе диссоциации. Такое положение в растворе слабой одноосновной кислоты возникает тогда, когда она наполовину нейтрализована сильной щелочью. Экспериментальное определение концентрации водородных ионов в подобном растворе дает, следовательно, возможность непосредственно установить значение константы диссоциации. Аналогичное рассуждение действительно и для слабых одноосновных оснований.

33) Строго говоря, значение ионного произведения воды могло бы считаться независимым от состава раствора лишь при выводе его на основе не концентраций, а активностей. Для обычного выражения $K_в$ эта независимость уже не имеет места (вследствие изменения коэффициентов активности). Например, в нормальном растворе KCl значение $K_в$ составляет не $1 \cdot 10^{-14}$, а $1{,}7 \cdot 10^{-14}$.

С изменением температуры значение $K_в$ меняется следующим образом:

Температура, °C	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90	100
$K_в \cdot 10^{14}$	0,11	0,30	0,69	1,00	1,47	2,92	5,46	9,64	15,9	25,1	38,1	53,7

Максимальное значение $K_в$ ($1 \cdot 10^{-11}$) достигается при 275 °C, после чего оно начинает уменьшаться (ср. доп. 20). Повышение давления сопровождается ростом $K_в$ (для 25 °C в 2,2 раза при 1000 *ат* и в 51 раз при 8000 *ат*). При приближенных расчетах все эти изменения $K_в$ обычно не учитываются.

34) По существу водородный показатель соответствует не концентрации, а активности водородных ионов (т. е. $pH = -\lg a_и$). При прямом экспериментальном определении pH именно эта величина обычно и устанавливается. По водородному показателю имеется монография *.

35) Подобно водородному, может быть введен «гидроксильный показатель» — pOH. Из выражения для ионного произведения воды следует, что $pH + pOH = pK_в$. При обычных условиях $pOH = 14 - pH$.

36) Аналогичные pH и определяемые соотношением $pK = -\lg K$ (где K — константа диссоциации) показатели применяются иногда также для характеристики силы кислот и оснований. Например, уксусной кислоте ($K = 2 \cdot 10^{-5}$) отвечает значение $pK = 4{,}7$. Следует учитывать, что чем больше pK, тем слабее данный электролит.

37) Значение $pH = 7$ для нейтральной среды действительно лишь при обычных температурах (точнее, при 25 °C). Как видно из рис. V-23, в интервале 0—100 °C числован характеристика нейтральной среды претерпевает довольно существенные изменения. Например, при 40 °C ей отвечает pH = 6,7. Несколько влияет на значение pH

* Бейтс Р. Определение pH. Теория и практика. Изд. 2-е. Пер. с англ., под ред. Б. Н. Никольского и М. М. Шульца. Л., «Химия», 1972. 400 с.

нейтральной среды и состав растворов (вследствие изменения коэффициентов активности).

38) От pH среды сильно зависит диссоциация очень слабых кислот. Как видно из рис. V-24, при pH = 9 перекись водорода ($K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$) еще практически полностью находится в молекулярной форме, а при pH = 14 — уже только в форме иона HO_2^-.

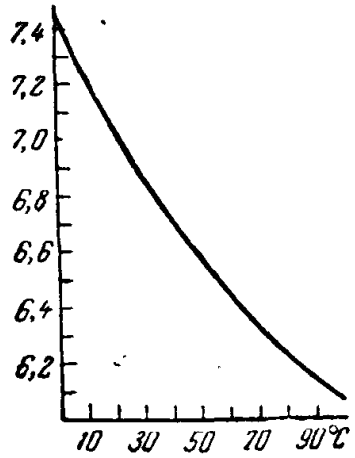


Рис. V-23. Зависимость pH нейтральной среды от температуры.

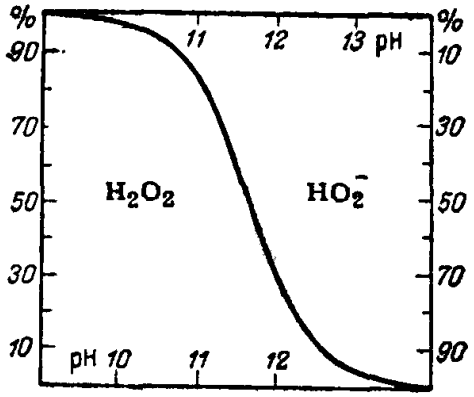


Рис. V-24. Диаграмма электролитической диссоциации H_2O_2.

39) Изменение окраски отдельных индикаторов происходит при различных концентрациях ионов водорода, что важно для химического анализа, так как позволяет выбирать тот индикатор, который наиболее подходит при данных условиях. Например, изменение окраски лакмуса (красный — синий) наблюдается приблизительно при pH = 7, метилового оранжевого (красный — желтый) — при pH = 4, фенолфталеина (бесцветный — малиновый) — при pH = 9. С помощью набора различных индикаторов можно определять pH среды весьма точно.

40) При многих химических исследованиях важно создать среду с определенным значением pH, существенно не меняющимся в процессе опыта. Отвечающие этому условию системы носят название *буферных растворов*. Обычно они содержат смеси слабых кислот или оснований с их солями. Концентрация водородных ионов в таких растворах почти не изменяется при разбавлении их водой, а также и при добавлении небольших количеств сильных кислот или щелочей.

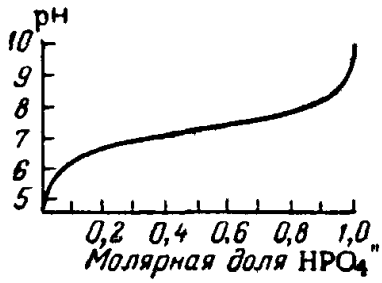


Рис. V-25. Характеристика фосфатного буфера.

Существует много различных рецептур приготовления буферных растворов. Примером подобной системы может служить только что рассмотренная смесь уксусной кислоты с ее солью, имеющая при 0,1 *М* концентрациях обоих веществ pH = 4,73. Прибавление к литру такого раствора 100 *мл* 0,1 *М* HCl или 0,1 *М* NaOH смещает pH соответственно до 4,64 или 4,82, т. е. менее чем на 0,1.

Значение pH ~ 7 имеет «фосфатный буфер», т. е. система $H_2PO_4' \rightleftarrows H^+ + HPO_4''$. Ход изменения pH этой важной системы в зависимости от относительных концентраций ионов H_2PO_4' и HPO_4'' (при общей их концентрации, равной 0,1 *м*) показан на рис. V-25. Пологость среднего участка кривой указывает на малую зависимость pH от смещающих приведенное выше равновесие добавок кислот или щелочей. Емкость буферного раствора, т. е. практическая независимость его pH от таких добавок, тем выше, чем он крепче.

41) Разложение воды на свободные газообразные ионы требует громадной затраты энергии: $(H_2O) + 383\ ккал = (H^+) + (OH^-)$. Сопоставление этой реакции с приведенной в основном тексте наглядно показывает, какую колоссальную роль играет при ионизации гидратация ионов.

§ 6. Ионные реакции. Изложенное в предыдущем параграфе показывает, что разбавленный раствор сильного электролита содержит растворенное вещество почти исключительно в виде ионов. Так как последние друг с другом непосредственно не связаны, каждый из них характеризуется своими определенными свойствами, независимо от того, в форме какого соединения он был первоначально взят. Например, какую бы кислоту мы ни взяли, ионы водорода всегда вызывают окрашивание лакмуса в красный цвет, придают раствору кислый вкус и т. д. Поэтому некоторые свойства разбавленного раствора сильного электролита являются по существу суммой свойств отдельных составляющих его ионов.

В ином положении находятся крепкие растворы сильных и растворы слабых электролитов. Здесь наряду с ионами имеются значительные количества недиссоциированных молекул, свойства которых могут быть существенно иными, чем у ионов.[1]

Если смешать разбавленные растворы двух электролитов AX и BY (где A и B — положительные ионы, X и Y — отрицательные), то жидкость будет содержать все четыре возможных иона: $A^{\cdot}$, $B^{\cdot}$, X' и Y'. Находясь в непрерывном беспорядочном движении, они временами могут сталкиваться в различных комбинациях:

1) $A^{\cdot} + B^{\cdot}$	3) $A^{\cdot} + X'$	5) $A^{\cdot} + Y'$
2) $X' + Y'$	4) $B^{\cdot} + Y'$	6) $B^{\cdot} + X'$

Ввиду одноименности зарядов, при столкновениях двух первых типов никакого соединения не получится. Наоборот, при столкновении одного из следующих типов может образоваться соответствующая молекула; случаи 3 и 4 дадут исходные вещества, случаи 5 и 6 — новые: AY и BX. Возможность образования в растворе каждого из четырех веществ оттеняется при помощи уравнения

$$AX + BY \rightleftharpoons AY + BX$$

показывающего, что независимо от того, исходили ли мы из AX или BY или AY и BX, в итоге установится одно и то же равновесное состояние.

Положение равновесия в подобной системе определяется свойствами могущих образоваться веществ. Главную роль при этом играет вероятность возникновения того или иного из них, которая зависит прежде всего от относительного числа столкновений между соответствующими ионами.

Пусть концентрации всех четырех ионов приблизительно одинаковы, как, например, в системе

$$NaNO_3 + HCl \rightleftharpoons HNO_3 + NaCl$$

где все участники реакции почти одинаково сильно диссоциированы. Шансы на образование каждого из веществ в данном случае приблизительно равны. Схематически это обозначено равной длиной наружных стрелок около уравнения.

Если одно из веществ диссоциировано слабее других, соответствующие ионы будут при его образовании связываться в недиссоциированные молекулы, концентрация этих ионов в растворе станет меньше и вероятность образования веществ по обратной реакции понизится. В результате равновесие окажется смещенным туда, где образуется

малодиссоциированное вещество. Такой случай осуществится, например, в системе

$$CH_3COONa + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + NaCl$$

Ввиду сравнительно слабой диссоциации уксусной кислоты концентрация и ионов CH_3COO', и ионов H^+ сильно понизится. Тем самым уменьшится вероятность их реакции с ионами Na^+ и Cl', которая вела бы к образованию CH_3COONa и HCl. Сравнивая рассматриваемую систему с предыдущей, имеем:

	система		система
	$NaNO_3 + HCl \rightleftharpoons HNO_3 + NaCl$		$CH_3COONa + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH + NaCl$
много:	Na^+, NO_3', H^+, Cl'		Na^+, Cl', CH_3COOH
мало:	$NaNO_3$, HCl, HNO_3, NaCl		CH_3COO', H^+, CH_3COONa, HCl, NaCl

Если вместо CH_3COONa взять соль очень слабой синильной кислоты, то равновесие сместится вправо еще больше:

$$NaCN + HCl \rightleftharpoons HCN + NaCl$$

Из рассмотренного вытекает важное положение: *реакции между ионами идут в сторону образования малодиссоциированных веществ.* Равновесие последней реакции настолько смещено вправо, что ее можно рассматривать, как практически необратимую. Отсюда, в частности, следует, что сильные кислоты выделяют слабые из их солей.

Уменьшение концентрации тех или иных ионов в растворе и обусловленное этим смещение равновесия могут произойти не только вследствие образования малодиссоциированного соединения, но и вследствие ухода того или иного вещества «из сферы реакции». Если, например, такое вещество при условиях опыта летуче, то оно будет улетучиваться из системы, уменьшая тем самым возможность протекания обратной реакции. Большей частью летучие соединения являются одновременно и малодиссоциированными, однако возможен и обратный случай. Так, если взять разбавленные растворы NaCl и H_2SO_4, то в системе

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2HCl$$

установится равновесие, несколько смещенное влево (так как H_2SO_4 менее диссоциирована, чем HCl). Напротив, взяв крепкий раствор NaCl и концентрированную H_2SO_4, можно при нагревании нацело сместить равновесие вправо за счет улетучивания HCl (летучесть вещества часто обозначают стрелкой, направленной вверх):

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

Значительно чаще приходится иметь дело с образованием малорастворимых веществ, которые удаляются из сферы реакции в виде осадка (что часто обозначают стрелкой, направленной вниз). Очевидно, что концентрация соответствующих ионов при этом тоже снижается и возможность протекания обратной реакции уменьшается. Например, в системе

$$AgNO_3 + HCl \rightleftharpoons HNO_3 + AgCl\downarrow$$

равновесие практически нацело смещено вправо вследствие малой растворимости AgCl.

Предыдущая реакция в ионном виде запишется следующим образом:

$$Ag^+ + NO_3^- + H^+ + Cl^- = H^+ + NO_3^- + AgCl\downarrow$$

Так как ионы H^+ и NO_3^- остаются неизмеиенными, их можно исключить из уравнения. Тогда последнее принимает вид:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl\downarrow$$

Такое схематическое уравнение показывает, что образование белого осадка AgCl происходит во всех случаях, когда нон Ag^+ встречается с ионом Cl^-, независимо от природы других ионов. Поэтому $AgNO_3$ может служить веществом, при помощи которого обнаруживают присутствие или отсутствие в растворе иона Cl^-, т. е. *реактивом* на ион Cl^-. Обратно, HCl может служить реактивом на иои Ag^+.

Так как сильные электролиты в очень разбавленных растворах почти нацело диссоциированы, растворимость малорастворнмых солей иногда бывает удобно выражать при помощи *произведения растворимости* (ПР), представляющего собой произведение концентраций ионов малорастворимого сильного электролита в его насыщенном растворе. Например, в насыщенном растворе AgCl при обычных условиях $[Ag^+] = [Cl^-] = 1 \cdot 10^{-5}$ *г-ион/л*. Отсюда $[Ag^+][Cl^-] = 1 \cdot 10^{-10}$. В общем случае малорастворимого сильного электролита типа A_xB_y выражение ПР имеет вид: $ПР = [A]^x[B]^y$. Числовые зиачеиия произведений растворимостн разных веществ могут быть очень различны. Оии важны для химического аиализа.[2–6]

Рассмотренные выше реакцин объединяются названием реакций ионного обмена, так как в них из одной пары веществ может образоваться другая пара путем простого обмена ионами. Теоретически оии всегда обратимы и каждой системе при данных условиях отвечает определенное состояние равновесия. Равновесие это смещено (часто практически нацело) в сторону образования веществ: *малодиссоциированных, малорастворимых, легколетучих.*

Нередко приходится встречаться с процессами, при которых малорастворимые соединения имеются в числе и исходных веществ, и коиечных продуктов, например:

$$CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 \rightleftharpoons CaSO_4\downarrow + Na_2CO_3$$
$$BaCO_3\downarrow + Na_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4\downarrow + Na_2CO_3$$

Равновесие подобных систем смещается в сторону образования того из веществ, которое менее растворимо. Так как растворимость $CaCO_3$ ($ПР = 5 \cdot 10^{-9}$) гораздо меиьше, чем $CaSO_4$ ($ПР = 6 \cdot 10^{-5}$), равновесие первой системы сильно смещено влево. Напротив, $BaCO_3$ ($ПР = 8 \cdot 10^{-9}$) более растворим, чем $BaSO_4$ ($ПР = 1 \cdot 10^{-10}$), и поэтому равновесие второй системы смещено вправо.[7]

Довольно обычны также случаи, когда в даниой системе одновременно образуются и малодиссоциированное, и малорастворимое вещества. Если это происходит при одном и том же направлении реакции, то ее равновесие смещается еще больше, чем от влияиия только одного фактора. Однако чаще наблюдается образование малодиссоциированного вещества при одном направлении реакцин, а малорастворимого — при обратном.

Равновесие подобных систем смещается в сторону того из веществ, при образовании которого соответствующий ион связывается полнее. Так как это зависит и от растворимости малорастворимого электролита, и от степени диссоциации образующегося малодиссоциированного вещества, преобладать может либо то, либо другое. Например, в системах

$$FeS\downarrow + 2H^{\cdot} \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot} + H_2S \quad \text{и} \quad CuS\downarrow + 2H^{\cdot} \rightleftharpoons Cu^{\cdot\cdot} + H_2S$$

малодиссоциированным веществом является одно и то же — сероводород. Между тем равновесие первой системы практически нацело смещено вправо, а второй — влево. Обусловлено это тем, что в сероводороде ионы S^{2-} связаны полнее, чем в сернистом железе, а сернистая медь растворима гораздо меньше, чем FeS, и ионы S^{2-} связаны в ней еще полнее, чем в H_2S.

Образованием малодиссоциированных соединений обусловлены многие случаи растворения кислотами веществ, практически нерастворимых в воде. Примером может служить приведенная выше реакция растворения FeS, основанная на образовании малодиссоциированного сероводорода.[8, 9]

Одним из наименее диссоциированных веществ, которые могут образоваться при ионных реакциях, является вода. Поэтому особенно часты случаи смещения равновесий ионных реакций, обусловленные образованием недиссоциированных молекул воды. Кроме взаимодействия оснований с кислотами (*реакция нейтрализации*), сюда могут быть отнесены реакции оснований с кислотными ангидридами и окислов металлов с кислотами.

Представив реакцию нейтрализации в ионном виде, получим например

$$Na^{\cdot} + OH' + H^{\cdot} + Cl' = Na^{\cdot} + Cl' + H_2O$$

или, исключая ионы, не изменяющиеся в процессе реакции:

$$\mathbf{H^{\cdot} + OH' = H_2O}$$

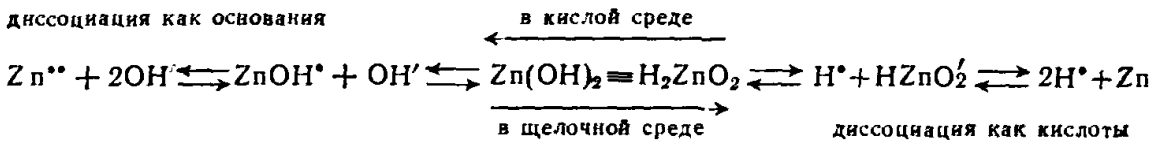
Последнее выражение представляет собой общее уравнение реакций нейтрализации и показывает, что во всех случаях, когда ионы $H^{\cdot}$ встречаются с ионами OH', они соединяются в почти недиссоциированные молекулы воды. При этом исчезают как «кислые» свойства ионов $H^{\cdot}$ (кислоты), так и «щелочные» ионов OH' (основания) и полученный раствор приобретает «нейтральный» характер, свойственный воде и обусловленный равенством концентраций ионов $H^{\cdot}$ и OH'. Отсюда и само название «реакции нейтрализации», которая по существу представляет собой частный случай реакций ионного обмена.[10]

В предыдущем параграфе отмечалось, что процесс диссоциации воды на ионы идет со значительным поглощением тепла. Следовательно, при образовании из ионов $H^{\cdot}$ и OH' недиссоциированных молекул воды это же количество тепла должно выделиться.

Точные опыты показали, что количество тепла, выделяющееся при нейтрализации сильных оснований сильными кислотами, во всех случаях практически одинаково и равно теплоте образования воды из ее ионов, т. е. 13,5 *ккал/моль*. Такая независимость от природы основания и кислоты вполне понятна, так как сильные электролиты в достаточно разбавленных растворах почти нацело диссоциированы и, следовательно, общий тепловой эффект реакции обусловлен только образованием недиссоциированных молекул воды.[11]

До сих пор рассматривались ионные реакции, протекающие при эквивалентных количествах реагирующих веществ. Увеличение концентрации одного из них будет изменять положение равновесия в системе. Это обстоятельство очень важно практически, так как выход получаемого продукта часто может быть значительно повышен путем увеличения концентрации одного из исходных веществ. Вообще в технике по возможности избегают обратимости процессов и всегда стараются сместить равновесие в более выгодную сторону. Как уже отмечалось ранее (IV § 2), указания по этому вопросу дают закон действия масс и принцип смещения равновесий.

Во многих случаях определяющую роль для направления процесса играет реакция среды. Наиболее простым примером является диссоциация какого-нибудь амфотерного электролита. Так, молекулы гидроокиси цинка могут распадаться на ионы и по основному, и по кислотному типу. Следовательно, для этого соединения одновременно характерны следующие равновесия [H_2ZnO_2 тождественно $Zn(OH)_2$]:



Как показывают стрелки, кислая среда смещает равновесие в сторону диссоциации по основному типу. Происходит это потому, что образующиеся ионы OH' связываются ионами $H^{\cdot}$ среды (с образованием молекул H_2O). Наоборот, в щелочной среде подобным же образом связываются ионы $H^{\cdot}$, что благоприятствует диссоциации по кислотному типу. Благодаря возможности такого смещения равновесий диссоциации практически нерастворимые в воде амфотерные гидроокиси способны растворяться и в кислотах, и в щелочах.[12, 13]

Дополнения

1) Одним из непосредственно наблюдаемых свойств ионов и молекул является их цвет. Большинство ионов бесцветно, для тех же, которые окрашены, цвет часто служит важным отличительным признаком. Например, во всех разбавленных водных растворах, содержащих двухзарядный ион меди, выявляется свойственная ему синяя окраска, тогда как в более крепких растворах, вследствие влияния аниона, цвет солей меди может быть и иным.

Хорошую иллюстрацию этому дают $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Первое вещество — синего цвета, независимо от разбавления раствора. Второе — в крепком растворе зеленое, но по мере разбавления окраска переходит в свойственную гидратированным ионам меди синюю, и в достаточно разбавленных растворах цвет обоих веществ становится практически одинаковым.

2) Величина ПР не зависит от относительных концентраций ионов, но меняется с изменением температуры, как то видно, например, из данных для AgCl:

Температура, °C . . .	5	10	25	50	100
ПР·10^{10}	0,21	0,37	1,56	13,2	21,5

Приводимые в литературе значения ПР относятся, как правило, к комнатной температуре и насыщенным растворам соответствующих электролитов в чистой воде. Повышение общей ионной силы раствора влечет за собой и рост значений ПР (например, для $BaSO_4$ от $1 \cdot 10^{-10}$ для его собственного раствора в воде до $2 \cdot 10^{-9}$ при

$\mu = 0{,}25$). При приближенных расчетах температурные и концентрационные изменения ПР обычно не учитываются.

3) Пользуясь понятием о произведении растворимости, легко ориентироваться в некоторых вопросах, связанных с поведением труднорастворимых электролитов при тех или иных условиях. Если, например, к насыщенному раствору труднорастворимого CH_3COOAg (ПР $= 4 \cdot 10^{-3}$) добавить немного насыщенного раствора легкорастворимой соли с общим ионом ($AgNO_3$ или CH_3COONa), то концентрация последнего резко повысится. В силу постоянства значения ПР это вызовет образование осадка CH_3COOAg. Иначе говоря, добавление небольшого количества соли с общим ионом будет существенно понижать растворимость труднорастворимого электролита.

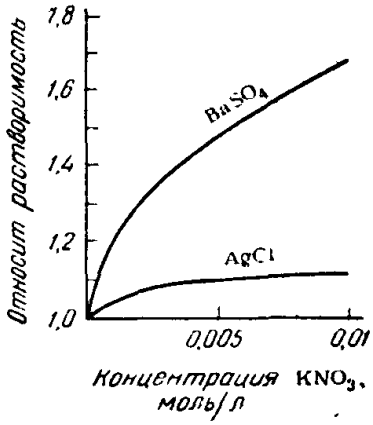


Рис. V-26. Влияние нейтральной соли на растворимость.

4) Добавка солей, *не* содержащих ионов, общих с труднорастворимым электролитом, несколько повышает растворимость последнего (рис. V-26). Результат этот истолковывается с точки зрения теории активности (§ 5 доп. 26) на основе выражения ПР в ее терминах (К — катион, А — анион):

$$\text{ПР} = a_K \cdot a_A = [K] \cdot f_K \cdot [A] \cdot f_A \quad \text{или} \quad [K][A] = \frac{\text{ПР}}{f_K \cdot f_A}$$

Так как рассматриваемый электролит является очень труднорастворимым, значения f_A и f_K в его насыщенном растворе близки к единице. Добавление посторонней соли вызывает увеличение ионной силы раствора, что сопровождается уменьшением коэффициентов активности (рис. V-21) и, как следствие, увеличением произведения [К][А], т. е. растворимости осадка. С точки зрения классической теории электролитической диссоциации, данное явление может быть качественно истолковано как результат частичного ионного обмена труднорастворимой соли с вновь вводимой.

5) Зная величину произведения растворимости данной соли, можно произвести некоторые практически важные расчеты. Пусть, например, требуется как можно полнее осадить из раствора ионы Cl'. Если прибавить количество $AgNO_3$, требуемое уравнением реакции, то концентрация ионов Cl' в растворе после осаждения будет равна $[Cl'] = [Ag^*] = \sqrt{\text{ПР}} = 10^{-5} = 0{,}00001$ *г-ион/л*. Пусть теперь при осаждении добавлен небольшой избыток $AgNO_3$, а именно такой, чтобы раствор относительно него стал 0,001 н. Тогда

$$[Cl'] = \frac{\text{ПР}}{[Ag^*]} = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} = 0{,}0000001 \text{ г-ион/л}$$

Таким образом, уже прибавление очень малого избытка $AgNO_3$ (около 0,2 *г* на литр) вызывает понижение концентрации ионов хлора в 100 раз. Отсюда видно, что, желая добиться возможно полного осаждения какого-нибудь иона, следует применять небольшой избыток осадителя.

6) В химической практике часто приходится встречаться с осаждением гидроокисей металлов из растворов их солей. Для ориентировочной оценки значения водородного показателя, отвечающего началу осаждения гидроокиси $Э(OH)_n$ из молярного относительно иона $Э^{n+}$ раствора соответствующей соли, предполагалось уравнение: $pH_{осс} = 14 + \frac{1}{n} \lg \text{ПР}$, где ПР — произведение растворимости данной гидроокиси.

7) Из приведенных в основном тексте значений ПР вытекает, что $[Ca^{\cdot\cdot}] = 5 \cdot 10^{-9}/[CO_3'']$ и $[Ca^{\cdot\cdot}] = 6 \cdot 10^{-5}/[SO_4'']$. Так как в растворе, находящемся одновременно над обоими осадками, может быть только одна равновесная концентрация ионов $Ca^{\cdot\cdot}$, имеем $5 \cdot 10^{-9}/[CO_3''] = 6 \cdot 10^{-5}/[SO_4'']$, откуда $[CO_3'']/[SO_4''] = 5 \cdot 10^{-9}/6 \cdot 10^{-5} = 8{,}3 \cdot 10^{-5}$. Очевидно, что при эквивалентном соотношении реагирующих веществ

количества соответствующих осадков должны находиться в обратном отношении: $CaCO_{3(ос)}/CaSO_{4(ос)} = 1/8{,}3 \cdot 10^{-5} = 1{,}2 \cdot 10^{4}$. Таким образом, на каждые 12 000 молекул $CaCO_3$ в осадке содержится только одна молекула $CaSO_4$, т. е. равновесие рассматриваемой системы можно считать смещенным влево практически нацело.

Несколько иное положение характерно для второй приведенной в основном тексте системы. Рассуждая аналогично, получаем $[SO_4'']/[CO_3''] = 1 \cdot 10^{-10}/8 \cdot 10^{-9} = 1{,}25 \cdot 10^{-2}$, откуда $BaSO_{4(ос)}/BaCO_{3(ос)} = 1/1{,}25 \cdot 10^{-2} = 80$, т. е. на каждые 80 молекул $BaSO_4$ осадок содержит одну молекулу $BaCO_3$. Здесь, следовательно, равновесие смещено вправо, но уже далеко не столь полно, как в предыдущем случае.

8) Изложенное в основном тексте хорошо иллюстрируется следующим приближенным расчетом. Для диссоциации сероводорода по схеме $H_2S \rightleftarrows 2H^{\cdot} + S''$ имеем $K = [H^{\cdot}]^2[S'']/[H_2S] = 1 \cdot 10^{-21}$. В насыщенном растворе $[H_2S] \approx 0{,}1$ и $[H^{\cdot}] = 1 \cdot 10^{-4}$. Отсюда $[S''] = 1 \cdot 10^{-14}$.

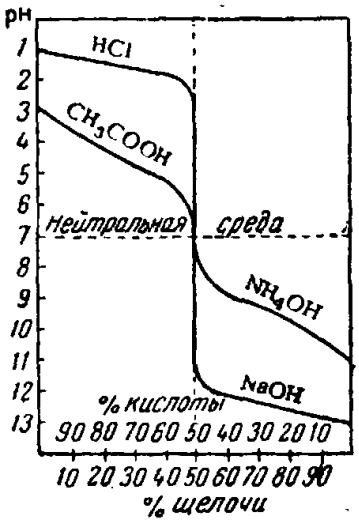


Рис. V-27. Изменение pH при нейтрализации.

С другой стороны, в насыщенных растворах сульфидов ЭS имеем $[Э^{\cdot\cdot}][S''] = ПР$, т. е. $[S''] = \sqrt{ПР}$. Значения произведений растворимости FeS и CuS равны соответственно $5 \cdot 10^{-18}$ и $8 \cdot 10^{-36}$. Таким образом, концентрация свободных ионов S'' в рассматриваемых случаях будет составлять:

$$\underset{2 \cdot 10^{-9}}{FeS} \gg \underset{1 \cdot 10^{-14}}{H_2S} \gg \underset{3 \cdot 10^{-18}}{CuS}$$

Сопоставление показывает, что полнее всего ионы S'' связываются ионами $Cu^{\cdot\cdot}$, менее полно — ионами $H^{\cdot}$ и еще менее полно ионами $Fe^{\cdot\cdot}$.

9) Растворение соли слабой кислоты в более сильных кислотах должно идти тем быстрее, чем бо́льшая концентрация ионов $H^{\cdot}$ создается в растворе данной кислоты, т. е. чем последняя сильнее. Как правило, это и имеет место в действительности. Однако иногда наблюдаются кажущиеся исключения. Например, растворение $CaCO_3$ в слабой уксусной кислоте протекает значительно быстрее, чем в сильной серной. Задержка растворения обусловлена в данном случае (и других подобных ему) образованием на поверхности $CaCO_3$ слоя труднорастворимого продукта реакции ($CaSO_4$), затрудняющего дальнейшее взаимодействие $CaCO_3$ с кислотой.

10) На рис. V-27 графически показан ход изменения реакции среды при различных случаях нейтрализации (в 0,1 н. растворе). Если и кислота, и основание — сильные электролиты (HCl и NaOH), то переход через эквивалентное соотношение между ними сопровождается очень резким скачком pH, т. е. сильным изменением реакции среды. Напротив, при взаимодействии слабых кислоты и основания (CH_3COOH и NH_4OH) этот скачок почти отсутствует. В смешанном случае кривая нейтрализации становится несимметричной. Различие характера отдельных кривых нейтрализации имеет большое значение для количественного химического анализа.

11) Тепловой эффект реакции нейтрализации не должен оставаться постоянным, если основание или кислота является слабым электролитом, состоящим в растворе преимущественно не из ионов, а из молекул. При ионизации последних тепло может, вообще говоря, и выделяться, и поглощаться. В соответствии с этим должна, очевидно, увеличиваться или уменьшаться также и теплота нейтрализации. Показательны, например, случаи фтористоводородной и хлорноватистой кислот:

$$NaOH + HF = NaF + H_2O + 16 \text{ ккал}$$
$$NaOH + HOCl = NaOCl + H_2O + 9 \text{ ккал}$$

12) Процесс растворения амфотерной гидроокиси в кислотах и щелочах может быть описан также на основе присоединения к ней ионов водорода или гидр-

оксила по схемам, например:

$$Zn(OH)_2 + 2H^{\bullet} \rightleftharpoons Zn(OH)(OH_2)^{\bullet} + H^{\bullet} \rightleftharpoons Zn(OH_2)_2^{\bullet\bullet}$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH' \rightleftharpoons Zn(OH)_3' + OH' \rightleftharpoons Zn(OH)_4''$$

Подобный метод описания, в большинстве случаев более правильный по существу, страдает известной произвольностью в определении числа связанных с данным центральным элементом молекул воды или ионов гидроксила. Если учитывать гидратированность всех ионов, то по результатам он эквивалентен изложенному в основном тексте. Например, $ZnO_2'' + 2H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_4''$, т. е. состав обоих конечных продуктов различается лишь на две молекулы воды. Так как оба иона гидратированы некоторым неизвестным числом этих молекул, подобное различие фактически не отражается на их составе.

13) Концентрация водородных ионов, при которой амфотерное соединение наименее и в равной мере диссоциировано по обоим направлениям, носит название его изоэлектрической точки. Последняя для $Zn(OH)_2$ лежит около pH = 10. Если амфотерное соединение труднорастворимо, то изоэлектрической точке отвечает также минимум растворимости.

§ 7. Гидролиз. Растворение веществ в воде часто сопровождается химическим взаимодействием обменного характера. Подобные процессы объединяют под названием *гидролиза.*[1]

Вообще гидролизом называется обменная реакция веществ с водой. При этом имеет место смещение равновесия диссоциации воды

$$H_2O \rightleftharpoons H^{\bullet} + OH'$$

вследствие связывания одного из ее ионов (или обоих) ионами растворенного вещества с образованием малодиссоциированного или малорастворимого продукта. Так как практически чаще всего приходится иметь дело с гидролизом солей, ниже рассматриваются случаи, относящиеся именно к ним.

При растворении соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой (например, NaCl), равновесие диссоциации воды существенно не смещается, так как ионы такой соли с ионами $H^{\bullet}$ и OH' малодиссоциированных продуктов образовать не могут. Поэтому в системе

$$NaCl + HOH \rightleftharpoons NaOH + HCl$$

единственным малодиссоциированным соединением остается сама вода. В результате равновесие реакции почти нацело смещено влево, т. е. гидролиз NaCl практически не происходит и раствор не содержит заметного избытка ни $H^{\bullet}$-, ни OH'-ионов.

Иное положение возникает при растворении соли сильного основания и слабой кислоты (например, CH_3COONa), или наоборот (например, NH_4Cl). В первом случае будет частично связываться ион $H^{\bullet}$, во втором — ион OH' по схемам

$$CH_3COO' + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH'$$

$$NH_4^{\bullet} + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^{\bullet}$$

Так как и CH_3COOH, и NH_4OH гораздо более диссоциированы, чем вода, оба эти равновесия сильно смещены влево. Поэтому и гидролиз солей по уравнениям

$$CH_3COONa + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

$$NH_4Cl + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + HCl$$

идет лишь в незначительной степени. Все же первый раствор содержит иекоторый избыток ионов OH', а второй — ионов $H^{\cdot}$.[2]

Очевидио, что если малодиссоциированы оба образующие соль вещества — основание и кислота — равновесие гидролиза, например

$$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

должно быть смещено вправо снльнее. Иными словами, гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, будет, вообще говоря, больше, чем в том случае, когда малодиссоциировано только одно из этих веществ.

Реакция среды в растворах подобных солей зависит от относительной силы кислоты и основания. При равной нх силе она может быть и нейтральной, что имеет место, например, при гидролизе CH_3COONH_4. Таким образом, иейтральная реакция раствора сама по себе еще не доказывает отсутствия гидролиза соли.

Практически приходится чаще всего иметь дело с гидролизом солей, содержащих в своем составе многозарядный ион слабого компонента (основания или кислоты) и однозарядные ионы снльного. При гидролизе подобных соединений — например $CuCl_2$ и Na_2CO_3 — образуются, как правило, соответственно основные или кислые соли:

$$CuCl_2 + HOH \rightleftharpoons Cu(OH)Cl + HCl$$

или

$$Cu^{\cdot\cdot} + HOH \rightleftharpoons Cu(OH)^{\cdot} + H^{\cdot}$$

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

или

$$CO_3'' + HOH \rightleftharpoons HCO_3' + OH'$$

Дальше — до образования свободного слабого основания или кислоты — гидролиз обычно не идет из-за накопления в растворе соответствеино ионов $H^{\cdot}$ или OH'. Исключения имеют место тогда, когда основиые или кислотные свойства многовалентного компонента выражены крайне слабо. В подобных случаях гидролиз часто идет практически *до* коица.[3,4]

Из изложенного выше следует, что *степень гидролиза* (т. е. выражаемое обычно в процентах отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворенных) зависит в первую очередь от химической природы составляющих данную соль ионов. В большиистве случаев степеиь гидролиза иевелика. Так, в 0,1 н. растворах CH_3COONa и NH_4Cl она составляет при 25 °С около 0,01%, т. е. гидролизована только одна молекула из каждых десяти тысяч. При слабых и основании и кислоте степень гидролиза заметно повышается — для CH_3COONH_4 она при тех же условиях составляет уже около 0,5%. Зиачнтельио повышается степень гидролиза также в случае очеиь слабых кислот или оснований, достигая, например, для 0,1 и. раствора NaCN около 1,5%. Наконец, гидролиз веществ, производящихся от очень слабого основания и очень слабой кислоты, нередко протекает практически нацело.[5,6]

Ввиду обратимости гидролиза равиовесие этого процесса зависит от всех тех факторов, которые влияют на равновесие реакций иоиного обмеиа. Например, оио смещается в сторону разложения исходиой соли, если получающиеся продукты (чаще всего в виде основных солей) малорастворимы. Добавляя к системе избыток одного из образующихся при реакции веществ (обычно — кислоты или щелочи),

можно в соответствии с законом действия масс сместить равновесие обратно.

Напротив, добавление избытка воды, т. е. разбавление раствора, опять-таки в соответствии с законом действия масс, ведет к тому, что гидролиз протекает полнее. Например, при 25 °С для реакции

$$Na_2CO_2 + HOH \rightleftharpoons NaHCO_3 + NaOH$$

степень гидролиза (h) в зависимости от концентрации составляет:

C, *моль/л*	0,2	0,1	0,05	0,01	0,005	0,001
h, %	1,7	2,9	4,5	11,3	16	34

Как уже отмечалось ранее (§ 5), степень диссоциации воды при повышении температуры сильно увеличивается (тогда как у подавляющего большинства других электролитов она изменяется незначительно). Следовательно, при нагревании раствора концентрация в нем ионов $H^{\cdot}$ и OH' существенно возрастает, что увеличивает вероятность образования малодиссоциированных молекул слабой кислоты или основания. Поэтому при нагревании раствора степень гидролиза сильно увеличивается. Например, при $C = 0{,}01$ *моль/л* для реакции

$$CrCl_3 + HOH \rightleftharpoons Cr(OH)Cl_2 + HCl$$

степень гидролиза в зависимости от температуры составляет:

Температура, °С	0	25	50	75	100
h, %	4,6	9,4	17	28	40

Из изложенного вытекают общие правила, касающиеся смещения гидролитического равновесия. Если желательно сместить его в сторону возможно более полного *разложения* соли, то нужно работать с разбавленными растворами и при высокой температуре. Напротив, если желательно, чтобы гидролиз протекал как можно *меньше*, работать следует с крепкими растворами и на холоду. В последнем случае полезно добавлять к раствору избыток одного из образующихся при гидролизе продуктов (кислоты или щелочи). Этими положениями часто приходится руководствоваться в химической практике.[7, 8]

Дополнения

1) Учитывая, кроме водной, и другие возможные системы, гидролиз следует рассматривать как частный случай *сольволиза*, т. е. вообще обменной реакции растворенного вещества с растворителем.

2) Концентрация водородных ионов, отвечающая гидролизу соли с одновалентным катионом и одновалентным анионом, в достаточно разбавленном растворе, может быть рассчитана по следующим приближенным формулам:

сильное основание слабая кислота	слабое основание сильная кислота	слабое основание слабая кислота
$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_в K_{НХ}/C}$	$[H^{\cdot}] = \sqrt{C \cdot K_в / K_{МОН}}$	$[H^{\cdot}] = \sqrt{K_в \cdot K_{НХ}/K_{МОН}}$

где $K_В$ — ионное произведение воды, C — нормальная концентрация соли, $K_{НХ}$ — константа диссоциации слабой кислоты и $K_{МОН}$ — слабого основания.

3) Ниже сопоставлены (с точки зрения реакции раствора и характера получающихся продуктов) отдельные возможные случаи гидролиза солей. В основу сопоставления положены, с одной стороны, сила соответствующих кислот и оснований, с другой — тип соли по валентности катиона и аниона.

I. *Сильное основание, слабая кислота.* Реакция раствора — *щелочная.* В зависимости от валентности катиона и аниона могут иметь место следующие частные случаи:

а) Катион, и анион одновалентны. Продуктами гидролиза являются свободная кислота и свободное основание. Пример:

$$NaCN + H_2O \rightleftharpoons HCN + NaOH \quad \text{или, в ионах,} \quad CN' + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH'$$

б) Катион одновалентен, анион многовалентен. Это — наиболее типичный случай. В результате гидролиза образуются кислые соли и свободная щелочь. Пример:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH \quad \text{или} \quad PO_4''' + H_2O \rightleftharpoons HPO_4'' + OH'$$

При большом количестве воды гидролиз частично идет дальше:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + NaOH \text{ или } HPO_4'' + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4' + OH'$$

До образования свободной слабой кислоты он, однако, не доходит вследствие накопления в растворе свободной щелочи (ионов OH').

в) Катион многовалентен, анион одновалентен. Случай сравнительно редкий. В результате гидролиза образуются основная соль и свободная кислота. Однако реакция раствора все же щелочная, так как в нем больше ионов OH' из основной соли (образованной сильным основанием), чем ионов $H^\cdot$ из слабой кислоты. Пример:

$$Ba(CN)_2 + H_2O \rightleftharpoons HCN + Ba(OH)CN \quad \text{или} \quad CN' + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH'$$

г) И катион, и анион многовалентны. Этот случай практически не встречается, так как относящиеся сюда соединения в воде нерастворимы.

II. *Слабое основание, сильная кислота.* Реакция раствора — *кислая.*

а) И катион, и анион одновалентны. В результате гидролиза образуются свободное основание и свободная кислота. Пример:

$$NH_4NO_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + HNO_3 \quad \text{или} \quad NH_4^\cdot + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^\cdot$$

б) Катион многовалентен, анион одновалентен — наиболее типичный случай. В результате гидролиза образуются основные соли и свободная кислота. Пример:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)Cl_2 + HCl \quad \text{или} \quad Al^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{\cdot\cdot} + H^\cdot$$

При большом количестве воды гидролиз частично идет дальше:

$$Al(OH)Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2Cl + HCl \quad \text{или} \quad Al(OH)^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^\cdot + H$$

До образования свободного слабого основания он, однако, не доходит вследствие накопления в растворе сильной кислоты (ионов $H^\cdot$).

в) Катион одновалентен, анион многовалентен. Очень редкий случай. В результате гидролиза образуются кислая соль и свободное основание. При этом раствор содержит больше ионов $H^\cdot$ из кислой соли (образованной сильной кислотой), чем ионов OH' из слабого основания. Пример:

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HSO_4 + NH_4OH \quad \text{или} \quad NH_4^\cdot + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^\cdot$$

г) И катион, и анион многовалентны. В результате гидролиза образуются основная соль и свободная кислота. Примеры:

$$2CuSO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons [Cu(OH)]_2SO_4 + H_2SO_4 \quad \text{или} \quad Cu^{\cdot\cdot} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^\cdot + H^\cdot$$
$$Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 \quad \text{или} \quad Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{\cdot\cdot} + H$$

III. *Слабое основание, слабая кислота.* Реакция раствора и характер образующихся при гидролизе продуктов, кроме валентностей катиона и аниона, зависят

также от силы кислоты и основания. Например, алюминиевая соль слабой уксусной кислоты подвергается гидролизу с образованием основных солей по схемам

$$Al(CH_3COO)_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH$$
$$Al(OH)(CH_3COO)_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$$

а алюминиевая соль еще гораздо более слабой сероводородной кислоты гидролизуется до свободных основания и кислоты:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

IV. *Сильное основание, сильная кислота.* Реакция растворов подобных солей на лакмус — нейтральная, так как гидролиз их практически не идет. Сюда относятся KCl, NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, $BaCl_2$ и т. п.

4) Так как образование недиссоциированных молекул кислоты или основания возможно в растворе любой соли, следует ожидать, что гидролиз (хотя бы ничтожный) должен иметь место даже для KCl, $NaNO_3$ и т. п. При этом полное равенство концентраций H^+ и OH^- возможно лишь в случае полного равенства силы основания и кислоты.

Хорошую иллюстрацию изложенному дает рис. V-28, на котором показана часть результатов, полученных при тщательном изучении разбавленных растворов некоторых солей. Как видно из рисунка, CH_3COONH_4 близко отвечает условию равенства силы основания и кислоты, тогда как KCl сообщает раствору очень слабую кислую реакцию.

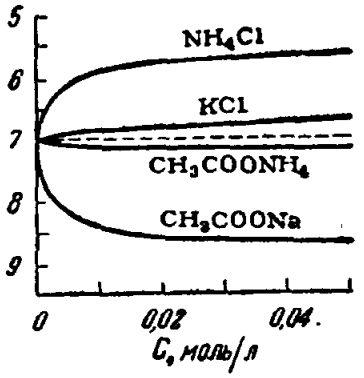


Рис. V-28. Значения pH в разбавленных растворах солей.

5) Для солей с одновалентным катионом и одновалентным анионом степень гидролиза (в %) при небольших ее величинах может быть вычислена по следующим приближенным формулам:

сильное основание слабая кислота	слабое осиование сильная кислота	слабое основание слабая кислота
$h = 100\sqrt{K_в/C \cdot K_{HX}}$	$h = 100\sqrt{K_в/C \cdot K_{MOH}}$	$h = 100\sqrt{K_в/K_{HX} \cdot K_{MOH}}$

где $K_в$ — ионное произведение воды, C — нормальная концентрация соли, K_{HX} — константа диссоциации слабой кислоты и K_{MOH} — слабого основания.

6) Как и диссоциации слабых электролитов, к гидролизу применим закон действия масс. Поэтому гидролитическое равновесие может быть охарактеризовано не только степенью, но и *константой гидролиза* ($K_г$). При расчете последней для разбавленных растворов концентрацию воды обычно считают постоянной величиной и включают в числовое значение константы.

В простейшем случае соли с одновалентными ионами (M^+A^-), образованной одним сильным и одним слабым компонентом, между константой гидролиза, ионным произведением воды и константой диссоциации слабого компонента (кислоты или основания) имеет место соотношение $K_г = K_в/K_{слаб.}$, т. е. при обычных условиях $K_г = 10^{-14}/K_{слаб.}$ Например, для NaCN (доп. 3) имеем: $K_г = [HCN][NaOH]/[NaCN] = [HCN][OH']/[CN'] = 10^{-14}/5 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-5}$.

Со степенью гидролиза его константа связана так же, как и в случае электролитической диссоциации (§ 5 доп. 23). Для достаточно малых значений этой степени можно приближенно считать, что $h = \sqrt{K_г/C}$ или — в процентах — $h = 100\sqrt{K_г/C}$.

При одновременной слабости и основания, и кислоты приближенно имеем: $K_г = K_в/K_{MOH} \cdot K_{HX}$ и $h = \sqrt{K_г}$ или $h(\%) = 100\sqrt{K_г}$. Например, для CH_3COONH_4 в обычных условиях $K_г = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-5} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ и $h = 5 \cdot 10^{-3}$ или $h = 0{,}5\%$.

7) Помимо чисто химических приложений гидролиз имеет большое значение для многих процессов, протекающих в живых организмах. Например, биологическая роль некоторых входящих в состав крови солей ($NaHCO_3$ и Na_2HPO_4) заключается главным

образом в поддержании постоянства концентрации ионов водорода (т. е. определенной реакции среды). Это осуществляется путем смещения равновесий гидролиза по схемам

$$HCO_3' + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH' \quad \text{и} \quad HPO_4'' + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4' + OH'$$

Если в крови каким-либо путем создается избыток ионов H^+, последние связываются гидроксильными ионами и приведенные равновесия смещаются вправо, а при избытке ионов OH' — влево. Благодаря этому (а также буферному действию белковых веществ) pH крови здорового человека лишь очень незначительно колеблется около среднего значения 7,35 (если отклонение от него достигает $\pm 0{,}4$ единицы pH, то наступает смерть). Несколько меньшее постоянство pH наблюдается при нормальном состоянии организма для желудочного сока (pH $\approx$ 1,5), слюны (pH $\approx$ 7), желчи (pH $\approx$ 8), мочи (pH $\approx$ 6), пота (pH $\approx$ 6) и т. д.

8) Биологическое значение концентрации ионов водорода распространяется и на растительные организмы: каждый вид наземных растений для своего наиболее успешного развития требует наличия в почве определенной концентрации водородных ионов. Например, картофель лучше всего растет на слегка кислых почвах (pH = 5), люцерна на слегка щелочных (pH = 8), а пшеница на нейтральных (pH = 7). Значения pH отдельных почв колеблются от 3 до 9, но для большинства лежат в пределах 5—7, т. е. почвы имеют, как правило, слегка кислый характер. Напротив, для поверхностных вод океана характерна слегка щелочная реакция: pH поддерживается в них (за счет гидролиза карбонатов) на приблизительно постоянном уровне 8,1—8,3.

§ 8. Химия и электрический ток. От рассматривавшихся в предыдущих параграфах реакций ионного обмена принципиально отличаются *реакции вытеснения*. Если при ионном обмене происходит стяжение в тех или иных комбинациях уже существующих ионов, то при вытеснении один ион превращается в нейтральный атом и одновременно образуется новый ион. Следовательно, реакции вытеснения связаны с переходом электронов.

Из простейших процессов этого типа чаще всего встречаются случаи взаимодействия металлов с кислотами. Примером может служить реакция, обычно используемая для получения водорода:

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

Так как HCl и $ZnCl_2$ являются сильными электролитами, а молекула H_2 на ионы не распадается, приведенное уравнение в ионной форме имеет вид

$$Zn + 2H^+ + 2Cl' = Zn^{\cdot\cdot} + 2Cl' + H_2$$

или, после сокращения не изменяющихся составных частей:

$$\mathbf{Zn + 2H^+ = Zn^{\cdot\cdot} + H_2}$$

Таким образом, нейтральные атомы цинка превращаются в ионы, а ионы водорода — в нейтральные атомы (которые затем соединяются в молекулы). Очевидно, что процесс сводится к передаче электронов от цинка ионам водорода.

Последнее уравнение показывает, что характер реакции непосредственно зависит от природы металла и концентрации ионов водорода. В то время как концентрация ионов H^+ обусловливает ту или иную скорость рассматриваемой реакции, другой фактор — химическая природа металла — определяет практическую возможность ее возникновения. Действительно, переход электронов к ионам водорода может иметь место только в том случае, если металл эти электроны достаточно легко отдает. Поэтому при взаимодействии с кислотами не все металлы вытесняют водород, а лишь те, которые достаточно хими-

чески активны. Например, цинк и железо вытесняют водород из кислот, медь и серебро — не вытесняют.

Еще нагляднее, чем по взаимодействию с кислотами, активность металлов (т. е. легкость отдачи ими электронов) можно сравнивать, наблюдая вытеснение одних металлов другими из растворов их солей, например, по реакции

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu \qquad \text{и} \qquad \mathbf{Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot} + Cu}$$

Таким образом, сущность реакции вытеснения одним металлом другого заключается в передаче электронов от атома первого металла иону второго. Например, по ряду металлов — Zn, Fe, Cu, Ag — каждый предыдущий вытесняет последующий из его солей, тогда как обратное вытеснение не наблюдается. Это показывает, что прочность связи электронов в металле увеличивается от Zn к Ag.[1]

Процесс взаимодействия цинка с медью по приведенной выше схеме можно разбить на две стадии:

$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 2e \qquad \text{и} \qquad 2e + Cu^{\cdot\cdot} = Cu$$

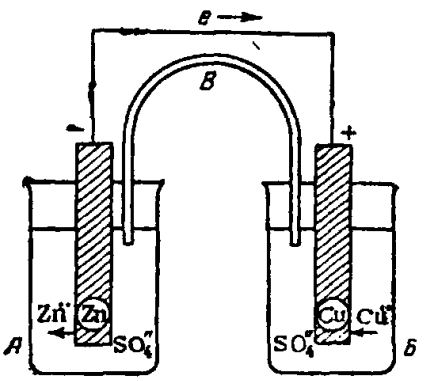


Рис. V-29. Схема гальванического элемента.

Очевидно, что если бы удалось осуществить передачу электронов не непосредственно, а через металлический провод, то по нему потек бы от цинка к меди поток электронов, т. е. *электрический ток.*

На рис. V-29 показана схема гальванического элемента, т. е. установки, делающей возможной такую передачу электронов по проводу. Сосуд *А* и соединяющая оба сосуда трубка *В* заполнены раствором $ZnSO_4$, сосуд *Б* — раствором $CuSO_4$. В первый из них опущена цинковая пластинка, а во второй — медная. Если соединить обе пластинки проводом, то по нему в указанном стрелкой направлении потечет электрический ток.

Возникновение тока обусловлено различной концентрацией свободных электронов в отдельных металлах (III § 8) и стремлением ее к выравниванию при их контакте. На границе раздела между металлом и раствором его соли одновременно имеют место равновесия (для однозарядных ионов)

$$\underset{\text{металл}}{M} \rightleftarrows e + M^+ \qquad \text{и} \qquad \underset{\text{раствор}}{M^+ + aq} \rightleftarrows M^{\cdot}$$

или, в общем:

$$M + aq \rightleftarrows e + M^{\cdot}$$

Уменьшение концентрации свободных электронов в металле (ниже обычной для него величины) благоприятствует смещению равновесия вправо, т. е. дополнительному возникновению положительных ионов и их переходу в раствор. Наоборот, увеличение концентрации свободных электронов способствует смещению равновесия влево, т. е. превращению положительных ионов в нейтральные атомы (с выделением последних на поверхности металла).

Так как в цинке концентрация свободных электронов выше, чем в меди, цинковый электрод обозначается минусом, а медный плюсом.

При соединении обоих электродов проводом некоторая часть электронов переходит по нему с цинка на медь, тем самым заряжая цинковую пластинку положительно, а медную отрицательно. Положительный заряд цинка тотчас же нейтрализуется путем перехода в раствор положительных ионов $Zn^{\cdot\cdot}$. Тотчас же нейтрализуется и отрицательный заряд меди путем осаждения на электроде положительных ионов $Cu^{\cdot\cdot}$ (с переводом их в нейтральные атомы). Одновременно соответствующая часть ионов $Zn^{\cdot\cdot}$ переходит по соединительной трубке *В* из сосуда *А* в сосуд *Б*. Все рассмотренные процессы протекают непрерывно (до растворения всего цинка или полного разложения соли меди). Таким образом, в гальваническом элементе *за счет химической реакции получается электрический ток.*[2]

Случай пары Zn—Cu не является исключением. Соответственно подбирая условия в гальваническом элементе, можно получить электрический ток при помощи любой реакции вытеснения.

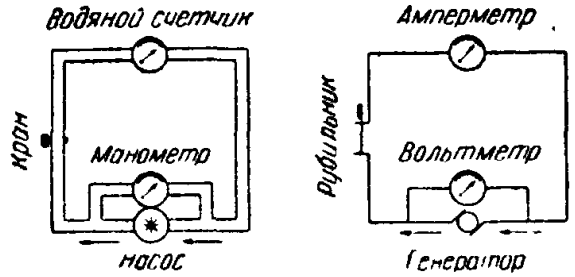


Рис. V-30. Аналогия водной и электрической систем.

Чем значительнее различие концентраций свободных электронов, тем интенсивнее пойдет передача их одним металлом другому, т. е. тем большее напряжение будет давать гальванический элемент. Зная знак заряда каждой из пластинок и измеряя напряжение тока, можно оценить сравнительную активность различных металлов и расположить их по этому признаку в так называемый *ряд напряжений.* Последний в основных чертах имеет следующий вид:

... K ... Ca ... Mg ... Zn ... Fe ... Sn ... **H** ... Cu ... Ag ... Au ...

Ниже приводятся важнейшие следствия из ряда напряжений.

1) Каждый металл способен вытеснять из солей все другие, расположенные в ряду напряжений правее него.

2) Все металлы, расположенные левее водорода, могут вытеснять его из кислот, расположенные правее — не вытесняют.

3) Чем дальше друг от друга расположены два металла, тем большее напряжение может давать построенный из них гальванический элемент.[3–9]

Получение электрического тока за счет химических реакций в гальванических элементах разных типов широко распространено на практике. Однако еще чаще для этой цели применяют генераторы, представляющие собой как бы насосы для перекачивания электронов из одной части сети в другую.

Называемый электрическим током поток электронов формально аналогичен потоку воды, как это видно из рис. V-30. Подобно насосу, генератор перекачивает электроны из одной части системы в другую. Напряжение тока (аналогичное давлению воды) измеряется вольтметром, количество протекшего электричества (аналогичное количеству протекшей воды) — амперметром, роль крана водной системы играет рубильник (выключатель).[10]

Если в цепь электрического тока включить сосуд с раствором какого-либо электролита, например HCl, то произойдет явление, называемое *электролизом* (рис. V-31). Вследствие работы источника тока электроны с одного электрода (анода) будут выкачиваться, а на

другой (катод) — накачиваться. Поэтому на аноде создается недостаток электронов, а на катоде — их избыток. Находящиеся в растворе ионы Cl' отталкиваются отрицательным электродом и притягиваются к положительному, ионы $H^{\cdot}$ — наоборот. Таким образом, первые будут двигаться к аноду, вторые — к катоду. В связи с этим отрицательно заряженные ионы и называют обычно *анионами* (движущиеся к аноду), а положительно заряженные — *катионами* (движущиеся к катоду).

Так как источник тока выкачивает электроны с анода, от подошедших к последнему ионов Cl' отнимается по одному электрону и они превращаются в нейтральные атомы. Два таких атома соединяются затем в молекулу и выделяются в виде газообразного хлора. Одновременно катод (содержащий избыток электронов) отдает подошедшим ионам $H^{\cdot}$ электроны и переводит их в нейтральные атомы водорода. Два таких атома образуют молекулу, и газообразный водород улетучивается из сосуда.

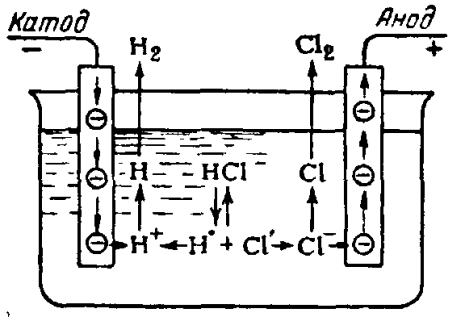


Рис. V-31. Схема электролиза.

Таким образом, при пропускании электрического тока сквозь раствор электролита у электродов происходит следующее:

а) у *анода* — превращение анионов в нейтральные атомы (или группы атомов) с отдачей электронов;

б) у *катода* — превращение катионов в нейтральные атомы (или группы атомов) с получением электронов. И то и другое прекращается лишь тогда, когда израсходуется весь электролит. Таким образом, сущность процесса электролиза состоит в *осуществлении химических реакций за счет электрического тока.*

Если несколько видоизменить предыдущий пример, взяв вместо HCl, например, $CuCl_2$, то процесс у анода останется тем же, тогда как на катоде будет выделяться уже не водород, а металлическая медь. Соответственно подбирая условия (силу тока, состав раствора и т. д.), можно добиться того, что медь будет осаждаться ровным плотным слоем. Метод электролитического покрытия одного металла слоем другого широко используется современной техникой (для никелирования, золочения и т. д.).

Несколько иначе пойдет процесс, если электролиз $CuCl_2$ производить с медным анодом. Так как атомы Cu теряют электроны легче, чем ионы Cl', в этом случае вместо выделения хлора будет происходить переход с анода в раствор ионов $Cu^{\cdot\cdot}$. Электролиз сведется, следовательно, к переносу меди с анода на катод. Такой перенос имеет большое техническое значение, так как позволяет путем электролиза производить очистку металлов.

В зависимости от химической активности того или иного элемента переход его из атомного в ионное состояние, как уже отмечалось выше, происходит с различной легкостью. Следовательно, и обратно — необходимые для перевода различных ионов в нейтральные атомы напряжения электрического тока должны быть различными. Действительно, чем левее стоит металл в ряду напряжений, тем труднее выделить его из раствора при электролизе.

На различии напряжений, требующихся для осаждения отдельных металлов, основаны некоторые важные методы их разделения. Если, например, имеется раствор смеси солей Zn и Cu, то при соответствующем регулировании напряжения медь осядет на электроде, а цинк останется в растворе.[11–14]

Так как разрядка у электродов ионов самой воды протекает легче, чем ионов многих электролитов, при электролизе, например, Na_2SO_4 у катода происходит выделение водорода (за счет ионов H^+ воды), у анода — кислорода (по схеме: $2OH' - 2e = H_2O + O$). В результате катодное пространство обогащается ионами Na^+ и OH', а анодное — ионами SO_4'' и H^+, т. е. в первом из них накапливается свободная щелочь, а во втором кислота. [15, 16]

Итак, для перевода отдельных ионов в нейтральные атомы требуется различное напряжение тока, величина которого зависит от химической природы иона. Гораздо проще отношения, наблюдающиеся для затрачиваемого при электролизе количества электричества. Каждый однозарядный ион, независимо от его химической природы, получает или отдает при этом один электрон, двухзарядный — два и т. д. Следовательно, для разряжения и выделения в элементарном состоянии одного грамм-иона любого одновалентного элемента нужно затратить одинаковое количество электричества, для грамм-иона двухвалентного — вдвое большее и т. д. Соотношение становится еще более общим, если перейти к эквивалентным весам, так как в этом случае отпадают и различия, связанные с зарядами ионов. Для всех электролитов имеет силу **закон электролиза** (Фарадей, 1834 г.): *одинаковые количества электричества выделяют эквивалентные весовые количества элементов.* При этом *96 487 кулонов* (26,8 ампер-часа) *выделяют один грамм-эквивалент любого элемента.* Закон Фарадея дает возможность производить различные расчеты, связанные с электролизом. [17, 18]

Пример. Пусть сквозь последовательно включенные в цепь постоянного тока растворы $AgNO_3$, $CuSO_4$ и $AuCl_3$ в течение 10 *мин* пропускался ток силой 5 *а*. Требуется определить, сколько за это время осядет на катодах серебра, меди и золота. Так как сила тока в один ампер соответствует прохождению одного кулона в секунду, за все время опыта через растворы прошло $5 \cdot 60 \cdot 10 = 3000$ *к*. Следовательно, выделится:

$$\frac{107{,}9 \cdot 3000}{1 \cdot 96\,487} = 3{,}35\ г\ Ag \qquad \frac{63{,}5 \cdot 3000}{2 \cdot 96\,487} = 0{,}99\ г\ Cu \qquad \frac{196{,}0 \cdot 3000}{3 \cdot 96\,487} = 2{,}04\ г\ Au$$

После рассмотрения электролиза становится понятной сущность *электропроводности* растворов. Если вновь обратиться к рис. V-31, то легко установить, что ток (т. е. поток электронов) сквозь жидкость вовсе и не проходит. Так как, однако, число получаемых анодом электронов равно числу отдаваемых за то же время катодом, во внешней цепи ток идет так же, как он шел бы, если бы электроны непосредственно проходили сквозь жидкость. Поэтому и говорят об «электропроводности» растворов.

Естественно, что растворы, не содержащие ионов, т. е. растворы неэлектролитов, тока проводить вообще не могут. Электропроводность растворов электролитов зависит прежде всего от концентрации ионов: чем она больше, тем больше и электропроводность.

Вторым влияющим на электропроводность фактором является заряд ионов. Очевидно, что при прочих равных условиях большее количество электричества может быть «перенесено», например, двухвалентными ионами, чем одновалентными, так как каждый из первых отдает (или получает) по два электрона. Чтобы устранить влияние валентности ионов, при сравнительном изучении электропроводности пользуются нормальными концентрациями растворов. В этом случае больший заряд иона компенсируется его меньшим содержанием.

Наконец, третьим важным фактором является подвижность ионов, характеризующая скорость, с которой они передвигаются в рас-

творе. Чем быстрее движутся ионы, тем больше за единицу времени их разрядится и на аноде, и на катоде и тем, следовательно, больше будет электропроводность раствора. Действительные скорости движения отдельных ионов близки друг к другу и при обычных напряжениях тока очень малы (порядка сантиметров в час). Значительно подвижнее остальных ионы OH' (примерно в $2^1/_2$ раза) и особенно ионы $H^\cdot$ (примерно в 5 раз). Поэтому растворы сильных оснований и кислот при той же нормальной концентрации проводят ток лучше, чем растворы солей. С повышением концентрации растворов подвижность ионов уменьшается. Напротив, при повышении температуры она сильно возрастает, в связи с чем увеличивается обычно и электропроводность растворов.[19, 20]

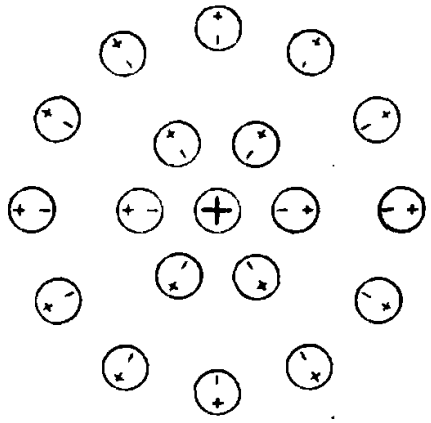


Рис. V-32. Схема гидратации иона.

Очень малые абсолютные скорости ионов обусловлены главным образом их гидратацией по реакциям, например:

$$Na^+ + aq = Na^\cdot + 101\ ккал$$

и

$$Cl^- + aq = Cl' + 84\ ккал$$

Выделяющаяся при этом энергия носит название энергии гидратации. Как видно уже из приведенных примеров, она весьма значительна.

Наглядное представление о гидратированном ионе даст рис. V-32. Расположенные около иона молекулы воды поворачиваются к нему противоположно заряженной стороной своего диполя. К свободному концу последнего притягивается второй слой молекул и т. д. до тех пор, пока силы притяжения к иону не станут меньше энергии молекулярного движения в растворе. Таким образом, около иона образуется как бы «шуба» из молекул воды, которая перемещается вместе с ним при его движении к электроду и тем самым сильно замедляет это движение.[21–24]

Дополнения

1) Ввиду того что атомы и ионы разных металлоидов также характеризуются различной прочностью связи электронов, реакции вытеснения могут иметь место и для них. Например, при взаимодействии атома хлора с ионом иода электрон с последнего переходит на хлор:

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2 \qquad \text{или} \qquad 2I' + Cl_2 = 2Cl' + I_2$$

Так как активность металлоида определяется энергичностью присоединения электронов, можно сказать, что более активные металлоиды вытесняют менее активные из их солей. Однако с этим явлением приходится сталкиваться сравнительно редко, так как при взаимодействии металлоидов гораздо чаще протекают различные более сложные реакции.

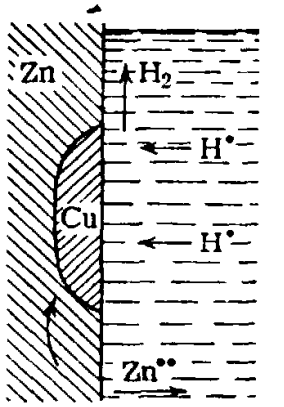


Рис. V-33. Схема действия гальванической пары.

2) Если кусочек цинка поместить в раствор какой-нибудь медной соли, то на его поверхности тотчас осядут частички металлической меди. Такой «помедненный» цинк, опущенный в раствор какой-либо кислоты, реагирует с ней гораздо энергичнее чистого. Объясняется это тем, что образовавшаяся *гальваническая пара* Zn—Cu работает подобно рассмотренному в основном тексте гальваническому элементу; электроны с цинка переходят на медь и уже с последней — на находящиеся в растворе ионы водорода (рис. V-33). Поэтому газообразный водород выделяется не на самом цинке,

а на меди и не препятствует дальнейшему переходу в раствор ионов Zn^{++}. То же самое всегда происходит при действии кислот на металл, соприкасающийся с другим, менее активным металлом. Отсутствием подобного контакта обусловлена, в частности, меньшая скорость взаимодействия с кислотами химически чистого цинка по сравнению с обычным, содержащим примеси менее активных металлов.

3) Если изолировать одну половину установки рис. V-29, например стакан *А*, то в месте соприкосновения электрода (цинковой пластинки) с раствором $ZnSO_4$ установится равновесие между атомами и ионами цинка $Zn \rightleftarrows Zn^{++} + 2e$. Положительные ионы будут находиться в растворе, а электроны в самой пластинке. Вследствие этого прилегающий к электроду слой раствора заряжится положительно, а сам электрод — отрицательно и между ними установится разность потенциалов. Подобное же явление будет иметь место и в отдельно взятом стакане *Б* с тем лишь отличием, что величина разности потенциалов будет иная. Очевидно, что если бы удалось ее измерить, то тем самым была бы количественно охарактеризована тенденция того или иного металла к переходу в раствор в виде ионов.

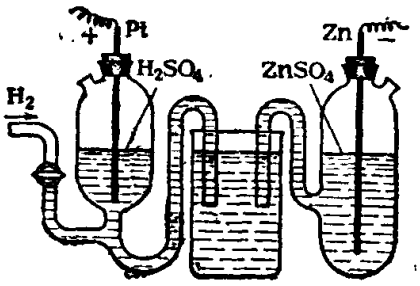


Рис. V-34. Схема определения электродного потенциала цинка.

Однако методов прямого измерения этих разностей потенциалов не существует. Поэтому для получения цифровых данных приходится применять косвенный путь, основанный на том, что общее развиваемое гальваническим элементом максимальное напряжение равно алгебраической сумме всех имеющихся в нем разностей потенциалов.

Если в содержащий H^+ раствор (например, H_2SO_4) опустить платиновый электрод и пропускать около него газообразный водород, то последний покроет платину, и у поверхности такого водородного электрода установится равновесие между молекулами водорода, его атомами и ионами: $H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^+ + 2e$. Условно принимая разность потенциалов между водородным электродом и раствором кислоты равной нулю и комбинируя этот электрод, например, с цинковым (рис. V-34), находим, что разность потенциалов между Zn и раствором его солей (электродный потенциал цинка) непосредственно равняется максимальному напряжению, развиваемому таким элементом. Подобным же образом можно определить относительные электродные потенциалы и большинства других металлов. Заряд исследуемого электрода для активных металлов будет отрицательным, для менее активных, чем водород, — положительным. Ниже приводятся данные (E_0 в вольтах), относящиеся к моляльным растворам (для соответствующего иона), обычным температурам и давлению водорода, равному одной атмосфере. При изменении того или иного из этих условий электродные потенциалы меняются, так как равновесия $M \rightleftarrows M^+ + e$ и $H_2 \rightleftarrows 2H \rightleftarrows 2H^+ + 2e$ или $H_2 \rightleftarrows H_2^+ + e$) соответственно смещаются. Например, по мере роста pH среды электродный потенциал водорода становится все более отрицательным (рис. V-35). Так как наиболее активные металлы (в частности, K и Ca) энергично взаимодействуют с водой, их электродные потенциалы устанавливались путем последовательного изучения систем: металл — его разбавленная амальгама (в неводной среде) и разбавленная амальгама — раствор солей.

Электродные потенциалы некоторых металлов

Металл	Ион	E_0, в	Металл	Ион	E_0, в
K	K^+	−2,93	Sn	Sn^{++}	−0,14
Ca	Ca^{++}	−2,87	H_2	$2H^+$	±0,00
Mg	Mg^{++}	−2,37	Cu	Cu^{++}	+0,34
Zn	Zn^{++}	−0,76	Ag	Ag^+	+0,80
Fe	Fe^{++}	−0,44	Au	Au^{+++}	+1,45

4) Зависимость электродного потенциала (E_c) от моляльной концентрации рассматриваемого иона (C) при обычных условиях приближенно определяется уравнением $E_c = E_0 + (0{,}06 : n) \lg C$, где n — валентность иона. Соотношение это дает прежде всего возможность уточнить значение электродвижущей силы гальванического элемента путем учета концентрации (точнее, активности) содержащегося в нем электролита. Оно же показывает, что процесс вытеснения одним металлом другого по существу о б р а т и м, так как с достижением равенства значений E_c устанавливается равновесное состояние.

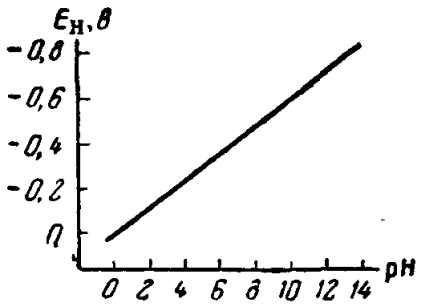


Рис. V-35. Зависимость потенциала водородного электрода от pH среды.

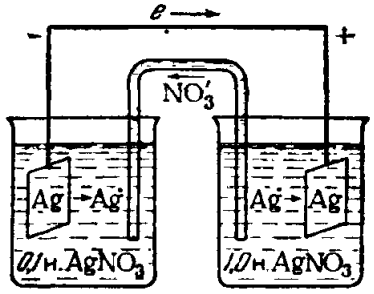


Рис. V-36. Схема концентрационной цепи.

Однако равновесие оказывается большей частью настолько смещенным в определенную сторону, что процесс может считаться практически необратимым. Например, для реакции вытеснения меди цинком условие равновесия имеет вид: $0{,}34 + 0{,}03 \lg[Cu^{\cdot\cdot}] = -0{,}76 + 0{,}03 \lg[Zn^{\cdot\cdot}]$. Расчет показывает, что процесс прекратится только тогда, когда остаточная концентрация ионов $Cu^{\cdot\cdot}$ станет в $2 \cdot 10^{37}$ раз меньше наличной концентрации ионов $Zn^{\cdot\cdot}$.

5) Наличием зависимости E_c от концентрации (точнее, активности) соответствующего иона обусловлена также возможность существования к о н ц е н т р а ц и о н н ы х ц е п е й. Например, у показанной на рис. V-36 системы концентрация $Ag^{\cdot}$ в левом сосуде меньше, чем в правом. Поэтому переход ионов $Ag^{\cdot}$ в раствор с левого электрода идет легче и отвечающая равновесию $Ag \rightleftharpoons Ag^{\cdot} + e$ концентрация свободных электронов в нем значительнее, чем в правом. При соединении обоих электродов проводом электроны переходят слева направо. Одновременно происходит растворение серебра с левого электрода и его осаждение на правом, а по сифонной трубке (заполненной раствором KNO_3) справа налево перемещается эквивалентное количество ионов NO_3'. Первоначальная электродвижущая сила показанной на рисунке цепи составляет только 0,06 e. Работать эта цепь может лишь до тех пор, пока не достигнется равенство концентраций в обоих сосудах.

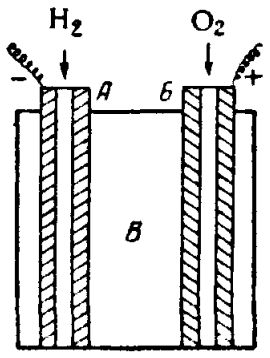


Рис. V-37. Принципиальная схема водородно-кислородного элемента.

6) Зная электродные потенциалы металлов, можно вычислить э л е к т р о д в и ж у щ у ю с и л у (т. е. максимальное напряжение) гальванического элемента, построенного из данной пары. Для этого нужно из потенциала положительного электрода вычесть потенциал отрицательного. Например, для пары Zn—Cu имеем $E = +0{,}34 - (-0{,}76) = 1{,}10$ e. Реально даваемое гальваническим элементом напряжение несколько ниже максимального (из-за внутренних сопротивлений в самом элементе).

7) Конструирование гальванических элементов возможно на основе реакций не только вытеснения, но и соединения. В частности, большие перспективы открываются перед т. н. т о п л и в н ы м и э л е м е н т а м и, в основе которых лежит реакция соединения кислорода со способными более или менее легко окисляться веществами (H_2, CO и др.). Простейшим их представителем является водородно-кислородный элемент.

На рис. V-37 показана принципиальная схема такого элемента. Водород и кислород подаются под избыточным давлением внутрь трубчатых никелевых электродов A

и *Б*. Сквозь их мелкопористые стенки газы сообщаются с заполненным крепким раствором KOH средним пространством (*В*). Работа элемента основана на реакциях:

Отрицательный электрод (*А*)	Положительный электрод (*Б*)
$2H_2 + 4OH' = 4H_2O + 4e$	$4e + O_2 + 2H_2O = 4OH'$

Максимально возможное напряжение такой системы составляет около 1,2 *в*. Основную трудность при конструировании топливных элементов представляет обеспечение достаточной скорости протекания электродных процессов.

8) Ряд напряжений нельзя рассматривать как абсолютную характеристику свойств металлов. Например, в нейтральной среде водород располагается не правее, а левее олова. Некоторые растворенные вещества существенно изменяют ряд напряжений. Например, в растворах KCN он сильно отличается от обычного, как то видно из приводимого ниже сопоставления (при 10 °C):

Обычный ряд:	Zn	Fe	Sn	Cu	Ag	Au
В 0,6%-ном KCN:	Zn	Cu	Sn	Ag	Au	Fe
В 30%-ном KCN:	Zn	Cu	Au	Ag	Sn	Fe

Значительно отличаться от обычного может ряд напряжений и в неводных средах. Несмотря на свой относительный характер, он все же важен практически, так как большей частью позволяет правильно ориентироваться в характере взаимодействия металла с раствором того или иного электролита.

9) Для металлоидов ряд напряжений не установлен столь полно, как в случае металлов, так как реакции с построенными из металлоидов электродами протекают обычно сложнее. В приводимом ниже сопоставлении некоторых отрицательных ионов последние тем прочнее удерживают электрон, чем правее стоят в ряду ... S'' ... I' ... Br' ... Cl' ... F'. Показанные значения электродных потенциалов относятся к моляльным растворам ионов (в кислой среде):

Ион	S''	I'	Br'	Cl'	F'
Металлоид	$S_{тв.}$	I_2 (тв.)	Br_2 (ж)	Cl_2 (газ)	F_2 (газ)
E_0, *в*	+0,14	+0,54	+1,09	+1,36	+2,87

10) За единицу количества электричества обычно принимается *кулон* (*к*), равный $6{,}25 \cdot 10^{18}$ заряда электрона. При силе тока в один *ампер* (*а*) по проводу за секунду проходит один кулон (т. е. 1 *а* = 1 *к/сек*, или 1 *к* = 1 *а* · *сек*). Единицей мощности является *ватт* (*вт*), определяемый как джоуль в секунду (*вт* = = 1 *дж/сек*). Мощность электрического тока равна напряжению этого тока в вольтах (*в*), помноженному на его силу, т. е. 1 *в* · 1 *а* = 1 *вт*. Показанный на рис. V-29 гальванический элемент дает напряжение около 1,1 *в*, а в осветительной сети оно обычно составляет 127 или 220 *в*. Следует отметить, что в электротехнике принято указывать движение тока от плюса к минусу (т. е. обратно действительному перемещению электронов). Это сохранилось от тех времен, когда природа электрического тока еще не была известна.

11) Минимально необходимое для разложения электролита напряжение (т. н. потенциал разложения) находят вычитанием из электродного потенциала аниона соответствующего значения для катиона. Например, потенциал разложения хлористого цинка $Z = 1{,}36 - (-0{,}76) = 2{,}12$ *в*, а для хлорной меди $Z = 1{,}36 - (+0{,}34) = 1{,}02$ *в*. Отсюда видно, что из раствора смеси солей должна выделяться именно медь и лишь после ее осаждения — цинк. Так как, однако, электродный потенциал меняется с изменением концентрации соответствующего иона, выделение более активного металла может, вообще говоря, начаться еще до полного осаждения менее активного. Особенно это относится к тем случаям, когда оба металла имеют близкие по величине электродные потенциалы.

12) Непосредственно потенциал разложения может быть приближенно определен путем последовательного увеличения напряжения на электродах и одновременного из-

мерения силы проходящего сквозь электролит тока. Как видно из рис. V-38, при достижении этого потенциала, вследствие наступающей разрядки ионов, сила тока начинает резко повышаться.

13) Стандартные значения электродных потенциалов отвечают очень малой плотности тока (т. е. силе тока в амперах на 1 $см^2$). Между тем при проведении электролиза она обычно бывает гораздо больше. В связи с этим реально необходимый для разложения электролита потенциал часто оказывается выше теоретического.

14) Разность между экспериментальным и теоретическим значением потенциала разложения носит название перенапряжения. Оно особенно характерно для водорода, причем величина его, помимо плотности тока, зависит и от многих других факторов (природы катода, чистоты его поверхности, природы и концентрации электролита, температуры и т. д.). В частности, на катодах из разных металлов перенапряжение водорода при равной плотности тока возрастает по ряду: Pt—Au—Ag—Fe—Cu—Hg—Pb. Для платинированной платины (т. е. гладкой Pt, покрытой с помощью электролиза мелкодисперсной Pt) оно близко к нулю, а для Pb даже при небольших плотностях тока составляет около 1 *в*. С увеличением плотности тока перенапряжение возрастает, а с повышением температуры уменьшается.

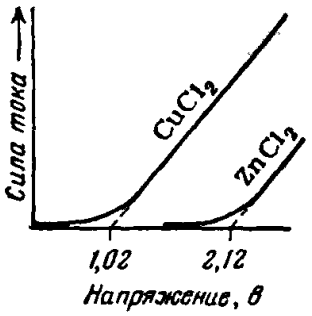


Рис. V-38. Схема приближенного определения потенциала разложения.

Водородное перенапряжение играет большую роль при некоторых электрохимических процессах. Например, в ряду напряжений свинец стоит левее водорода, т. е. при электролизе раствора, содержащего одновременно H^+ и Pb^{++}, должен был бы выделяться водород. Между тем из-за наличия значительного водородного перенапряжения на свинцовом катоде фактически выделяется свинец. Это позволяет производить его очистку с помощью электролиза.

15) На электролизе Na_2SO_4 основан довольно употребительный прием распознавания полюсов цепи постоянного тока при помощи бумажки, пропитанной смесью растворов этой соли и фенолфталеина. Если к такой бумажке приложить на некотором расстоянии друг от друга концы проводов, то около того из них, который является отрицательным электродом, в результате взаимодействия фенолфталеина с образующейся при электролизе щелочью появляется малиновое пятно.

16) Электролизу нередко подвергают не растворы, а вещества (главным образом соли) в расплавленном состоянии. Подобный электролиз расплавов имеет большое техническое значение. Достаточно сказать, что при его помощи ежегодно получают миллионы тонн различных металлов.

Так как для большинства солей характерна ионная структура, их расплавы вблизи температур плавления также состоят преимущественно из отдельных ионов. Потенциалы выделения последних, как правило, существенно зависят от природы противоположно заряженного иона и не совпадают с определяемыми в водных растворах. По свойствам расплавленных солей имеются монографии *.

17) Закон электролиза дает удобный метод определения эквивалентов: нужно лишь знать весовое количество элемента, выделяемое известным количеством электричества.

Пример. Пусть через раствор соли кадмия в течение 1 *мин* проходит ток силой в 1 *а* и при этом выделяется 0,524 *г* металлического кадмия. На основании закона электролиза имеем: $Э_{Cd} = (0{,}524 \cdot 96\,487) : (15 \cdot 60 \cdot 1) = 56{,}2$.

18) Зная, что заряд электрона равен $4{,}80 \cdot 10^{-10}$ абсолютных электростатических единиц (III § 2 доп. 2), или $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *к*, можно на основе закона электролиза вычислить число Авогадро: $96\,487/1{,}602 \cdot 10^{-19} = 6{,}02 \cdot 10^{23}$.

---

* Беляев А. И., Жемчужина Е. А., Фирсанова Л. А. Физическая химия расплавленных солей. М., Металлургиздат, 1957. 359 с.

Строение расплавленных солей. Пер. с англ., под ред. Е. А. Укше. М., «Мир», 1966, 431 с.

19) Исключительно высокая подвижность ионов H^+ и OH' обусловлена возможностью их взаимодействия с соседними молекулами воды по схемам

$$H_2O + H_3O^+ = H_3O^+ + H_2O \qquad \text{и} \qquad OH_2 - OH^- = OH^- + OH_2$$

Такой обмен протонами идет в растворах кислот и щелочей все время. Было вычислено, что средняя продолжительность существования индивидуального иона H_3O^+ составляет величину порядка лишь 10^{-12} *сек*.

В отсутствие электрического тока обмен протонами беспорядочно протекает по всем возможным направлениям. Напротив, при включении тока этот обмен становится более или менее упорядоченным: протоны перемещаются с частицы на частицу преимущественно в направлении от анода к катоду. С точки зрения внешнего эффекта это равносильно движению H^+ к катоду или OH' к аноду, по сути же дела то сопротивление среды, которое приходится преодолевать при своем движении всем остальным ионам, в данном случае отпадает. В неводных средах (кроме спиртов) водородные и гидроксильные ионы существенно не отличаются по подвижности от всех прочих.

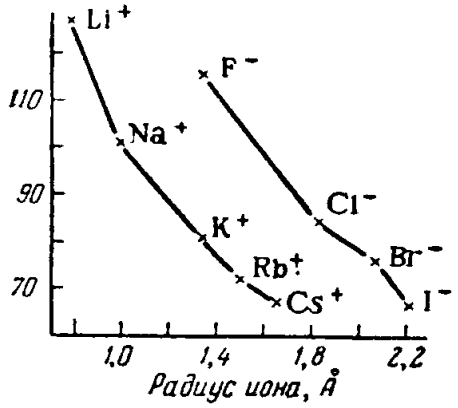


Рис. V-39. Энергии гидратации катионов и анионов (*ккал/моль*).

20) Ионы «быстрые» могут за единицу времени перенести больше электричества, чем «медленные». Под числом переноса данного иона понимается отношение его подвижности к сумме подвижностей всех ионов рассматриваемого электролита. Например, в растворе KCl подвижности обоих ионов приблизительно одинаковы и число переноса каждого равно 0,5. Напротив, в растворе HCl ион H^+ движется гораздо быстрее иона Cl' и их числа переноса равны соответственно 0,84 и 0,16 (в 1 н. растворе). Повышение концентрации раствора бинарного сильного электролита обычно способствует дальнейшему увеличению числа переноса более подвижного иона.

21) Энергии (точнее, теплоты) гидратации некоторых ионов сопоставлены ниже (*ккал/г-ион*):

H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
265	127	101	81	75	67	601	467	386	353	320	496	439	467	1056	1125

H_3O^+	NH_4^+	Ag^+	Tl^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	CN^-	NCS^-	SH^-	OH^-	NO_3^-	ClO_4^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
96	78	117	82	116	84	76	67	83	74	82	115	74	54	265	332

Как видно из приведенных данных, энергия гидратации H^+ гораздо больше, чем у всех прочих однозарядных ионов. Ее можно расчленить на энергию образования H_3O^+ (169 *ккал*) и энергию дальнейшей гидратации последнего (96 *ккал*). Среднее время пребывания молекулы воды в гидратной оболочке для отдельных ионов различно, но обычно очень мало.

22) Рис. V-39 показывает, что при одинаковом по абсолютной величине заряде и равном радиусе энергия гидратации аниона выше, чем катиона. Обусловлено это различным типом ориентации молекул воды в обоих случаях (рис. V-40). К катиону вода притягивается своим кислородом, расположенным приблизительно в центре молекулы, а к аниону — одним из водородов, которые размещаются на периферии. В последнем случае возможно более тесное сближение, что и сказывается на значениях энергии гидратации.

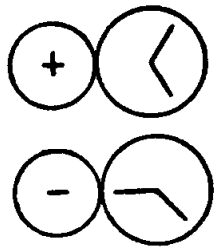


Рис. V-40. Схема ориентации молекул воды.

23) Полная энергия гидратации слагается из энергии присоединения небольшого числа молекул H_2O непосредственно к данному иону и энергии последующего взаимодействия такого первично-гидратированного иона с окружающей водой. Попытки оценить обе эти энергии в общем виде приводят к их приблизительному равенству, т. е. каждая из них составляет около половины полной энергии гидратации.

По-видимому, первичная гидратация ионов щелочных металлов и галондов осуществляется 4 молекулами воды, что дает для средней энергии одной связи приблизительно 10—15 *ккал/моль*. По мере увеличения заряда нона (и умеиьшення его радиуса) эта эиергия повышается и для $Al(OH_2)_6^{3+}$ составляет уже около 100 *ккал/моль*, что по порядку величины соответствует прочной хнмической связи. Вместе с тем установлено, что непрерывиый обмен в гидратиой оболочке этого иона одних молекул воды на другие осуществляется весьма интенсивно (наполовину уже за десятые доли секуиды).

24) Приведениая выше классическая трактовка гидратации ионов формулировалась на основе представлеиия о самой воде как о жидкости, состоящей из отдельных независимых молекул. Если стать на другую точку зрения и считать, что за счет водородиых связей вода обладает упорядочениостью виутренней структуры (IV § 3 доп. 32), то ионы должны прежде всего заполнить ее пустоты. Происходящее при этом большее или меиьшее искажеиие исходной структуры требует затраты энергии, которая компеисируется эиергией взаимодействия ионов с молекулами воды. По трактовке растворов электролитов с этих позиций имеется моиография *.

* Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 182 с.

Сканировано Кипером Русланом для сайтов:
http://chemister.da.ru
http://chemtox.da.ru

VI

Периодическая система элементов

§ 1. Работы Менделеева. Одним из самых древних теоретических представлений современной химии является представление о молекулярно-атомистическом строении вещества. В некоторых странах Азии оно уже существовало более чем за 1000 лет до н. э. Возможно, что влияние этих идей дошло до Европы и сказалось на греческих философах Левкиппе (500—428 г. до н. э.) и его ученике Демокрите (460—370 г. до н. э.), которые обычно считаются основателями молекулярно-атомистических представлений.[1,2]

Убежденным противником этих представлений являлся Аристотель. Под влиянием его естественно-научных идей, господствовавших на протяжении около 2000 лет, молекулярно-атомистические представления были забыты. Вновь зарождаться они начали лишь в XVII веке. Из ученых, разрабатывавших эти представления на раннем этапе их научного развития, следует особо отметить М. В. Ломоносова (1711—1765), молекулярно-атомистическая теория которого по глубине трактовки значительно опередила свое время.[3]

Заслуга введения в науку понятия об атомах на экспериментальной базе принадлежит в основном Дальтону. Использовав результаты чужих и собственных исследований, он сформулировал законы паев и кратных отношений (1 § 2) и объяснил их существованием атомов реагирующих элементов.[4]

Попытки создания систематики химических элементов начались уже вскоре после освоения наукой понятия об атомах. Над этим важнейшим для химии вопросом работал ряд ученых, начиная с Доберейнера (1817 г.). Однако решительным успехом увенчались лишь исследования Д. И. Менделеева.[5]

В работах его предшественников не было главного — единого теоретического обобщения. Все они искали и находили только более или менее удачные варианты систематики, которые рассматривались ими как самоцель. Напротив, Д. И. Менделеев (1834—1907) искал и открыл тот *закон природы*, наглядным выражением которого должен был служить любой вариант систематики.

В феврале 1869 г. Д. И. Менделеев опубликовал приводимую ниже таблицу. Сопровождавший ее текст уже содержал в себе все важнейшие моменты детально вскрытого годом позднее содержания *периодического закона*. Сюда относятся главным образом следующие положения:

в) «Элементы, расположенные по велнчине атомного веса, представляют явственную периодичность свойств».

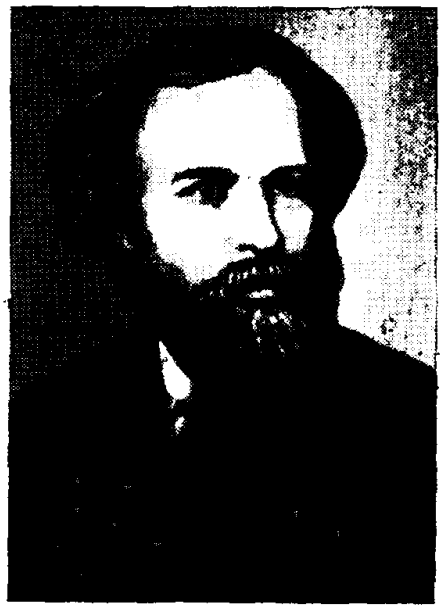
б) «Величина атомного веса определяет характер элемента, как величина частицы определяет свойства сложного тела». «Оттого, на-

пример, соединения S и Te, Cl и I и т. п. при сходстве представляют и различия весьма ясные».

в) «Должно ожидать открытия еще многих неизвестных простых тел, например, сходных с Al и Si элементов с паем 65—75».

г) «Величина атомного веса элемента иногда может быть исправлена, зная его аналогии».

д) «Некоторые аналогии элементов открываются по величине веса их атома».



Д. И. Менделеев (1869 г.)

В следующем, 1870 г. появилась статья Мейера, в которой он, ссылаясь на работу Менделеева, дает систему элементов, несколько отличающуюся по форме, но «по существу тождественную с менделеевской». Заканчивая свою статью, Мейер пишет, что «было бы преждевременно предпринимать на таких шатких основаниях изменение принятых ныне атомных весов».

Совершенно иначе подошел к вопросу Д. И. Менделеев. Глубоко убежденный в том, что им открыт один из важнейших законов природы, Менделеев смело взял его за основу при оценке имевшихся данных опыта. Для того чтобы выявить периодический закон во всей его стройности, потребовалось расположить некоторые элемеиты (Os, Ir, Pt, Au, Te, I, Ni, Co)

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ,

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180	
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182	
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186	
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4	
		Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198	
		Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199	
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200	
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

вопреки известным в то время величинам их атомных весов, изменить последние (ср. 1 § 5) для других элементов (In, La, Y, Er, Ce, Th, U) и, наконец, допустить необходимость существования ряда элементов еще не открытых. Нужна была гениальность Менделеева

для того, чтобы пойти на все это и уже в статье 1871 г. дать развернутое изложение периодического закона и мало отличающуюся от современной форму периодической системы:

		Группа I	Группа II	Группа III	Группа IV	Группа V	Группа VI	Группа VII	Группа VIII переходная к группе I
		H 1							
Типические элементы		Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Первый период	Ряд 1	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
	» 2	K 39	Ca 40	— 44	Ti 50?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe Co Ni Cu 56 59 59 63
Второй период	» 3	(Cu 63)	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	
	» 4	Rb 85	Sr 87	(Y 88?)	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru Rh Pd Ag 104 104 104 108
Третий период	» 5	(Ag 108)	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128?	I 127	
	» 6	Cs 133	Ba 137	— 137	Ce 138?	—	—	—	—
Четвертый период	» 7	—	—	—	—	—	—	—	—
	» 8	—	—	—	—	Ta 182	W 184	—	Os Ir Pt Au 199? 198? 197 197
Пятый период	» 9	(Au 197)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	
	» 10	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	
Высшая соляная окись		R_2O	R_2O_2 или RO	R_2O_3	R_2O_4 или RO_2	R_2O_5	R_2O_6 или RO_3	R_2O_7	R_2O_8 или RO_4
Высшее водородное соединение				$(RH_5?)$	RH_4	RH_3	RH_2	RH	

Не ограничившись допущением существования еще не открытых элементов, Д. И. Менделеев на основе периодического закона дал их подробную химическую характеристику. Рассуждал он при этом следующим образом. «Если в некоторой группе находятся элементы R_1, R_2, R_3 и в том ряде, где содержится один из этих элементов, например R_2, находится перед ним элемент Q, а после него элемент T, то свойства R_2 определяются по свойствам R_1, R_3, Q и T. Так, например, атомный вес $R_2 = {}^1/_4(R_1 + R_3 + Q + T)$. Например, селен находится в VI группе между серой (S = 32) и теллуром (Te = 127), а в 5-м ряду перед ним стоит мышьяк (As = 75) и после него бром (Br = 80). Отсюда атомный вес селена $= {}^1/_4(32 + 127 + 75 + 80) = 78{,}5$ — число, близкое к действительности».

Наиболее детально были предсказаны свойства элементов с вероятными атомными весами 44, 68 и 72. «Было бы немаловажным приобретением для теоретической стороны предмета, если бы хотя один из ожидаемых элементов был с положительностью открыт и свойства его оказались бы такими, какими можно представить их себе при сравнениях, основанных на естественной системе», — писал Менделеев в своей статье 1871 г.

В 1875 г. Лекок де-Буабодран открыл новый элемент, названный им галлием (Ga) с атомным весом 69,7. Еще через четыре года Нильсон и Клеве выделили элемент с атомным весом 45,1 и назвали его скандием (Sc). Наконец, в 1886 г. Винклер открыл германий (Ge) и показал, что атомный вес его равен 72,6. Ближайшее изучение всех трех элементов и их важнейших соединений обнаружило прекрасное совпадение найденных на опыте свойств с предсказанными Менделеевым. Примером могут служить данные для германия:

Предсказано Менделеевым (1871 г.)	Найдено Винклером (1886 г.)
Атомный вес ~72	Атомный вес 72,6
Удельный вес ~5,5	Удельный вес 5,35
Металл не будет вытеснять водорода из кислот	Металл не растворяется в HCl и разбавленной H_2SO_4
Формула окисла EO_2	Формула окисла GeO_2
Удельный вес окисла ~4,7	Удельный вес окисла 4,70
Окисел будет довольно легко восстанавливаться до металла	GeO_2 восстанавливается до металла при нагревании в струе водорода
Основные свойства гидрата окиси будут выражены лишь очень слабо	Основные свойства для $Ge(OH)_4$ нехарактерны
Отвечающие ему соли будут легко разлагаться водой	Соли германия легко разлагаются водой
Хлорид формулы ECl_4 будет жидкостью с температурой кипения около 90 °С и удельным весом около 1,9	$GeCl_4$ представляет собой жидкость с температурой кипения 83 °С и удельным весом 1,887

«Нет никакого сомнения, что вновь найденный элемент есть не что иное, как предсказанный 15 лет тому назад Менделеевым экасилиций. Едва ли можно найти иное более поразительное доказательство справедливости учения о периодичности, как осуществление гипотетического экасилиция во вновь открытом элементе. Это не просто подтверждение смелой теории: здесь мы видим очевидное расширение химического кругозора, мощный шаг в область познания», — писал Винклер в своей статье.

По определению самого Д. И. Менделеева, периодический закон заключается в том, что «свойства элементов (а следовательно, и образованных ими простых и сложных тел) находятся в периодической зависимости от их атомных весов». Первоначально он был принят большинством современников весьма холодно. «Я видел, как эта великая идея оставалась без внимания, по всей вероятности потому, что принадлежала русскому химику», — так характеризовал тот период крупный чешский ученый Богуслав Браунер. Лишь последовавшее затем подтверждение ряда изменениых Менделеевым атомных весов, особенно же открытие Ga, Sc и Ge и совпадение их свойств с предсказанными, расчистило периодическому закону путь ко всеобщему признанию. Окончательно это общее признание периодического закона было завоевано им около 1890 г.

Общенаучное значение работ Д. И. Менделеева может быть охарактеризовано словами Энгельса: «Менделеев ... совершил научный подвиг, который смело можно поставить рядом с открытием Леверье, вычислившего орбиту еще неизвестной планеты — Нептуна». В самой химии периодический закон создал новую эпоху, и ценность его для этой науки совершенно исключительна.[6,7]

Дополнения

1) Атомистические представления имеют, по-видимому, гораздо более древнее происхождение, чем это ранее считалось. Существует указание на то, что они высказывались Мохом Сидонским (одним из ученых древней Месопотамии) уже за 1200 лет до н. э. К тому же времени относят «Книгу Изменений» китайского ученого Вен Ванга, в которой, наряду с учением о противоположных началах (1 § 1 доп. 4), содержится также учение о первичной материи и ее мельчайших частицах («ци»). По представлениям Вен Ванга, существуют положительные («яи-ци») и отрицательные («инь-ци») частицы, сочетание которых в разных пропорциях образует все вещества. Следует отметить, что положительное и отрицательное понималось Вен Вангом абстрактно-мистически.

В индийской философии атомно-молекулярные представления затрагивались первоначально как часть общей космогонической теории (Капила, VI век до н. э.). Последняя содержала ряд интересных научных идей, частично сходных с современными (например, принцип сохранения материи и энергии). По учению Каньады (III век до н. э.), существует четыре основных типа атомов (соответствующих мельчайшим частицам земли, воды, огня и воздуха), причем каждому типу отвечает определенный набор свойств. Все многообразие веществ строится сочетанием этих атомов друг с другом в различных соотношениях и с разным взаимным расположением.

2) Сочинения Левкиппа не сохранились, но сущность его учения изложена в одном из произведений Аристотеля («О небе»). Левкипп считал, что частицы «движутся в пустоте и, настигая друг друга, сталкиваются; некоторые разлетаются при этом по случайным направлениям, другие же взаимно связываются в различных соотношениях, соответственно с симметрией их образов ... они остаются вместе и таким путем происходит образование веществ».

По учению Демокрита, мир состоит из беспредельного множества движущихся в пустоте атомов, которые отличаются друг от друга только формой и величиной. Различие веществ обусловлено многообразием форм, порядка и положения в пространстве атомов, образующих данные вещества. Неоднаковость отдельных атомов по массе была впервые подчеркнута последователем Левкиппа и Демокрита — греческим философом Эпикуром (341—270 до н. э.).

3) Атомно-молекулярная теория развита М. В. Ломоносовым в сочинениях «О составляющих природные тела нечувствительных физических частицах, в которых заключается достаточное основание частных качеств» и «Элементы математической химии». Рукописи обеих работ, относящихся к 1741 г., были обнаружены в архивах Академии наук Б. Н. Меншуткиным и впервые опубликованы в 1904 г.

4) Наиболее полно теория Дальтона была развита им в сочинении «Новая система философии химии» (1808 г.). Исходными ее положениями были: с одной стороны, закон простых кратных отношений, с другой — допущение, что наиболее устойчивым соединением двух данных элементов является простейшее по составу, т. е. то, в которое входит по одному атому каждого из них.

Оба эти положения далеко не всегда верны. Действительно, законы простых кратных отношений неприменим в ряде случаев, например к гомологическим рядам органических соединений или к тем же окислам азота (1 § 2), если расчет вести на одну весовую часть не азота, а кислорода. Допущение об особой устойчивости именно бинарных соединений внесло в химию чрезвычайную путаницу (например, заставило приписывать воде формулу HO) и в течение 50 лет тормозило установление правильных атомных весов и общеупотребительных формул. Таким образом, принятая современниками в целом теория Дальтона одновременно и сильно двинула науку вперед (экспериментальным обоснованием атомистических представлений), и сильно задержала ее развитие.

5) Конечным результатом работ Доберейнера была опубликованная им в 1829 г. табличка «триад»:

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

В каждой из этих триад, как указывал Доберейнер, помимо химического сходства, имеет место и закономерность в отношении атомного веса: величина его для промежуточного элемента (например, Na) приблизительно равна среднему арифметическому из величин для двух крайних (Li и K). После Доберейнера в том же направлении работал ряд других исследователей, однако на протяжении следующих тридцати лет сколько-нибудь существенных результатов получено не было.

В 1858 г. Канниццаро опубликовал свою работу «Очерк курса химической философии», возродившую к жизни гипотезу Авогадро, четко разграничившую понятия атома и молекулы и послужившую основным толчком к установлению единообразных взглядов по вопросам об атомных весах и формулах соединений. Почти тотчас после этого сильно двинулись вперед и работы по систематизации химических элементов. В 1862 г. Шанкуртуа разместил их в порядке возрастания атомных весов по винтовой линии, описанной вокруг цилиндра. Сходные по свойствам элементы в большинстве случаев располагались при этом друг под другом (но имели место и значительные расхождения). В 1864 г. появились работы Мейера и Одлинга. Первый из них объединил «шесть связанных между собой хорошо охарактеризованных групп элементов»:

—	—	—	—	Li	(Be)
C	N	O	F	Na	Mg
Si	P	S	Cl	K	Ca
—	As	Se	Br	Rb	Sr
Sn	Sb	Te	I	Cs	Ba
Pb	Bi	—	—	(Tl)	—

Одлинг переработал свою прежнюю (1857 г.), основанную на эквивалентных весах систематику и под названием «Атомные веса и знаки элементов» дал приводимую ниже таблицу, не сопроводив ее какими-либо пояснениями по существу.

H	1									Mo	96	W	184
										—		Au	196,5
										Pd	106,5	Pt	197
Li	7	Na	23				—			Ag	108	Hg	200
Be	9	Mg	24	Zn	65					Cd	112	Tl	203
B	11	Al	27,5				—			—		Pb	207
C	12	Si	28				—			Sn	118	Bi	210
N	14	P	31	As	75					Sb	122		
O	16	S	32	Se	79,5					Te	129		
F	19	Cl	35,5	Br	80					I	127		
		K	39	Rb	85					Cs	133		
		Ca	40	Sr	87,5					Ba	137		
		Ti	48	Zr	89,5						—		
		Cr	52,5		—					V	138		
		Mn	55 и др. (Fe, Ni, Co, Cu)		—								

В 1865 г. Ньюлендс заметил, что если расположить химические элементы в порядке возрастания их атомных весов, то приблизительное повторение свойств наблюдается на восьмом элементе, считая от исходного. Он назвал эту правильность «законом октав». Последовательно перенумеровав все известные в то время элементы, Ньюлендс свел их в следующую таблицу:

H	1	F	8	Cl	15	Co и Ni	22	Br	29	Pd	36	I	42	Pt и Ir	5
Li	2	Na	9	K	16	Cu	23	Rb	30	Ag	37	Cs	44	Os	51
Be	3	Mg	10	Ca	17	Zn	24	Sr	31	Cd	38	Ba и V	45	Hg	52
B	4	Al	11	Cr	19	Y	25	Ce и La	33	U	40	Ta	46	Tl	53
C	5	Si	12	Ti	18	In	26	Zr	32	Sn	39	W	47	Pb	54
N	6	P	13	Mn	20	As	27	Di и Mo	34	Sb	41	Nb	48	Bi	55
O	7	S	14	Fe	21	Se	28	Rh и Ru	35	Te	43	Au	49	Th	56

Как видно из таблицы, многие элементы (Mn, Fe и т. д.) попадают на совершенно не соответствующие им места. Сам принцип последовательной нумерации без каких-либо пропусков исключал возможность открытия новых элементов. Вместе с тем допускались ничем не оправданные «удвоения» элементов на некоторых номерах.

И Мейер, и Одлинг пытались найти определенные соотношения между атомными весами различных элементов. Ни тому, ни другому это не удалось, однако оба они чувствовали наличие какой-то закономерности. «Нельзя сомневаться, что имеется закономерность в численных величинах атомных весов», — писал Мейер. Еще определеннее выражался Одлинг: «Несомненно, что некоторые из арифметических соотношений, представленных в предыдущей таблице, являются просто случайными, но взятые в общем они слишком многочисленны и четко выражены, чтобы не зависеть от какого-то до сих пор неизвестного закона». Закон этот был открыт Д. И. Менделеевым независимо от работ своих предшественников.

6) Как справедливо указал А. В. Раковский (1927 г.), научный подвиг Д. И. Менделеева в действительности значительнее открытия Леверье (и одновременно Адамса): «Леверье и Адамс открыли Нептун, опираясь на видимые неправильности в движении Урана и базируясь на всеми признанном законе Ньютона. Менделеев открывал элементы и предсказывал их свойства, опираясь на пустые клетки в созданной им же системе и базируясь на законе, им же открытом и далеко не всеми признанном».

7) После окончательного признания периодического закона с разных сторон неоднократно делались попытки оспаривать честь его открытия в пользу того или иного ученого. По этому поводу сам Д. И. Менделеев в 1906 г. писал следующее: «Утверждение закона возможно только при помощи вывода из него следствий, без него невозможных и не ожидаемых, и оправдания тех следствий в опытной проверке. Потому-то, увидев периодический закон, я со своей стороны (1869—1871 гг.) вывел из него такие логические следствия, которые могли показать — верен ли он или нет. Без такого способа испытания не может утвердиться ни один закон природы. Ни де-Шанкуртуа, которому французы приписывают право на открытие периодического закона, ни Ньюлендс, которого выставляют англичане, ни Л. Мейер, которого цитировали иные как основателя периодического закона, — не рисковали предугадывать свойства неоткрытых элементов, изменять «принятые атомные веса атомов» и вообще считать периодический закон новым, строго поставленным законом природы, могущим обхватывать еще доселе необобщенные факты, как это сделано мною с самого начала».

§ 2. Развитие периодического закона. «Периодический закон ждет не только новых приложений, но и усовершенствований, подробной разработки и свежих сил», — указывал Д. И. Менделеев в 1889 г. Первым серьезным испытанием, которое пришлось выдержать этому закону уже вскоре после его всеобщего признания, было открытие в 1893 г. аргона. По своему атомному весу (39,9) новый элемент должен был располагаться в периодической системе между калием (39,1) и кальцием (40,1), где для него не имелось свободного места. Лишь после нахождения на земле гелия и открытия других инертных газов стало ясно, что все они являются членами особой группы, которая должна быть расположена в системе после седьмой. Таким образом, та угроза самому существованию периодического закона, которая возникла в результате открытия аргона, с открытием остальных инертных газов превратилась в свою противоположность — периодическая система элементов стала более полной и законченной. «По-видимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройка и развитие обещается», — писал Д. И. Менделеев в 1905 г.

Следующий важный этап развития периодического закона (1912 г.) связан с работами Мозли (III § 3), который показал, что истинной основой этого закона являются не атомные веса, а положительные заряды ядер атомов, численно выражаемые (в e-единицах) атомными номерами соответствующих элементов. С принципиальной стороны такое изменение трактовки периодического закона не вызывает возраже-

нний, так как уточнение общих формулировок на основе новых экспериментальных данных является необходимым условием развития науки.

Исследования Мозли подтвердили правильность размещения в системе тех элементов, которые с точки зрения атомных весов, как основы, стояли не на своих местах. Если не считать Os, Ir, Pt и Au, для которых данные по атомным весам были впоследствии исправлены, то уже при самом возникновении системы имелось два таких случая: кобальт (58,9) был поставлен Д. И. Менделеевым перед никелем (58,7), а теллур (127,6) — перед иодом (126,9). Это отступление от общего принципа расположения по атомным весам диктовалось свойствами рассматриваемых элементов, так как, например, теллур был очень похож по свойствам на селен, но совершенно не похож на бром, а иод, наоборот, очень похож на бром, но не похож на селен. После открытия инертных газов прибавилось третье отступление: аргон (39,9) расположился перед калием (39,1). С точки зрения новой основы — зарядов ядер — все эти неувязки отпали: оказалось, что кобальту действительно соответствует место № 27, никелю — № 28 и т. д.

Одновременно был уточнен и чрезвычайно важный вопрос о числе еще не открытых элементов. Принятая в то время форма периодической системы, с одной стороны, оставляла возможность предполагать существование элементов, переходных между водородом (который ставился в I группу) и гелием, с другой — создавала существенную неясность, касающуюся как числа, так и расположения элементов в промежутке между Ba и Ta. Работы Мозли со всей определенностью установили, что между водородом и гелием новых элементов быть не может и что общее их число между Ba и Ta равно шестнадцати.

Если таким образом *число* элементов между барием (№ 56) и танталом (№ 73) вполне определилось, то неясным оставалось их *расположение* в системе. Решение этого вопроса дала теория строения атомов.

Переход от легких атомов к более тяжелым можно представить себе происходящим путем последовательного введения протонов в ядро и соответствующего числа электронов во внешнюю сферу атома. При этом возникает вопрос, будут ли вновь добавляемые электроны образовывать *новый* слой или включаться в один из *уже имеющихся*. Решить его можно, руководствуясь общими соображениями о сравнительной устойчивости различных возможных структур, с одной стороны, и аналогиями спектров — с другой. Это и было сделано Бором (1921 г.).

Оказалось, что переход, например, от аргона (№ 18) к калию (№ 19) связан с возникновением *нового* электронного слоя, переход от калия к кальцию (№ 20) — с включением добавляемого электрона в уже имеющийся *внешний* и что у скандия (№ 21) наиболее устойчива структура 2, 8, 9, 2, отвечающая включению вновь присоединяемого электрона во *второй снаружи* слой.

Из следующих за скандием элемеитов титан имеет структуру 2, 8, 10, 2, ванадий — 2, 8, 11, 2 и т. д. Дальнейшее заполнение второго снаружи слоя приостанавливается лишь начиная с меди (№ 29), атом которой имеет структуру 2, 8, 18, 1. Распределение электронов по слоям в атомах еще более тяжелых элементов показано на приводимой таблице, представляющей собой периодическую систему элементов в форме, предложенной Вернером.

При рассмотрении элементов, непосредственно следующих за барием (2, 8, 18, 18, 8, 2), выяснилось, что у лантана (№ 57) новый электрон включается во *второй снаружи* слой, а в атомах *лантанидов* — № 58, 59 и т. д. — в *третий снаружи*. Наибольшей

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ (по Вернеру)

1 **H** 1																	*2* **He** 2
3 **Li** 1 2												*4* **Be** 2 2	*5* **B** 3 2	*6* **C** 4 2	*7* **N** 5 2	*8* **O** 6 2	*9* **F** 7 2	*10* **Ne** 8 2
11 **Na** 1 8 2												*12* **Mg** 2 8 2	*13* **Al** 3 8 2	*14* **Si** 4 8 2	*15* **P** 5 8 2	*16* **S** 6 8 2	*17* **Cl** 7 8 2	*18* **Ar** 8 8 2
19 **K** 1 8 8 2	*20* **Ca** 2 8 8 2	*21* **Sc** 2 9 8 2	*22* **Ti** 2 10 8 2	*23* **V** 2 11 8 2	*24* **Cr** 1 13 8 2	*25* **Mn** 2 13 8 2	*26* **Fe** 2 14 8 2	*27* **Co** 2 15 8 2	*28* **Ni** 2 16 8 2	*29* **Cu** 1 18 8 2	*30* **Zn** 2 18 8 2	*31* **Ga** 3 18 8 2	*32* **Ge** 4 18 8 2	*33* **As** 5 18 8 2	*34* **Se** 6 18 8 2	*35* **Br** 7 18 8 2	*36* **Kr** 8 18 8 2
37 **Rb** 1 8 18 8 2	*38* **Sr** 2 8 18 8 2	*39* **Y** 2 9 18 8 2	*40* **Zr** 2 10 18 8 2	*41* **Nb** 1 12 18 8 2	*42* **Mo** 1 13 18 8 2	*43* 2 13 18 8 2	*44* **Ru** 1 15 18 8 2	*45* **Rh** 1 16 18 8 2	*46* **Pd** 0 18 18 8 2	*47* **Ag** 1 18 18 8 2	*48* **Cd** 2 18 18 8 2	*49* **In** 3 18 18 8 2	*50* **Sn** 4 18 18 8 2	*51* **Sb** 5 18 18 8 2	*52* **Te** 6 18 18 8 2	*53* **I** 7 18 18 8 2	*54* **Xe** 8 18 18 8 2
55 **Cs** 1 8 18 18 8 2	*56* **Ba** 2 8 18 18 8 2	*57—71* Редкие земли	*72* **Hf** 2 10 32 18 8 2	*73* **Ta** 2 11 32 18 8 2	*74* **W** 2 12 32 18 8 2	*75* **Re** 2 13 32 18 8 2	*76* **Os** 2 14 32 18 8 2	*77* **Ir** 2 15 32 18 8 2	*78* **Pt** 1 17 32 18 8 2	*79* **Au** 1 18 32 18 8 2	*80* **Hg** 2 18 32 18 8 2	*81* **Tl** 3 18 32 18 8 2	*82* **Pb** 4 18 32 18 8 2	*83* **Bi** 5 18 32 18 8 2	*84* **Po** 6 18 32 18 8 2	*85* 7 18 32 18 8 2	*86* **Rn** 8 18 32 18 8 2
87 1 8 18 32 18 8 2	*88* **Ra** 2 8 18 32 18 8 2	*89* **Ac** 2 9 18 32 18 8 2	*90* **Th** 2 10 18 32 18 8 2	*91* **Pa** 2 9 20 32 18 8 2	*92* **U** 2 9 21 32 18 8 2												

Элементы редких земель

57 **La** 2 9 18 18 8 2	*58* **Ce** 2 9 19 18 8 2	*59* **Pr** 2 8 21 18 8 2	*60* **Nd** 2 8 22 18 8 2	*61* 2 8 23 18 8 2	*62* **Sm** 2 8 24 18 8 2	*63* **Eu** 2 8 25 18 8 2	*64* **Gd** 2 9 25 18 8 2	*65* **Tb** 2 8 27 18 8 2	*66* **Dy** 2 8 28 18 8 2	*67* **Ho** 2 8 29 18 8 2	*68* **Er** 2 8 30 18 8 2	*69* **Tm** 2 8 31 18 8 2	*70* **Yb** 2 8 32 18 8 2	*71* **Lu** 2 9 32 18 8 2

устойчивости этого слоя отвечает, однако, заполнение его лишь до известного предела. Таким пределом является наличие в нем 32 электронов, что соответствует элементу № 71.

В следующем элементе, № 72, новый электрон включается уже во второй снаружи слой. Элемент этот должен, следовательно, иметь структуру 2, 8, 18, 32, 10, 2 и с химической стороны быть аналогом не предшествующих ему лантанидов, а циркония (2, 8, 18, 10, 2). Поэтому и искать его следовало не в тех рудах, где обычно встречаются лантаниды (и где элемент № 72 уже много лет тщетно искали), а в циркониевых минералах. Действительно, элемент № 72 (Hf) был найден в циркониевой руде (1923 г.).

Открытие гафния позволило установить расположение лантанидов в периодической системе: все они, как характеризующиеся достройкой глубоко лежащего электронного слоя, могли быть отнесены к одной и той же, а именно к третьей группе. Подобным же образом к третьей группе относят в настоящее время и *актиниды*, т. е. элементы, следующие за актинием (№ 89). Одновременно и лантаниды, и актиниды выносят в отдельные строки (что позволяет избежать излишнего удлинения табличной формы периодической системы).

Основное значение теории строения атомов для периодического закона заключается, однако, не в уточнении расположения некоторых элементов. Как указывал сам Д. И. Менделеев (1889 г.), «мы не понимаем причины периодического закона». Дав картину последовательного развития атомных структур, сопровождающегося периодическим возвращением сходных электронных образований, теория строения атомов тем самым вскрыла *физический смысл* периодического закона. Можно сказать, что только с развитием этой теории мы стали понимать его не формально, а по существу.

§ 3. Структура периодической системы. Являющаяся наглядным выражением периодического закона, система элементов Д. И. Менделеева (см. внутреннюю сторону обложки) слагается из *периодов* и *групп*. Периодов в системе имеется семь, из них три малых и четыре больших. Каждый период (кроме первого и последнего) включает в себя элементы, электронные структуры которых являются промежуточными между структурами двух последовательных инертных газов:

He (2) — Ne (2,8) — Ar (2, 8, 8) — Kr (2, 8, 18, 8) — Xe (2, 8, 18, 18, 8) — Rn (2, 8, 18, 32, 18, 8)

Из малых периодов первый содержит только водород и гелий, остальные два — по 8 элементов. Из больших периодов четвертый и пятый содержат по 18 элементов, шестой — 32 элемента и седьмой остается незаконченным. Общий характер изменения электронных структур атомов по отдельным периодам хорошо передается даваемым ниже сопоставлением. [1–8]

Периоды	Атомные номера	Элементы	Число электронов в различных слоях						
			K $n=1$	*L* 2	*M* 3	*N* 4	*O* 5	*P* 6	*Q* 7
1	1 → 2	H → He	1 → 2						
2	3 → 10	Li → Ne	2	1 → 8					
3	11 → 18	Na → Ar	2	8	1 → 8				
4	19 → 36	K → Kr	2	8	8 → 18	1 → 8			
5	37 → 54	Rb → Xe	2	8	18	8 → 18	1 → 8		
6	55 → 86	Cs → Rn	2	8	18	18 → 32	8 → 18	1 → 8	
7	87 →	Fr →	2	8	18	32	18 →	8 →	1 →

Группы периодической системы объединяют элемеиты по признаку химического сходства. Из них восьмая включает в себя инертные газы, а триады содержат только элементы, отиосящиеся к большим периодам. В каждой из остальных групп за относящимися к малым периодам элементами (их Д. И. Меиделеев иазывал «типическими») следуют две подгруппы элементов больших периодов.

Существенным недостатком обычного варианта периодической системы являлось то обстоятельство, что в нем не была выявлена связь между типическими элементами каждой группы и членами ее левой и правой подгрупп. Так, из системы вытекало, что, например, в V группе сурьма является аналогом мышьяка, ниобий — аналогом ванадия и фосфор — аналогом азота. Оставалось, однако, неясным, в каком отиошении к фосфору стоят ванадий и мышьяк.

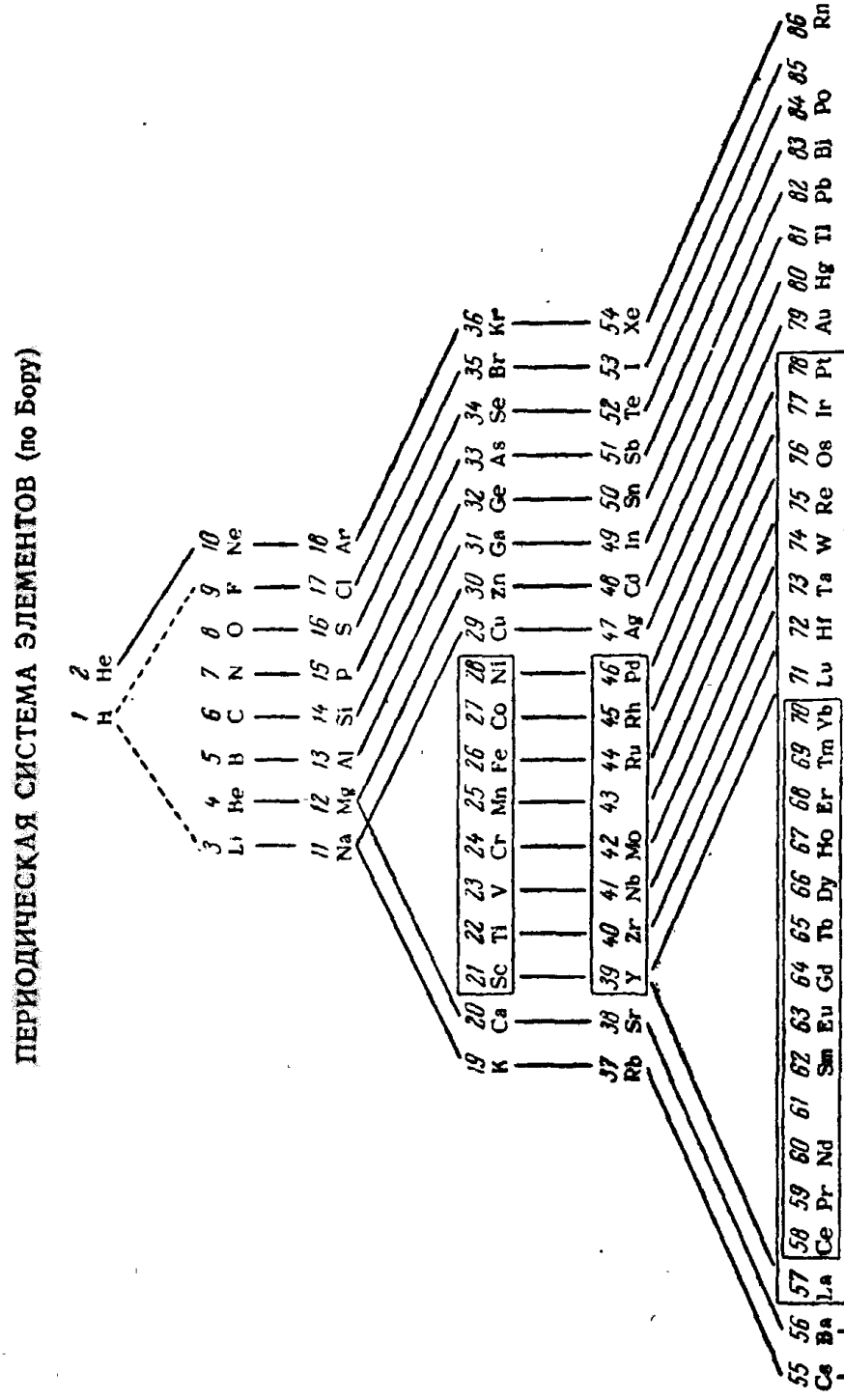
При решеиии этого вопроса долгое время руководствовались теми, по существу случайно избранными, отдельными свойствами элементов, которые наиболее бросались в глаза. Так, применительно к V группе исходили из наличия водородных соединений типа $ЭH_3$ и у фосфора, и у мышьяка при отсутствии подобного соединеиия у ванадия. На этом основании подгруппу мышьяка рассматривали как «главную» подгруппу V группы, являющуюся непосредственным продолжением ее типических элемеитов. Напротив, подгруппу ванадия рассматривали как «побочную», совершенно оторванную от фосфора и азота. В результате становилось не оправданным само помещение элементов подгруппы ванадия в V группу. Так как то же самое имело место в других группах, многим представлялось более правильным узаконить создавшееся положеиие путем соответствующей перестройки периодической системы, что и было предложено, в частиости, Вернером (1905 г.).

После выяснения электрониых структур атомов и их определяющего влияния на свойства элементов стало ясно, что именно эти структуры являются тем решающим признаком, который должен лечь в основу всякой химической систематики. Это и нашло свое выражение в принятой Бором форме периодической системы (стр. 223), основаиной на аналогичности электронных структур нейтральных атомов. Как видно из самой системы (см. соединительные линии), деление на «главные» и «побочные» подгруппы в ней сохранено. Таким образом, под стихийно сложившиеся представления была как будто подведеиа и теоретическая база.

Подход Бора к трактовке периодической системы элементов является, однако, весьма односторонним. Действительно, структура нейтральных атомов может иметь определяющее значеиие лишь для свойств простых веществ и тех реакций, которые протекают с их участием. Напротив, для свойств сложных веществ и реакций между ними определяющими являются структуры соответствующих атомов в тех валеитных состояниях, которые отвечают рассматриваемым соединениям. Отсюда следует, что достаточно углубленная трактовка периодической системы элементов возможна лишь при учете структурных особенностей атомов не только в нейтральном их состоянии, но и при всех характерных для них валентностях.[9, 10]

Дополнения

1) Электрон обладает тремя степенями свободы перемещеиия в пространстве (соответственио трем координатным осям) и дополнительной степенью свободы, обусловленной его собственным вращением. Поэтому для полной характернстики электроиа необходимо и достаточно нметь четыре квантовых числа.



В рамках помещены т. н. переходные элементы, в атомах которых происходит дополнение внутренних электронных слоев второго (простые рамки) или третьего (двойные рамки) снаружи.

Для детального описания структуры атомов была разработана система четырех квантовых чисел — n, l, m_l и m_s. Из них *главное* квантовое число n сохранило свое первоначальное значение, а l было введено вместо побочного квантового числа k, с которым оно связано простым соотношением: $l = k - 1$. Так как первоначальное побочное квантовое число могло принимать все целочисленные значения по ряду $k = 1, 2, 3, \ldots n$, для l (которое сохранило название *побочного* квантового числа) возможны все целочисленные значения по ряду $l = 0, 1, 2, \ldots (n-1)$.

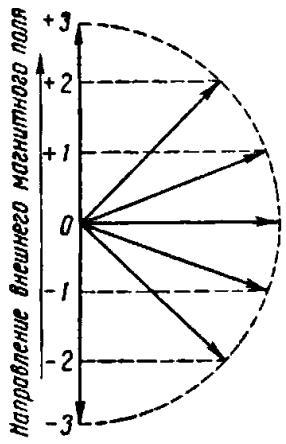


Рис. VI-1. Схема квантования орбитального магнитного момента.

Так называемое *магнитное* квантовое число m_l связано с магнитным моментом электрона, обусловленным его движением по орбите. Величина такого орбитального магнитного момента зависит от характера орбиты и определяется соотношением $\mu_l = [\mu_0]\sqrt{l(l+1)}$, где $[\mu_0]$ — единица магнитного момента (т. и. магнетон). Как вытекает из квантовой теории, под действием внешнего магнитного поля электронные орбиты должны располагаться в пространстве только таким образом, чтобы проекции орбитальных магнитных моментов на направление поля выражались целыми числами. В связи с этим m_l может принимать все целочисленные значения от $-l$ до $+l$, т. е. может иметь $2l+1$ различных значений. Например, при $l = 3$ возможные значения m_l будут: -3, -2, -1, 0, $+1$, $+2$, $+3$. Отвечающие этому случаю «дозволенные» направления орбитального магнитного момента схематически показаны на рис. VI-1 стрелками.

Так называемое *спиновое* квантовое число m_s также связано с магнитным моментом электрона, но уже не орбитальным, а спиновым, т. е. обусловленным собственным вращением электрона — его спином. Величина спинового магнитного момента у всех электронов одинакова: $[\mu_s] = 1{,}73\,[\mu_0]$. Само спиновое квантовое число может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Существует и другая система квантовых чисел, в которой m_l и m_s заменяются «внутренним» квантовым числом (j) и соответствующим ему магнитным (m_j). Из них $j = l \pm 1/2$, а m_j может принимать все отличающиеся на единицу значения от $-j$ до $+j$.

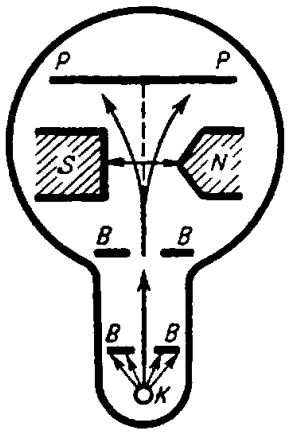


Рис. VI-2. Схема опыта с атомами серебра.

2) Существование электронного спина было впервые установлено на опытах с атомами серебра (1922 г.). Схема применявшейся для этого установки показана на рис. VI-2 (K — источник паров серебра, BB — диафрагмы, S и N — полюса электромагнита, PP — коллекторная пластинка). Отобранный диафрагмами узкий пучок атомов Ag проходит сквозь магнитное поле и оседает затем на коллекторной пластинке. Согласно классической теории, при этом (как и в отсутствие магнитного поля) должна была бы получаться одна сравнительно широкая полоса напыленного серебра, тогда как в действительности при включенном поле появлялись узкие полоски, симметрично располагавшиеся относительно центра пучка (что соответствовало значениям $\pm 1/2$ спинового квантового числа).

3) Являющийся важным физическим обобщением *принцип несовместимости* (Паули, 1925 г.) утверждает, что в атоме не могут одновременно существовать электроны, характеризующиеся одинаковыми значениями всех квантовых чисел.

Из принципа несовместимости вытекает, что в отвечающем тому или иному квантовому числу n электронном слое может максимально содержаться столько электронов, сколько различных комбинаций дают остальные квантовые числа — l, m_l и m_s. Подсчет этих комбинаций упрощается, если учесть, что m_s способно принимать только два значения ($+1/2$ и $-1/2$), т. е. всегда удваивает число комбинаций l и m_l. Но маг-

нитное квантовое число непосредственно зависит от побочного и принимает $2l+1$ значений. Поэтому максимально допустимое число электронов в слое равно удвоенному числу возможных значений m_l. Ниже приводится схема подсчета для первых четырех слоев.

n	1	2		3			4			
l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
m_l	0	0	−1 0 +1	0	−1 0 +1	−2 −1 0 +1 +2	0	−1 0 +1	−2 −1 0 +1 +2	−3 −2 −1 0 +1 +2 +3
Емкость слоя	2	8		18			32			

Таким образом, характерные для периодической системы элементов числа — 2, 8, 18, 32 — с необходимостью вытекают из теории строения атомов. Одновременно выявляется, что общее число возможных значений m_l равно n^2, а максимальное теоретически допустимое число электронов в слое — $2n^2$.

Сопоставление последнего результата с данными приводившейся в основном тексте сводной таблицы, отражающей фактическое заполнение слоев, показывает, что первый и второй слои действительно заполняются до максимально возможного предела уже соответственно в 1 и 2 периодах, тогда как третий слой приобретает вполне законченную структуру лишь в 4 периоде, а четвертый — только в 6 периоде. Подобное «отставание» обусловлено сильным взаимным отталкиванием электронов в многоэлектронных слоях, которое преодолевается лишь при достаточном возрастании положительного заряда ядра.

4) При классификации спектров принято разбивать электроны каждого определяемого главным квантовым числом n слоя на отдельные подгруппы, соответствующие тому или иному побочному квантовому числу l. Числовые значения последнего обычно заменяются при этом условными буквенными обозначениями согласно приводимому ниже ряду:

Значение l	0	1	2	3	4
Спектроскопическое обозначение	s	p	d	f	g

5) На основании отвечающих различным l возможных значений m_l легко установить максимальную емкость подгрупп того или иного слоя. Емкость эту часто бывает удобно выражать числом независимых ячеек, каждая из которых способна вместить одну электронную пару:

Подгруппа	s	p	d	f	g
Максимальная емкость	2	6	10	14	18
Число ячеек	1	3	5	7	9

При характеристике той или иной подгруппы электронов сначала указывают цифрой ее главное квантовое число, а затем буквой — побочное. Например, символ $3d$ означает, что речь идет о подгруппе электронов, находящейся в третьем слое и характеризующейся значением $l = 2$. Число электронов в такой подгруппе указывают, вводя его в форме верхнего индекса при соответствующей букве. Например, символ $3d^{10}$ означает, что в подгруппе $3d$ содержится 10 электронов.

Суммарное описание электронной структуры атома включает в себя все отдельные обозначения характерных для него подгрупп, причем располагаются они по порядку возрастания сначала n и затем l. Например, для Ne с его десятью электронами имеем: $1s^2 2s^2 2p^6$. Приведенное описание показывает, что два электрона атома неона

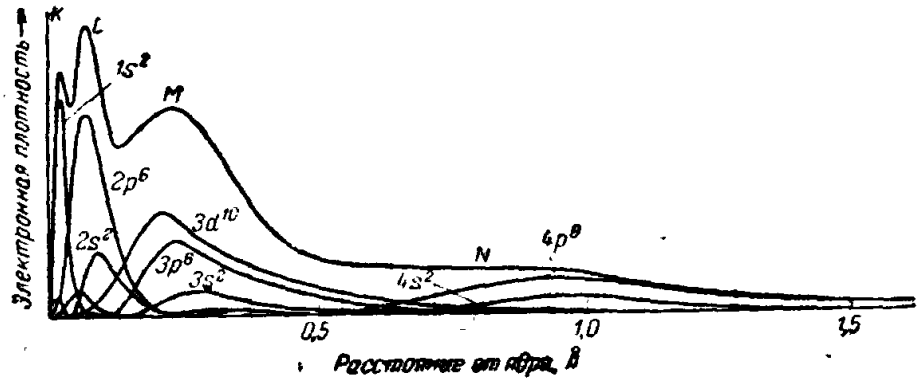


Рис. VI-3. Распределение электронной плотности в атоме рубидия.

находятся в первом слое и характеризуются значением $l = 0$, а из находящихся во втором слое восьми электронов два характеризуются значением $l = 0$ и шесть — значением $l = 1$.

6) Каждая отдельная достроенная (или наполовину заполненная) подгруппа дает электронное облако, обладающее шаровой симметрией. Вместе с тем максимумы электронной плотности у всех подгрупп, отвечающих одному и тому же главному квантовому числу n, близки друг к другу. Поэтому их облака образуют в совокупности шаровой слой с максимумом электронной плотности на некотором определенном расстоянии от ядра, как это видно из рис. VI-3.

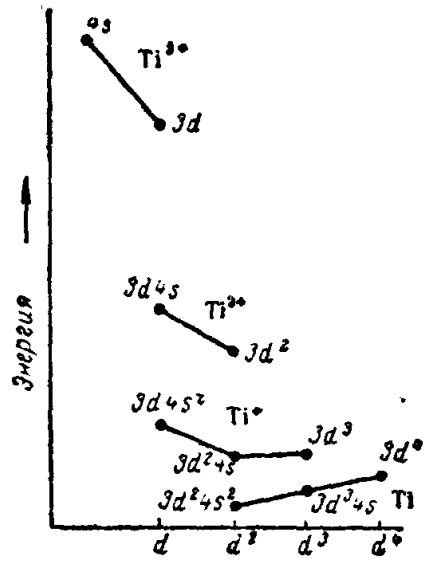


Рис. VI-4. Относительные энергетические уровни атома и ионов титана.

7) Заполнение подгрупп электронами по мере увеличения атомного номера элемента идет таким образом, что каждый вновь добавляемый электрон стремится занять самый низкий (из еще не заполненных) энергетический уровень, так как это соответствует наиболее прочной его связи с ядром. Относительные энергетические уровни различных подгрупп обычно характеризуются следующим рядом:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d <$$
$$< 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s < 6d < 5f$$

Им удобно пользоваться для грубой ориентировки, однако в действительности некоторые уровни [например, nd и $(n+1)p$] нередко меняются местами. Их взаимное расположение зависит и от состояния ионизации атома, как то имеет место, например, у титана (рис. VI-4).

8) Распределение электронов по подгруппам в нейтральном атоме каждого элемента видно из приводимой таблицы (стр. 227). Оно соответствует нормальному (основному), т. е. энергетически наинизшему состоянию атомов. Переход к любому другому распределению требует затраты определенной энергии возбуждения.

Данные таблицы показывают, что последовательное заполнение энергетических уровней обычно происходит в порядке увеличения сумм $n + l$, а при их одинаковости — в порядке уменьшения l и увеличения n. Например, при $n + l = 6$ сперва заполняется слой $4d$ (где $n = 4$ и $l = 2$), а уже затем $5p$ (где $n = 5$ и $l = 1$). Обоснованию этой

Распределение электронов в атомах

Слой	K	L	M			N					
n	1	2	3			4					
l	0	0	1	0	1	2	0	1			
Подгруппа	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p			
1 H	1										
2 He	2										
3 Li	2	1									
4 Be	2	2									
5 B	2	2	1								
6 C	2	2	2								
7 N	2	2	3								
8 O	2	2	4								
9 F	2	2	5								
10 Ne	2	2	6								
11 Na	2	2	6	1							
12 Mg	2	2	6	2							
13 Al	2	2	6	2	1						
14 Si	2	2	6	2	2						
15 P	2	2	6	2	3						
16 S	2	2	6	2	4						
17 Cl	2	2	6	2	5						
18 Ar	2	2	6	2	6						
19 K	2	2	6	2	6		1				
20 Ca	2	2	6	2	6		2				
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2				
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2				
23 V	2	2	6	2	6	3	2				
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1				
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2				
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2				
27 Co	2	2	6	2	6	7	2				
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2				
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1				
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2				
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1			
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2			
33 As	2	2	6	2	6	10	2	3			
34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4			
35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5			
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6			

Слой	K	L	M	N				O			P
n	1	2	3	4				5			6
l				0	1	2	3	0	1	2	0
Подгруппа				4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s
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 Tc	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		0			
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 Xe	2	8	18	2	6	10		2	6		
55 Cs	2	8	18	2	6	10		2	6		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 Ce	2	8	18	2	6	10	1	2	6	1	2
59 Pr	2	8	18	2	6	10	3	2	6		2
60 Nd	2	8	18	2	6	10	4	2	6		2
61 Pm	2	8	18	2	6	10	5	2	6		2
62 Sm	2	8	18	2	6	10	6	2	6		2
63 Eu	2	8	18	2	6	10	7	2	6		2
64 Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	2
65 Tb	2	8	18	2	6	10	9	2	6		2
66 Dy	2	8	18	2	6	10	10	2	6		2
67 Ho	2	8	18	2	6	10	11	2	6		2
68 Er	2	8	18	2	6	10	12	2	6		2
69 Tu	2	8	18	2	6	10	13	2	6		2
70 Yb	2	8	18	2	6	10	14	2	6		2
71 Lu	2	5	18	2	6	10	14	2	6	1	2

Слой	K	L	M	N	O				P			Q
n	1	2	3	4	5				6			7
l					0	1	2	3	0	1	2	0
Подгруппа					5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
72 Hf	2	8	18	32	2	6	2		2			
73 Ta	2	8	18	32	2	6	3		2			
74 W	2	8	18	32	2	6	4		2			
75 Re	2	8	18	32	2	6	5		2			
76 Os	2	8	18	32	2	6	6		2			
77 Ir	2	8	18	32	2	6	7		2			
78 Pt	2	8	18	32	2	6	9		1			
79 Au	2	8	18	32	2	6	10		1			
80 Hg	2	8	18	32	2	6	10		2			
81 Tl	2	8	18	32	2	6	10		2	1		
82 Pb	2	8	18	32	2	6	10		2	2		
83 Bi	2	8	18	32	2	6	10		2	3		
84 Po	2	8	18	32	2	6	10		2	4		
85 At	2	8	18	32	2	6	10		2	5		
86 Rn	2	8	18	32	2	6	10		2	6		
87 Fr	2	8	18	32	2	6	10		2	6		1
88 Ra	2	8	18	32	2	6	10		2	6		2
89 Ac	2	8	18	32	2	6	10		2	6	1	2
90 Th	2	8	18	32	2	6	10		2	6	2	2
91 Pa	2	8	18	32	2	6	10	2	2	6	1	2
92 U	2	8	18	32	2	6	10	3	2	6	1	2
93 Np	2	8	18	32	2	6	10	4	2	6	1	2
94 Pu	2	8	18	32	2	6	10	6	2	6		2
95 Am	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6		2
96 Cm	2	8	18	32	2	6	10	7	2	6	1	2
97 Bk	2	8	18	32	2	6	10	9	2	6		2
98 Cf	2	8	18	32	2	6	10	10	2	6		2
99 Es	2	8	18	32	2	6	10	11	2	6		2
100 Fm	2	8	18	32	2	6	10	12	2	6		2
101 Md	2	8	18	32	2	6	10	13	2	6		2
102 No	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6		2
103 Lr	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	1	2
104 Ku	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	2	2
105	2	8	18	32	2	6	10	14	2	6	3	2

закономерности и вытекающим из нее следствиям посвящена специальная монография. *

9) Некоторые элементы являются аналогами, но тем не менее их атомы обладают различной структурой внешних электронных оболочек. Хорошим примером могут служить Ni, Pd и Pt. Как видно из рис. VI-5, нормальное состояние одного из них соответствует возбужденным состояниям двух других. Непосредственные причины подобных индивидуальных различий пока не ясны. Существенного значения для химии они не имеют.

10) Детальное изучение многих спектров показало, что некоторые электронные переходы с одного энергетического уровня на другой практически не происходят. Причины этого неизвестны, но сами полученные результаты обобщают т. н. «правила отбора». Важнейшее из них допускает лишь такие переходы электрона, при которых квантовое число l изменяется на ± 1. Например, переход $3s \to 2s$ может произойти последовательными этапами $3s \to 2p$ и $2p \to 2s$, но недопустим непосредственно (так как l при этом не изменялось бы).

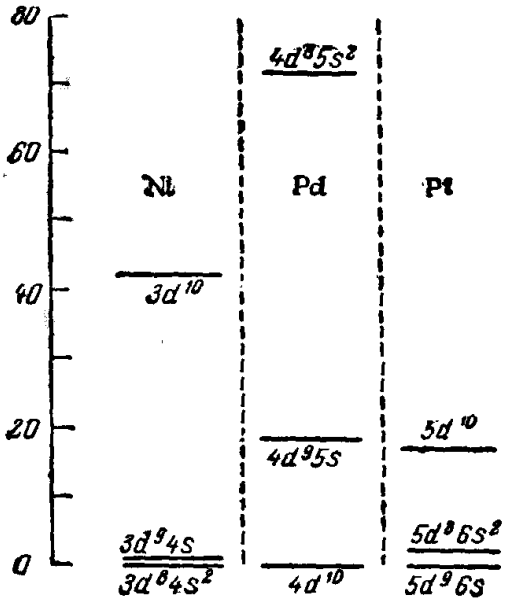


Рис. VI-5. Энергетические уровни атомов Ni, Pd, Pt (*ккал/г-атом*).

С правилами отбора связана, в частности, тонкая структура спектральных линий. Рассмотрим, например, линию H_α водородного спектра (III § 4), возникающую в результате перехода электрона с третьего энергетического уровня на второй. При $n = 3$ возможны значения $l = 0$, 1 и 2, а при $n = 2$ — значения $l = 0$ и 1. Казалось бы, что суммарно может быть шесть характеризующихся несколько различной энергией переходов от $n = 3$ к $n = 2$ (в результате чего линия H_α слагалась бы из шести очень близких отдельных линий). Однако три таких перехода ($3_0 \to 2_0$, $3_1 \to 2_1$ и $3_2 \to 2_0$) исключаются, как не отвечающие условию изменения l на ± 1. Следовательно, линия H_α может слагаться максимально из трех отдельных линий. То же самое (при условии несовпадения энергий различных переходов) относится и к другим линиям серии Бальмера. Вывод этот подтверждается опытом.

Налагаемые правилами отбора запреты не являются абсолютными, но соответствуют очень малой вероятности «запрещенных» переходов. Более или менее редко многие из них все же осуществляются. Например, весьма важное для радиоастрономии излучение Космоса на волне 21 *см* обязано своим происхождением одному из «запрещенных» переходов в атомах водорода (который у каждого данного атома осуществляется в среднем лишь один раз за 11 миллионов лет).

11) На основе принципа несовместимости и представления об определяющей роли электронных спинов при взаимодействии атомов (III § 5 доп. 2) была построена *спиновая теория валентности*. Согласно этой теории (Лондон, 1928 г.), образование валентной связи между двумя атомами обусловлено взаимной компенсацией спинов их валентных электронов, причем получающаяся электронная пара входит во внешние электронные слои обоих атомов.

Возможные значения валентности того или иного атома определяются допустимыми для него вариантами существования некомпенсированных электронных спинов. Варианты эти можно вывести из основных характеристик атома — числа электронов в его внешнем слое и максимальной емкости последнего. Из рассмотренного несколько

* Клечковский В. М. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n + l)$-групп, М., Атомиздат, 1968, 432 с.

выше следует, что общее число ячеек в слое должно быть равно квадрату его главного квантового числа. В частности, металлоидные атомы второго периода характеризуются наличием четырех ячеек: одной ячейки $2s$ и трех ячеек $2p$.

Допускаемые спиновой теорией для этих атомов валентности вытекают из схем рис. VI-6. Семь собственных электронов атома фтора могут разместиться по четырем ячейкам одним единственным способом, при котором внешний слой имеет возможность вместить в себя только еще один электрон. Отсюда следует, что фтор должен быть только одновалентным.

Для атома кислорода возможны уже два различных распределения электронов по ячейкам. При первом из них все спины взаимно компенсированы и валентность атома равна нулю. При втором имеются два некомпенсированных спина и, следовательно, валентность равна двум. Из этих двух вариантов нормальному состоянию

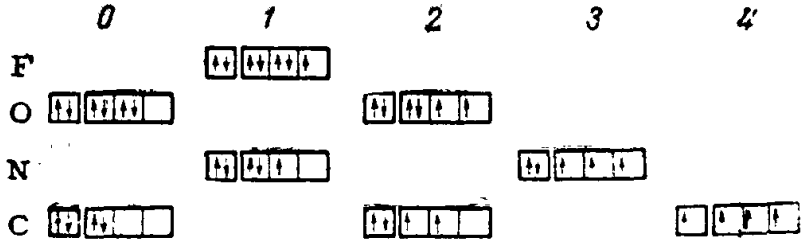


Рис. VI-6. Возможные валентности металлоидов второго периода.

атома кислорода соответствует второй, так как в пределах каждой подгруппы относящиеся к ней электроны стремятся заполнить максимальное число квантовых ячеек («правило Гунда»). Нульвалентное состояние имеет на 45 *ккал/г-атом* больший запас энергии, чем двухвалентное. Более высокая валентность кислорода по спиновой теории считается невозможной (так как она требовала бы использования высокого энергетического уровня $3s$).

Для атома азота подобным же образом выявляется допустимость только двух состояний — одновалентного и трехвалентного. Первое из них энергетически менее выгодно (на 55 *ккал/г-атом*) и для азота нехарактерно. Напротив, характерное для него пятивалентное состояние с точки зрения спиновой теории (в ее чистом виде) признается невозможным.

Это расхождение с опытом можно обойти, если допустить наличие в производных пятивалентного азота одной ионной связи, образовавшейся за счет потери атомом азота электрона. Тогда имеющиеся в положительном ионе N^+ четыре электрона могут разместиться по четырем ячейкам и обусловить образование, дополнительно к ионной, еще четырех ковалентных связей. Оба процесса энергетически описываются схемами: $N(2s^22p^3) + 335$ *ккал* $= N^+(2s^22p^2) + e$ и $N^+(2s^22p^2) + 135$ *ккал* $= N^+(2s2p^3)$. Таким образом, ценой затраты 470 *ккал/г-атом* азот оказывается в сумме пятивалентным, но эта его валентность имеет уже не чисто ковалентный, а смешанный характер. Так как спиновая теория считается с образованием только ковалентных связей, подобный азот в ее терминологии именуется четырехвалентным. Правильнее называть его четырехковалентным.

Такой четырехковалентный азот реализуется, например, в солях аммония. Аналогичен ему трехковалентный кислород иона оксония, образование которого из нейтрального атома описывается схемой: $O(2s^22p^4) + 314$ *ккал* $= O^+(2s^22p^3) + e$. Энергия возбуждения валентного состояния в данном случае меньше, чем у азота, но все же очень велика.

Для атома углерода схемами рис. VI-6 даются валентности 0, 2 и 4. Основным для изолированного атома углерода является двухвалентное состояние. Переход от него к нульвалентному требует затраты 29 *ккал/г-атом*, а к обычному четырехвалентному — 96 *ккал/г-атом*.

12) Как видно уже на примере углерода, обычная для того или иного элемента валентность может соответствовать не основному (нормальному), а возбужденному

состоянию его атома. При общей оценке возможностей валентного использования возбужденных состояний спиновая теория руководствуется т. н. *правилом октета* (Льюис, 1916 г.), согласно которому валентный слой атома в химическом соединении становится полностью завершенным при в о с ь м и электронах.

Первоначально это правило формулировалось как гипотеза. Например, по поводу азота Льюис (1923 г.) писал: «Кажется вероятным, что атом азота никогда не присоединяется к другим атомам более чем четырьмя связями». Он признавал также существование исключений из октетного правила. [Основатели научных теорий лучше своих последователей и комментаторов отдавали себе отчет во всех слабостях и недостатках своих теорий. Со временем их оговорки постепенно забываются; то что для них было гипотезой, превращается в догму, становящуюся все более непререкаемой по мере удаления от первоисточника» (Л а н ж е в е н).

Ко времени общего признания октетного правила (в начале 20-х годов) экспериментальных данных по внутреннему строению молекул не существовало. Поэтому проверить правильность его основных положений (например, по различиям длин простых и двойных связей) было невозможно, и оно утвердилось, как подкупающее своей широтой, но чисто умозрительное обобщение. За 50 лет к октетному правилу настолько привыкли, что оно многими рассматривается уже как аксиома. «Привычка к какому-либо мнению часто вызывает полное убеждение в его справедливости; она скрывает его слабые стороны и делает человека неспособным оценивать доказательства против него» (Б е р ц е л и у с).

На самом деле известно много исключений из октетного правила. Подобно атомистической теории Дальтона (§ 1 доп. 4), оно способствовало развитию теоретической химии в целом, но одновременно препятствовало правильной трактовке ряда отдельных вопросов. В частности, октетным правилом иногда пытаются «обосновывать» невозможность существования четырехвалентного кислорода и пятиковалентного азота.

Возбуждение нейтрального атома к и с л о р о д а до четырехковалентного состояния описывается схемой $2s^22p^4 \rightarrow 2s^22p^33s$ и требует затраты 211 *ккал/г-атом* (что значительно меньше энергии возбуждения трехковалентного состояния). Практически оно реализуется в озоне.

Молекула O_3 имеет структуру равнобедренного треугольника, характеризующегося углом при вершине $\alpha = 117°$ и ядерными расстояниями $d(OO) = 1{,}28$ Å (со средней энергией связи 72 *ккал/моль*) и ее силовой константой $k = 5{,}7$). Она обладает слабо выраженной полярностью ($\mu = 0{,}53$). Близкое к 120° значение α, малые ядерные расстояния (по сравнению с 1,48 Å для простой связи O—O в H_2O_2), малополярный характер, сходство спектра со спектром NO_2 и общая эндотермичность озона — все это согласно говорит за электронную структуру его молекулы по типу $\ddot{O}=\ddot{O}=\ddot{O}$ с ч е т ы р е х в а л е н т н ы м атомом кислорода в центре.

Энергия возбуждения нейтрального атома а з о т а до пятиковалентного состояния непосредственно не определена, но очевидно, что перевод электрона на уровень 3*s* требует меньшей затраты энергии, чем полный его отрыв. Разность этих энергий составляет в данном случае 97 *ккал/г-атом*. Отсюда для энергии возбуждения по схеме $N(2s^22p^3) \rightarrow N(2s2p^33s)$ получаем $470 - 97 = 373$ *ккал/г-атом*. Таким образом, пятиковалентное состояние атома азота возникает значительно легче четырехковалентного. Практически оно реализуется, например, в HNO_3.

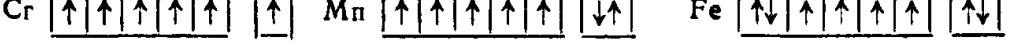
Молекуле азотной кислоты отвечает строение $HONO_2$. Значение $d(NO)$ для связи с гидроксильным кислородом равно $1{,}405 \pm 0{,}005$ Å, а с каждым из двух других — $1{,}206 \pm 0{,}005$ Å. Такое различие ядерных расстояний совпадает с различием средних длин связей C—C (1,54 Å) и C=C (1,34 Å), что уже само по себе указывает на наличие в молекуле $HONO_2$ двух двойных связей, т. е. пятиковалентного азота. С этим выводом согласуются и другие свойства азотной кислоты (совершенно отличные от свойств иных соединений — солей аммония).

У ряда соединений элементов третьего периода (например, PF_5) и следующих за ним октетное правило нарушается уже совершенно явно. Налагаемым им запретом иногда руководствуются при написании формул некоторых кислородных соединений,

но вся совокупность имеющихся структурных данных говорит против правильности такого подхода.

С точки зрения спиновой теории, наблюдающиеся в третьем и последующих периодах «исключения» из октетного правила обусловлены наличием близких к основному состоянию незаиятых энергетических уровней (обычно имеются в виду ближайшие свободные *d*-уровни, хотя у многих атомов они более далеки, чем следующие *s*- и даже *p*-уровни). Различие в этом отношении со вторым периодом действительно существует, но не имеет принципиального характера. Например, для атомов азота и фосфора возбуждение по аналогичным суммарным схемам $2s^22p^3 \rightarrow 2s^22p^23s$ и $3s^23p^3 \rightarrow 3s^23p^24s$ требует затраты соответственно 238 и 160 *ккал/г-атом* (а возбуждение атома P до состояний $3s^23p^24p$ и $3s^23p^23d$ — соответственно 190 и 202 *ккал/г-атом*). Несуществование NF_5 (которое иногда трактуется, как «доказательство» невозможности пятиковалентного азота) обусловлено, по-видимому, не трудностью возбуждения атома азота до пятиковалентного состояния, а неблагоприятными о б ъ е м н ы м и соотношениями: пять сравнительно больших атомов фтора размещаются около атома фосфора, но уже не могут достаточно компактно (для возможности образования прочных валентных связей) разместиться около гораздо меньшего атома азота. Подтверждением определяющей роли в данном случае не валентного, а объемного фактора является существование газообразного ONF_3 (IX § 3 доп. 63). Возможность проявления азотом пятиковалентности лимитируется, следовательно, не октетом электронов, а квартетом атомов. С подобной, ограничивающей возможности образования соединений ролью объемных соотношений приходится встречаться в неорганической химии довольно часто.

13) Таким образом, под давлением фактов (и вопреки октетному правилу) спиновая теория в настоящее время признает, что фосфор может быть пятивалентным, сера — шестивалентной, хлор — семивалентным. И для самих этих элементов, и для их аналогов в концах больших периодов повышение валентного состояния связано с частичным или полным распариванием электронов *p*- и *s*-подгрупп. Отсюда следует, что изменение валентности должно происходить с р а з у на д в е единицы, причем для одних атомов должны быть характерны ч е т н ы е, а для других — н е ч е т н ы е валентности. И то, и другое следствие обычно оказывается правильным. Иначе обстоит дело в отношении т. н. п е р е х о д н ы х элементов середин больших периодов (атомы которых характеризуются достройкой *d*-подгрупп). Попытки предсказаний характерных для них валентностей, исходя из электронного строения атомов, часто не приводят здесь к однозначным результатам. Например, атомам Cr, Mn и Fe отвечает следующее распределение внешних электронов (подгруппы 3*d* и 4*s*):



Учитывая повышенную устойчивость н а п о л о в и н у законченных *d*-подгрупп, теоретически можно ожидать для Fe, Mn и Cr характерности соответственно трех-, двух- и одновалентного состояний. Применительно к железу и марганцу такой прогноз в основном оправдывается, но для хрома одновалентное состояние оказывается крайне нехарактерным. Вместе с тем характерность для хрома трехвалентного и для марганца четырехвалентного состояний (при крайней нехарактерности пятивалентного для железа) этими схемами никак не обосновывается.

Подводя итоги, можно сказать, что о с н о в н ы е и д е и спиновой теории валентности (размещение электронов по квантовым ячейкам, значение их спаривания) применительно к ковалентной связи, несомненно, правильны. Однако даваемые теорией в ее современной форме к о н к р е т н ы е у к а з а н и я по тем или иным вопросам нередко противоречат опыту. Такое несовершенство теории обусловлено, по-видимому, прежде всего тем, что квантовые уровни атомов в м о л е к у л а х отождествляются ею с квантовыми уровнями соответствующих и з о л и р о в а н н ы х атомов.

14) В принципе, от этого недостатка свободен *метод молекулярных орбит* (МО). Идея его заключается в «обобществлении» электронов отдельных образующих

молекулу атомов и распределении этих электронов по орбитам (точнее, энергетическим уровням), характерным для молекулы в ц е л о м.

Типы таких орбит задаются квантовыми числами n, l и λ, способными принимать следующие значения: $n = 1, 2, 3 \ldots$; $l = 0, 1, 2 \ldots (n-1)$; $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2 \ldots \ldots \pm(n-1)$. В зависимости от значения λ орбиты подразделяются на σ (при $\lambda = 0$), π (при $\lambda = \pm 1$), δ (при $\lambda = \pm 2$), φ (при $\lambda = \pm 3$). Как и в атоме, каждая орбита может быть заполнена максимально двумя электронами (с противоположными спинами). Последовательно возрастающие энергетические уровни молекулярных орбит иногда обозначают обратным порядком букв конца латинского алфавита, т. е. z, y, x, w, v, u ...

Молекулярные орбиты могут строиться на основе единого суммарного заряда всех ядер молекулы с последующей корреляцией между энергетическими уровнями такой модели и исходных атомов («метод объединенного атома») или же путем линейной комбинации атомных орбит (метод МО — ЛКАО). Если первый из этих подходов соответствует идее метода молекулярных орбит в ее чистом виде, то второй представляет собой некоторое приближение к методу валентных связей (ВС). Обычно пользуются методом МО — ЛКАО.

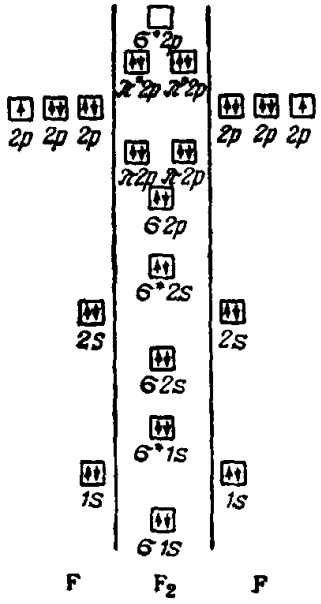


Рис. VI-7. Схема атомных и молекулярной орбит фтора.

В результате линейной комбинации атомных орбит возникают молекулярные энергетические уровни более низкие («с в я з ы в а ю щ и е орбиты») и более высокие (р а з р ы х л я ю щ и е орбиты»), чем у исходных атомных орбит. Обозначения тех и других (σ, π, δ, φ) часто сопровождают указанием атомных орбит, из которых они образованы, а разрыхляющие орбиты отмечают звездочками. Сами электроны называют соответственно связывающими или разрыхляющими.

В простейшем случае двух атомов водорода из их $1s$-орбит могут возникнуть молекулярные орбиты $\sigma 1s$ (связывающая) и $\sigma^* 1s$ (разрыхляющая). Так как энергетический уровень связывающей орбиты лежит ниже исходных атомных уровней, она и заполняется обоими $1s$-электронами, которые становятся связывающими, обеспечивая тем самым устойчивость молекулы H_2.

На рис. VI-7 в качестве примера показана схема орбит отдельных атомов и молекулы фтора. Как видно из нее, на уровнях $1s$ и $2s$ заполнены и связывающие, и разрыхляющие молекулярные орбиты, что в сумме не дает химической связи. На уровне $2p$ заполнены три связывающие и две разрыхляющие орбиты. В сумме это приблизительно соответствует одной связывающей орбите, которая только и рассматривается в обычном методе валентных связей. Реакция образования молекулы F_2 в системе обозначений метода МО — ЛКАО может быть записана следующим уравнением:

$$2F\,[1s^2 2s^2 2p^5] = F_2\,[(\sigma 1s)^2\,(\sigma^* 1s)^2\,(\sigma 2s)^2\,(\sigma^* 2s)^2\,(\sigma 2p)^2\,(\pi 2p)^4\,(\pi^* 2p)^4]$$

Строго говоря, в формировании молекулярных орбит образованной одинаковыми атомами (г о м о я д е р н о й) двухатомной молекулы должны участвовать все электроны, как это и показано выше. Однако при пользовании методом МО — ЛКАО обычно ограничиваются учетом только внешних (валентных) электронных слоев. Считаясь с этим и применяя другой способ обозначения молекулярных орбит, образование молекулы F_2 может быть записано так:

$$2F\,[1s^2 2s^2 2p^5] = F_2\,[KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma^*)^2\,(x\sigma)^2\,(w\pi)^4\,(v\pi^*)^4]$$

Здесь буквами KK показано, что $1s^2$ слои обоих атомов в формировании молекулярных орбит не участвуют.

В случае молекул, образованных разными химическими элементами (г е т е р о я д е р н ы х), конструирование системы молекулярных орбит требует детализирован-

иого учета особенностей исходиых атомиых орбит. Дело в том, что их лииейные комбинацни считаются возможиыми лишь при достаточной энергетической близости и определенном пространственном соответствии. Напрнмер, прн образовании молекулы HF нз атомов H и F электрон водорода взаимодействует с $2p$-электроиом фтора:

$$H\,[1s] + F\,[K2s^2 2p^5] = HF\,[K2s^2\sigma^2 2p^4]$$

Остальные электроны внешнего слоя образовавшейся молекулы HF являются «несвязывающими».

Метод молекулярных орбит не противоречит рассматривавшемуся выше методу валентных связей, а скорее дополняет его. Для трактовки одних свойств молекул (например, пространственного строения) пригоднее метод валентных связей, других (например, электронных спектров) — метод молекулярных орбит. Последний менее нагляден, но легче поддается математической обработке, а потому более удобен для попыток теоретического расчета некоторых свойств, характерных для молекул в целом (например, энергий возбуждения). Вместе с тем «один из главных недостатков орбитальной модели состоит в том, что она не в состоянии правильно — в количественном отношении — предсказать прочность химической связи» (Уол). Метод молекулярных орбит более гибок в смысле возможности введения тех или иных специальных допущений (например, трехцентровых орбит), предназначенных для истолкования частных особенностей некоторых молекулярных структур. Однако общей теоретической основой химической практики был и остается метод валентных связей, наглядным выражением которого являются структурные формулы веществ. Только с их помощью удавалось и удается успешно решать задачи целенаправленного химического синтеза.

§ 4. Электронные аналоги. Необходимым предварительным условием для возможности рационального рассмотрения фактического материала общей химии на основе периодического закона является правильное выделение аналогичных элементов. Выделение это нельзя произвести, руководствуясь простой близостью тех или иных отдельных свойств, так как признаком аналогичности элементов должно служить не только формальное сходство между ними, но и их закономерное различие, отражающее развитие атомных структур в рассматриваемом ряду. Именно эти структуры, как определяющий фактор всего химического поведения элементов, и должны лечь в основу правильного выделения аналогов.

Если бы нейтральные атомы и элементарные ионы (т. е. ионизированные атомы) представляли собой бесструктурные шары, свойства их определялись бы величинами только зарядов и радиусов. Однако в действительности громадное значение имеет структура электронных оболочек. Как правило, решающую роль для определения важнейших химических свойств играет при этом самая внешняя оболочка. Уже гораздо менее резко выражена зависимость свойств атомов и ионов от второго снаружи слоя (причем влияние его структуры сказывается тем слабее, чем больше электронов в самом внешнем и меньше их в рассматриваемом втором). Значение структуры еще глубже лежащих электронных слоев обычно (кроме атомов лантанидов и актинидов) сводится почти к нулю. Поэтому при выделении аналогов можно в первом приближении считаться со структурой только внешней оболочки, учитывая особенности и второй лишь по мере надобности (главным образом в атомах переходных металлов).

Рассмотрим, руководствуясь этим, такие элементы, как Mg, Ca и Zn. При валентности, равной нулю (т. е. в виде нейтральных атомов), все они имеют во внешней оболочке по два электрона. Следовательно,

атомы Ca и Zn с равным правом (если не учитывать структуру второй оболочки) могут считаться аналогами атома Mg. Иначе обстоит дело для двухвалентиого состояиия, когда Mg и Ca содержат во внешней оболочке по 8 электроиов, а Zn — 18. Здесь уже аиалогом Mg является только Ca, но не Zn. То же самое имеет место и для таких элементов, как Na, K и Cu. Разница заключается лишь в том, что из-за наличия во внешней оболочке их нейтральных атомов только одного электрона влияние структуры второго слоя сказывается здесь так резко, как ни в одной другой группе периодической системы. Поэтому из всех атомных аналогов наименьшее сходство наблюдается именно у Na и Cu.

Последовательно проводя подобное сопоставление атомных структур элементов при характерных для них валентных состояниях, легко убедиться, что в группах периодической системы могут иметь место два различных случая аналогии. В одном из них рассматриваемые элементы имеют однотипные структуры внешних электронных оболочек при любой заданной валентности и могут быть поэтому названы *полными аналогами*. Сюда отиосятся все стоящие друг под другом элементы больших периодов, например V, Nb, Ta, с одной стороны (небольшое отличие нейтрального атома Nb от V и Ta не имеет принципиального значения), и As, Sb, Bi — с другой, как это видно из их электронных структур:

V	Nb	Ta	Валентность	As	Sb	Bi
—	—	—	−3	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 18, 8	2, 8, 18, 32, 18, 8
2, 8, 11, 2	2, 8, 18, 12, 1	2, 8, 18, 32, 11, 2	0	2, 8, 18, 5	2, 8, 18, 18, 5	2, 8, 18, 32, 18, 5
2, 8, 10	2, 8, 18, 10	2, 8, 18, 32, 10	+3	2, 8, 18, 2	2, 8, 18, 18, 2	2, 8, 18, 32, 18, 2
2, 8, 8	2, 8, 18, 8	2, 8, 18, 32, 8	+5	2, 8, 18	2, 8, 18, 18	2, 8, 18, 32, 18

В другом случае однотипность структуры внешних оболочек распространяется лишь на некоторые отдельные валентности, и поэтому относящиеся сюда элементы могут быть названы *неполными аналогами*. Таковы, например, по отношению к фосфору ванадий и мышьяк:

Валентность	V	P	As
−3	—	2, 8, 8	2, 8, 18, 8
−0	2, 8, 11, 2	2, 8, 5	2, 8, 18, 5
+3	2, 8, 10	2, 8, 2	2, 8, 18, 2
+5	2, 8, 8	2, 8	2, 8, 18

Как видно из приведенного сопоставления, мышьяк является структурным аиалогом фосфора при валентностях −3, 0 и +3, ио перестает быть им при валентности +5. С другой стороны, ванадий, не имеющий при низших валентностях структурного сходства с фосфором, становится при валентности +5 его непосредственным аналогом. Совершенно подобные же отношения характерны для элементов III, IV, VI и VII групп периодической системы. Тем самым теоретически обосновывается закономерность структуры ее обычной (короткой) формы.

Из изложенного следует, что для всех валентностей, кроме отвечающей номеру группы положительной (которая может быть названа *характеристичной* и является, как правило, максимально возможной), устанавливаются одни ряды аналогичных элементов (А), а для характеристичной валентности — существенно иные (Б):

Группы	I	II	III	IV	V	VI	VII
А	Li Na K Cu	Be Mg Ca Zn	B Al Sc Ga	C Si Ti Ge	N P V As	O S Cr Se	F Cl Mn Br
Б	Li Na K Cu	Be Mg Ca Zn	B Al Sc Ga	C Si Ti Ge	N P V As	(O) S Cr Se	(F) Cl Mn Br

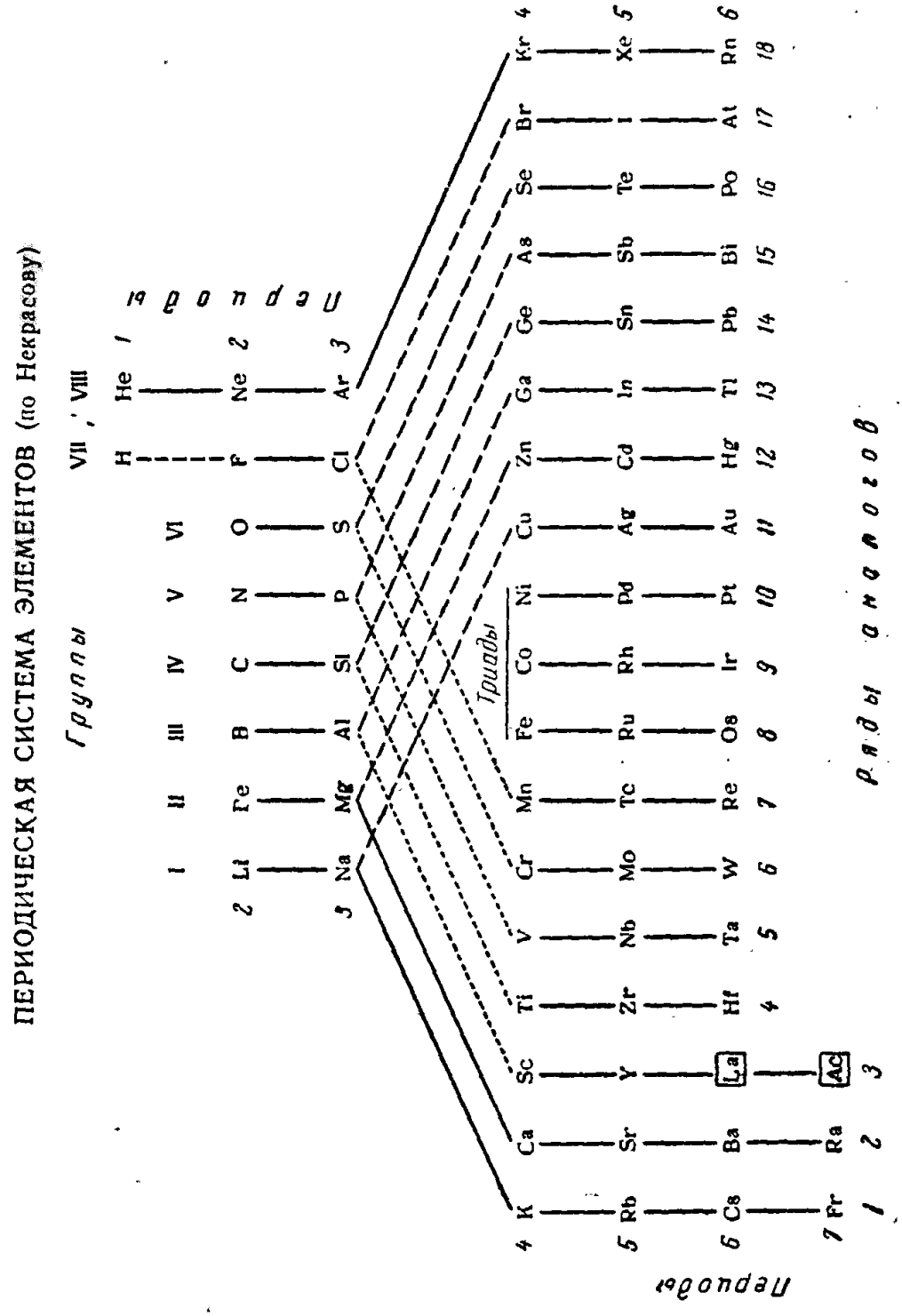
Оба распределения аналогов четко отображаются приводимой ниже модификацией периодической системы (стр. 236). Сплошными линиями на ней соединены полные аналоги, крупным пунктиром — элементы, аналогичные при всех валентностях, кроме характеристичной, а мелким пунктиром — элементы, являющиеся аналогами именно при характеристичной валентности (и только при ней). Значком |La| показаны лантан и лантаниды, значком |Ac| — актиний и актиниды.

Для удобства пользования системой полезно заметить, что номер каждого ряда аналогов (кроме 8, 9 и 10), непосредственно или за вычетом десяти, отвечает номеру группы. Например, в третьей группе *левую* подгруппу (включающую элементы начал периодов) и *правую* подгруппу (включающую элементы концов периодов) образуют соответственно 3 и 13 ряды, в четвертой — 4 и 14 и т. д. Так как приведенная модификация периодической системы учитывает электронную структуру элементов не только в виде нейтральных атомов, но и при всех характерных для них валентных состояниях, она является наиболее пригодной для систематики химического материала на ее основе.[1,2]

Дополнения

1) Некоторое дополнительное обсуждение требуется для определения места *водорода* в системе. При формальном подходе к структуре его атома водород был бы аналогом лития. Но характер внешней электронной оболочки определяет аналогию элементов не сам по себе, а лишь в свете общей закономерности развития структур. Согласно последней переход в периодах 2 → 1 сопровождается у аналогичных элементов уменьшением положительного заряда ядра и числа внешних электронов на восемь единиц (Ne → He). Поэтому в действительности нейтральный атом водорода является аналогом атома фтора. При отрицательной валентности водород так же относится к фтору, как He к Ne, Li^+ к Na^+ и т. д., а при положительной (будучи голым протоном) вообще не может иметь аналогов среди других элементов и

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ (по Некрасову)



стоит совершенно особняком. Следовательно, водород является неполным аналогом фтора. Близость его к семейству галоидов согласуется и со всей совокупностью физических свойств водорода.

2) Помимо рассмотренной выше формальной аналогии водорода со щелочными металлами по строению внешней электронной оболочки, помещение его в первую группу часто мотивируется тем, что при химических взаимодействиях водород обычно «ведет себя, как металл». При этом большей частью упускается из виду, что подобное поведение водорода характерно для него лишь при реакциях, осуществляющихся в водных растворах. Хотя именно с такого рода реакциями водорода чаще всего приходится встречаться на практике, однако при характеристике его как элемента им нельзя отводить определяющей роли, так как химическая функция атома резко искажена здесь особыми свойствами положительного иона (голого протона).

Степень металличности элемента оценивается по легкости отщепления электрона его атомом. Сопоставим с этой точки зрения натрий, водород и хлор:

$$Na + 118\ ккал \rightleftarrows Na^+ + e \qquad Cl + 300\ ккал \rightleftarrows Cl^+ + e$$

$$H + 315\ ккал \rightleftarrows H^+ + e$$

Как показывают эти данные, энергия ионизации водорода не только резко превосходит энергию ионизации натрия, но и несколько превышает энергию ионизации хлора. Таким образом, ни о какой характерности металлической функции для свободного атома водорода не может быть и речи.

В присутствии воды появляется дополнительный эффект — гидратация ионов. Из интересующих нас здесь величин одна — энергия гидратации иона Cl^+ — неизвестна, но для данного ориентировочного расчета можно принять ее равной энергии гидратации иона Na^+. Тогда имеем:

$$Na^+ + aq \rightleftarrows Na^\circ + 101\ ккал \qquad Cl^+ + aq \rightleftarrows Cl^\circ + 101\ ккал$$

$$H^+ + aq \rightleftarrows H^\circ + 265\ ккал$$

Складывая почленно все три уравнения с предыдущими, получаем результаты, суммарно характеризующие поведение атомов в водной среде:

$$Na + aq + 17\ ккал \rightleftarrows Na^\circ + e \qquad Cl + aq + 199\ ккал \rightleftarrows Cl^\circ + e$$

$$H + aq + 50\ ккал \rightleftarrows H^\circ + e$$

Как видно из этих результатов, в водной среде водород стоит гораздо ближе к Na, чем к Cl, т. е. при этих условиях действительно приобретает сходство с металлами. Однако сходство это присуще не самому атому, как таковому, а потому и не может служить основанием для определения положения водорода в периодической системе. Структурная однотипность его атома с атомами элементов первой группы имеет такой же формальный характер, как однотипность атома гелия с атомами элементов второй группы.

Седьмая группа периодической системы

	1		
	H		
	1,0079		1
	9		
	F		7
	18,99840		2
	17		
	Cl		7
			8
	35,453		2
25			
2	**Mn**		
13			
8	54,9380		
2			
	35		
	Br		7
			18
			8
	79,904		2
43			
2	**Tc**		
13			
18	98,9062		
8			
2			
	53		7
	I		18
			18
			8
	126,9045		2
75			
2	**Re**		
13			
32			
18			
8	186,2		
2			
	85		7
			18
	At		32
			18
			8
	[210]		2

Из членов данной группы водород был рассмотрен ранее. Непосредственно следующие за ним элементы — F, Cl, Br и I — носят общее название галоидов (или галогенов). К ним же следует отнести и элемент № 85 — астат (At). Другую часть группы составляют элементы подгруппы марганца (Mn, Tc, Re).

Как видно из приводимых электронных структур, атомы галоидов имеют 7 электронов во внешнем слое. Основываясь на этом, можно наметить некоторые черты их химической характеристики: так как до устойчивой конфигурации внешнего слоя не хватает лишь по одному электрону, наиболее типичными для галоидов должны быть соединения, в которых эти элементы играют роль одновалентных металлоидов. С другой стороны, их максимальную положительную валентность можно ожидать равной семи.

Иначе обстоит дело в подгруппе марганца. Здесь незаконченными являются уже два внешних слоя. Так как в наиболее удаленном от ядра слое находится только 2 электрона, тенденции к дальнейшему присоединению электронов не будет. Наоборот, при их отдаче в образовании валентных связей могут принять участие и 5 электронов следующего слоя. Поэтому максимальную положительную валентность элементов подгруппы марганца также можно ожидать равной семи. Таким образом, по своим основным тенденциям элементы обеих подгрупп сильно отличаются друг от друга: тогда как галоиды должны в первую очередь характеризоваться резко выраженной металлоидностью, марганец и его аналоги будут вести себя как металлы.

§ 1. Фтор. На земной поверхности фтор встречается исключительно в составе солей. Общее его содержание в земной коре равняется

0,02%.* Основная масса фтора распылена по различным горным породам. Из отдельных форм его природных скоплений наиболее важен минерал флюорит — CaF_2.[1,2]

Элементарный фтор получают путем электролиза фтористых соединений, причем он выделяется на аноде по схеме:

$$2F^- \longrightarrow 2e + 2F \longrightarrow 2e + F_2\uparrow$$

Электролитом обычно служит смесь состава $KF \cdot 2HF$ (часто с добавкой LiF). Процесс проводят при температурах около 100 °С в стальных электролизерах со стальными катодами и угольными анодами.[3]

Свободный фтор состоит из двухатомных молекул и представляет собой почти бесцветный (в толстых слоях зеленовато-желтый) газ с резким запахом. Он сгущается в светло-желтую жидкость при —188 °С и затвердевает при —220 °С.[4]

С химической стороны фтор может быть охарактеризован как одновалентный металлоид и притом самый активный из всех металлондов. Обусловлено это рядом причин, в том числе легкостью распада молекулы F_2 на отдельные атомы — необходимая для этого энергия составляет лишь 38 *ккал/моль* (против 118 *ккал/моль* для O_2 и 58 *ккал/моль* для Cl_2). Атомы фтора обладают значительным сродством к электрону и сравнительно малыми размерами. Поэтому их валентные связи с атомами других элементов оказываются прочнее аналогичных связей прочих металлоидов (например, энергия связи H—F составляет 135 *ккал/моль* против 110 *ккал/моль* для связи H—O и 103 *ккал/моль* для связи H—Cl).[5,6]

Подавляющее большинство металлов соединяется с фтором уже при обычных условиях. Однако взаимодействие часто ограничивается образованием плотной поверхностной пленки фтористого соединения, которая предохраняет металл от дальнейшего разъедания. Так ведут себя, например, Cu, Ni и Mg, которые поэтому оказываются практически устойчивыми по отношению к фтору (в отсутствие воды).

Так как фтористые производные металлоидных элементов обычно легколетучи, образование их не предохраняет поверхность металлоида от дальнейшего действия фтора. Поэтому взаимодействие его с металлоидами часто протекает значительно энергичнее, чем со многими металлами. Например, кремний, фосфор и сера воспламеняются в газообразном фторе. Аналогично ведет себя аморфный углерод (древесиый уголь), тогда как графит реагирует лишь при температуре красного каления. С азотом и кислородом фтор непосредственно не соединяется.

От водородных соединений других элементов фтор отнимает водород. Большинство окислов разлагается им с вытеснением кислорода. В частности, вода взаимодействует по схеме

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2HF + O$$

причем вытесняемые атомы кислорода соединяются не только друг с другом, но частично также с молекулами воды и фтора. Поэтому, помимо газообразного кислорода, при этой реакции всегда образуются перекись водорода и *окись фтора* (F_2O). Последняя представляет собой бледно-желтый газ, похожий по запаху на озон.[7—11]

Практическое использование свободного фтора развилось сравнительно недавно. Потребляется он главным образом для фторирования

* Приводимые данные о распространенности элементов всюду выражены в атомных процентах (ср. 11 § 3).

органических соединений (т. е. замены в них водорода на фтор). Процесс этот приобрел большое значение, так как многие фторорганические производные обладают весьма ценными свойствами. Необходим фтор и для получения соединений инертных газов.[12]

В отличие от свободного фтора фтористый водород (HF) и многие его производные используются уже с давних пор.

Непосредственное соединение фтора с водородом сопровождается значительным выделением тепла:

$$H_2 + F_2 = 2HF + 130 \text{ ккал}$$

Реакция протекает обычно со взрывом, который происходит даже при сильном охлаждении газов и в темноте. Практического значения для получения HF этот прямой синтез не имеет, но, в принципе, он может быть использован для создания реактивной тяги.

Промышленное получение фтористого водорода основано на взаимодействии CaF_2 с концентрированиой H_2SO_4 по реакции:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF\uparrow$$

Процесс проводят в стальных печах при 120—300 °С. Части установки, служащие для поглощения HF, делаются из свинца.[13]

Фтористый водород (гидрофторид) представляет собой бесцветную, подвижную и легколетучую жидкость (т. кип. +19,5 °С), смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Он обладает резким запахом, дымит на воздухе (вследствие образования с парами воды мелких капелек раствора) и сильно разъедает стенки дыхательных путей. Многие неорганические соединения хорошо растворимы в жидком HF, причем растворы являются, как правило, проводниками электрического тока.[14–21]

Химическая активность HF существенно зависит от отсутствия или наличия воды. Сухой фтористый водород не действует на большинство металлов. Не реагирует он и с окислами металлов. Однако если реакция с окислом начнется хотя бы в ничтожной степени, то дальше она некоторое время идет с самоускорением, так как в результате взаимодействия по схеме

$$MO + 2HF = MF_2 + H_2O$$

количество воды увеличивается.[22]

Подобным же образом действует фтористый водород и на окислы некоторых металлоидов. Практически важно его взаимодействие с двуокисью кремния — SiO_2 (песок, кварц), которая входит в состав стекла. Реакция идет по схеме

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

Поэтому фтористый водород нельзя получать и сохранять в стеклянных сосудах.

На взаимодействии HF и SiO_2 основано применение фтористого водорода для травления стекла. При этом вследствие удаления частичек SiO_2 его поверхность становится матовой, что и используют для нанесения на стекло различных меток, надписей и т. п.[23]

В водном растворе HF ведет себя как одноосновная кислота средней силы. Продажный раствор этой *фтористоводородной* (иначе, плавиковой) кислоты содержит обычно 40% HF.[24–27]

Фтористоводородная кислота (ацидофторид) более или менее энергично реагирует с большинством металлов. Однако во многих случаях реакция протекает лишь на поверхности, после чего металл оказы-

вается защищенным от дальнейшего действия кислоты слоем образовавшейся труднорастворимой соли. Так ведет себя, в частности, свинец, что и позволяет пользоваться им для изготовления частей аппаратуры, устойчивой к действию HF.

Соли фтористоводородной кислоты носят название фтористых или фторидов. Большинство их малорастворимо в воде — из производных наиболее обычных металлов хорошо растворяются лишь фториды Na, K, Ag, Al, Sn и Hg. Все соли плавиковой кислоты ядовиты. Сама она при попадании на кожу вызывает образование болезненных и трудно заживающих ожогов (особенно под ногтями). Поэтому работать с плавиковой кислотой следует в резиновых перчатках.[28, 29]

Практическое применение HF довольно разнообразно. Безводный фтористый водород используется главным образом при органических синтезах, а плавиковая кислота — для получения фторидов, травления стекла, удаления песка с металлического лития, при анализах минералов и т. д. Широкое применение находят также некоторые фториды, которые будут рассмотрены при соответствующих элементах.

Дополнения

1) Фтор является «чистым элементом» — состоит только из атомов ^{19}F. Впервые он был обнаружен в плавиковой кислоте (1810 г.). Попытки выделить этот элемент долгое время оставались безуспешными, и свободный фтор удалось получить лишь в 1886 г. По химии фтора имеется монография.*

2) Основная масса фтора земной поверхности обязана своим происхождением горячим недрам Земли (откуда этот элемент выделялся вместе с парами воды в виде HF). Среднее содержание фтора в почвах составляет 0,02%, в водах рек — 0,00002% и в океане — 0,0001%. Человеческий организм содержит фтористые соединения главным образом в зубах и костях. В вещество зубов входит около 0,01% фтора, причем бо́льшая часть этого количества падает на эмаль [состав которой близок к формуле $Ca_5F(PO_4)_3$]. В отдельных костях содержание фтора сильно колеблется. Для растительных организмов накопление фтора не характерно. Из культурных растений относительно богаты им лук и чечевица. Обычное поступление фтора в организм с пищей составляет около 1 *мг* за сутки.

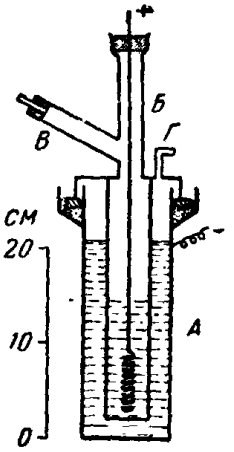


Рис. VII-1. Электролизер для получения фтора.

Установлено, что содержание фтора в питьевой воде сильно влияет на состояние зубов людей (и животных). Наилучшим является наличие около 1 *мг* фтора в литре. Содержание ниже 0,5 *мг/л* способствует развитию кариеса, а выше 1,2 *мг/л* — крапчатости эмали. В обоих случаях зубы подвергаются более или менее быстрому разрушению.

3) Удобная лабораторная установка для получения фтора показана на рис. VII-1. Электролизу подвергают легкоплавкую смесь состава $KF \cdot 3HF$, помещенную в служащий катодом внешний медный сосуд *А*. Анод из толстой никелевой проволоки помещается в медном цилиндре *Б*, нижняя боковая часть которого имеет отверстия. Выделяющийся фтор отводится по трубке *В* (а водород — через отвод *Г*). Все места соединения отдельных частей прибора делают на пробках из CaF_2 и замазке из PbO и глицерина.

4) Критическая температура фтора равна —129 °С, критическое давление 55 *атм*. При температуре кипения жидкий фтор имеет плотность 1,5 *г/см*^{3}, а теплота его испарения составляет 1,6 *ккал/моль*. Жидкий фтор, как и его смесь с жидким кислородом

* Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М., Госхимиздат, 1956, 718 с.

(«флокс»), может служить энергичным окислителем реактивных топлив. С SiO_2 или стеклом фтор не реагирует. При охлаждении ниже —252 °С его желтоватые кристаллы обесцвечиваются.

5) Ионизационный потенциал молекулы F_2 равен 15,8 *в*. Связь F—F характеризуется ядерным расстоянием 1,42 Å и силовой константой 4,5. Для термической диссоциации фтора расчетным путем были получены следующие данные:

Температура, °С	300	500	700	900	1100	1300	1500	1700
Степень диссоциации, %	0,0005	0,3	4,2	22	60	88	97	99

6) Атом фтора имеет в основном состоянии структуру внешнего электронного слоя $2s^22p^5$ и одновалентен. Связанное с переводом одного $2p$-электрона на уровень $3s$ возбуждение трехвалентного состояния требует затраты 293 *ккал/г-атом* и практически не реализуется. Последовательные энергии ионизации фтора имеют следующие значения (*эв*):

I	II	III	IV	V	VI	VII
17,42	34,98	62,65	87,14	114,21	157,12	185,14

Сродство нейтрального атома фтора к электрону оценивается в 81 *ккал/г-атом*. Ион F^- характеризуется эффективным радиусом 1,33 Å и энергией гидратации 116 *ккал/г-ион*. Для ковалентного радиуса фтора обычно принимается значение 0,71 Å (т. е. половина межъядерного расстояния в молекуле F_2).

7) Окись фтора (иначе — фтористый кислород — OF_2) может быть получена пропусканием фтора в 0,5 н. раствор NaOH. Реакция идет по уравнению: $2F_2 + 2NaOH = 2NaF + H_2O + F_2O\uparrow$. Молекула F_2O имеет структуру равнобедренного треугольника [$d(FO) = 1{,}41$ Å, $\angle FOF = 103°$] и небольшой дипольный момент ($\mu = 0{,}30$). Для средней энергии связи O—F дается значение 46 *ккал/моль*, а для ее силовой константы — $k = 4{,}0$.

При охлаждении до —145 °С окись фтора сгущается в желтую жидкость (плотность 1,5 *г/см*^{3}), затвердевающую при —224 °С. Критическая температура F_2O равна —58 °С, критическое давление 49 *атм*. Жидкая окись фтора смешивается в любых соотношениях с жидкими O_2, F_2, O_3 и способна растворять большие количества воздуха. Несмотря на эндотермичность F_2O (теплота образования —6 *ккал/моль*), она все же сравнительно устойчива, например еще не разлагается при нагревании до 200 °С (энергия активации термического разложения равна 41 *ккал/моль*). Почти не разлагается окись фтора и холодной водой, в которой она малорастворима (7 : 100 по объему при 0 °С). Напротив, в щелочной среде (или под действием восстановителей) разложение F_2O идет довольно быстро. Смесь ее с водяным паром при нагревании взрывается (реакция идет по уравнению: $OF_2 + H_2O = 2HF + O_2 + 78$ *ккал*). Окись фтора является сильным окислителем и очень ядовита.

8) Формально отвечающая F_2O, как ангидриду, фторноватистая кислота (HOF) частично образуется при взаимодействии медленного тока фтора под уменьшенным давлением с охлаждаемой водой. Выделенная лишь в очень малых количествах (порядка *мг*), она представляет собой бесцветное вещество (т. пл. —117 °С) с высоким давлением пара (5 *мм рт. ст.* уже при —64 °С), в обычных условиях довольно быстро разлагающееся на HF и O_2. Молекула HOF характеризуется следующими параметрами: $d(OH) = 0{,}96$, $d(OF) = 1{,}44$ Å, $\angle HOF = 97°$. Фторноватистая кислота является, по-видимому, сильной, но водой она быстро гидролизуется, в основном по уравнению: $HOF + HOH = HF + H_2O_2$. Соли ее не получены, но известны вещества, которые можно рассматривать как продукты замещения ее водорода на радикалы металлоидного характера, т. е. как гипофториты этих радикалов.

9) Подобно самому фтору, его окись является одним из возможных эффективных окислителей реактивных топлив (II § 3 доп. 9). Например, при использовании углеводородов C_nH_{2n} в качестве горючего и жидких F_2 и F_2O в качестве окислителя относительные ($O_2 = 1$) расчетные значения удельного импульса и скорости ракеты составляют 1,05 и 1,2 для F_2, или 1,16 и 1,4 для F_2O.

10) При действии тихого электрического разряда на охлаждаемую жидким воздухом смесь газообразных фтора и кислорода образуются оранжево-красные кристаллы состава F_2O_2 (т. пл. —163 °С). Окисел этот (дифтордиоксид) устойчив лишь ниже —80 °С, а при дальнейшем нагревании начинает распадаться на элементы. Изучавшееся при очень низких температурах взаимодействие его с различными другими веществами протекает, как правило, чрезвычайно бурно (нередко — со взрывом).

Молекула F_2O_2 полярна ($\mu = 1{,}44$) и по строению подобна молекуле перекиси водорода (рис. IV-27). Она характеризуется параметрами $d(FO) = 1{,}58$ Å, $d(OO) = 1{,}22$ Å, $\angle OOF = 110°$ при угле около 88° между связями F—O. Так как $d(OO)$ в молекуле O_2 равно 1,21 Å, можно думать, что присоединение к ней двух атомов фтора существенно не искажает ее внутреннюю структуру (т. е. что дифтордиоксиду отвечает формула F—O≡O—F с четырехвалентными атомами кислорода). Энергии связей OO и OF оцениваются соответственно в 135 и 18 *ккал/моль*.

11) Гомологами F_2O и F_2O_2 являются окислы фтора общей формулы F_2O_n, где $n = 3, 4, 5, 6$. Они были получены действием тихого электрического разряда на смеси фтора с кислородом при температурах порядка —200 °С и под сильно уменьшенным давлением (например, синтез F_2O_6 велся при —210 °С и давлении около 1 *мм рт. ст.*). Все эти полипероксиды фтора представляют собой жидкие или твердые коричнево-красные вещества, устойчивые лишь при очень низких температурах (например, F_2O_6 — ниже —200 °С) и являющиеся чрезвычайно сильными окислителями. Интересно, что F_2O_3 нерастворим в жидком O_2 или F_2 (отличие от F_2O_2). Для силовых констант связей в F_2O_4 (т. пл. — 191 °С) даются значения $k(OO) = 10{,}8$ и $k(OF) = 1{,}6$. Следует отметить, что рассматриваемые вещества изучены еще плохо и индивидуальное существование некоторых из них (в частности, F_2O_3) сомнительно. По фторидам кислорода имеется обзорная статья.*

12) Наиболее интересными с общехимической точки зрения производными фтора являются *фториды инертных газов* (II § 2). Лучше других изученные соединения *ксенона* могут быть получены из элементов при нагревании, под действием электрического разряда или ультрафиолетовых лучей. Фториды ксенона — XeF_2, XeF_4 и XeF_6 — представляют собой бесцветные, легко возгоняющиеся кристаллические вещества.

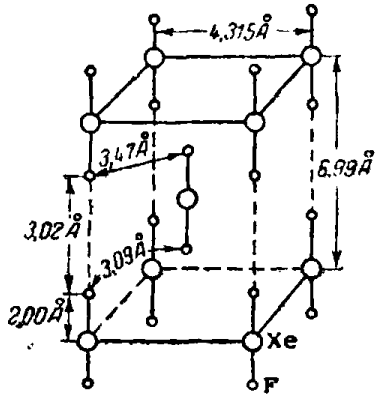


Рис. VII-2. Кристаллическая структура XeF_2.

Интересно, что средняя энергия связи Xe—F в них практически одинакова (31,8 ÷ 30,6 *ккал/моль*). Они хорошо (XeF_2, XeF_6) или умеренно (XeF_4) растворимы в жидком фтористом водороде, а по донорной способности располагаются в ряд: $XeF_4 \ll XeF_2 < XeF_6$. Водой фториды ксенона разлагаются. В процессе гидролиза обычно возникает желтая окраска, которая затем исчезает.

Ксенондифторид медленно образуется под действием дневного света на смесь Xe и F_2 уже при обычных условиях (теплота образования 42 *ккал/моль*). Он обладает характерным тошнотворным запахом. Его давление пара составляет около 3 *мм рт. ст.* при обычных условиях и 760 *мм рт. ст.* при 155 °С. Теплота возгонки (сопровождающейся реакцией по схеме $2XeF_2 = Xe + XeF_4$) равна 12,3 *ккал/моль*. Строение кристалла XeF_2 (т. пл. 129 °С) показано на рис. VII-2. Молекула XeF_2 линейна, ее ионизационный потенциал равен 11,5 *в*, а связи Xe—F в ней характеризуются длиной 1,98 Å и силовой константой $k = 2{,}85$. По-видимому, они имеют сильно выраженный полярный характер [по приближенной оценке $p(XeF) = 0{,}5$]. Для возможности образования этих связей необходимо возбуждение атома ксенона от его нормального нульвалентного состояния, ($5s^25p^6$) до одного из ближайших двухвалентных, что требует значительной затраты энергии (192 *ккал/г-атом* при возбуждении до $5s^25p^56s_1$

* Никитин И. В., Росоловский В. Я., Успехи химии, 1971, № 11, 1913.

221 *ккал/г-атом* — до $5s^25p^56p$ или 228 *ккал/г-атом* — до $5s^25p^55d$). Растворимость XeF_2 в воде составляет около 0,15 *моль/л* при 0 °С. Раствор является сильнейшим окислителем — потенциал системы XeF_2—Xe в кислой среде равен 2,2 *в*. Саморазложение раствора по схеме $2XeF_2 + 2H_2O = 4HF + 2Xe + O_2$ в кислой среде идет медленно, а в щелочной очень быстро.

Ксенонтетрафторид образуется из элементов с довольно значительным выделением тепла (60 *ккал/моль*) и является наиболее устойчивым из всех фторидов ксенона. Молекула его имеет структуру квадрата с атомом Xe в центре, а связь Xe—F характеризуется длиной 1,95 Å (в кристалле) или 1,85 Å (в газе) и полярностью $p(XeF) = 0{,}4$ (по приближенной оценке). Давление пара составляет около 3 *мм рт. ст.* при обычных условиях и 760 *мм рт. ст.* при 146 °С, а теплота возгонки равна 15,3 *ккал/моль*. Ксенонтетрафторид образует с XeF_2 кристаллический аддукт $XeF_2 \cdot XeF_4$, но не взаимодействует с KF или BF_3. Ртуть он фторирует ($XeF_4 + 2Hg = 2HgF_2 + Xe$), а раствор его в HF подобным же образом фторирует платину ($XeF_4 + Pt = PtF_4 + Xe$). Иодистый калий (в растворе) количественно реагирует по уравнению $4KI + XeF_4 = 4KF + 2I_2 + Xe$, что находит аналитическое использование. Под действием воды XeF_4 разлагается по схеме $3Xe^{IV} = Xe^0 + 2Xe^{VI}$ (в кислой среде) или $2Xe^{IV} = Xe^0 + Xe^{VIII}$ (в щелочной среде).

Был описан также оксофторид $XeOF_2$, образующийся (в качестве незначительной примеси) при нагревании сильно разбавленной кислородом или воздухом смеси Xe с F_2. Для него даются следующие константы: точка плавления 90 °С и точка кипения — около 115 °С. Предполагается, что тот же состав имеет сконденсированный при —80 °С ярко-желтый продукт гидролиза XeF_4 водяным паром. Сообщалось, что это же вещество образовывалось, по-видимому, в результате взаимодействия Xe с большим избытком F_2O_2 при —118 °С. Однако существование $OXeF_2$ пока нельзя считать окончательно установленным.

Бесцветный ксеногексафторид известен в трех различных кристаллических модификациях. Он плавится при 49 °С в желтую жидкость с низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 4{,}1$ при 55 °С), по-видимому, содержащую тетрамерные ассоциаты. При затвердевании XeF_6 вновь обесцвечивается. Давление его пара (имеющего бледно-желтую окраску) составляет 30 *мм рт. ст.* при 25 °С и 760 *мм рт. ст.* при 76 °С. Ксенонгексафторид чрезвычайно химически активен и способен разлагаться со взрывом. Строение его молекулы пока точно не установлено, но известно, что она не обладает обычной для соединений типа EF_6 симметрией правильного октаэдра. Среднее расстояние $d(XeF) = 1{,}90$ Å.

Растворение XeF_6 в жидком фтористом водороде сопровождается частичной электролитической диссоциацией по схеме: $XeF_6 + HF \rightleftarrows XeF_5^+ + HF_2^-$. Насыщенный при обычных условиях раствор имеет состав, приблизительно отвечающий формуле $XeF_6 \cdot 6HF$. В отличие от тетрафторида XeF_6 образует твердые продукты присоединения и с BF_3, и с фторидами щелочных металлов. Бесцветный Na_2XeF_8 разлагается ниже 100 °С, но Cs_2XeF_8 — лишь выше 400 °С. Гораздо менее устойчивы соли типа $MXeF_7$. Так, желтый $CsXeF_7$ переходит в кремовый Cs_2XeF_8 уже при 50 °С. Все эти соли чрезвычайно химически активны и бурно реагируют с водой (причем Xe сохраняется в растворе, по-видимому, как XeO_3).

Под действием влажного воздуха ксенонгексафторид частично гидролизуется с образованием оксофторида $OXeF_4$. Последний представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —46, т. кип. 102 °С), менее реакционноспособную, чем XeF_6. Она смешивается с жидким фтористым водородом, а с фторидами тяжелых щелочных металлов образует следующие соединения: $3KF \cdot XeOF_4$, $3RbF \cdot 2XeOF_4$, $CsF \cdot XeOF_4$. Молекула $OXeF_4$ имеет $\mu = 0{,}65$ и структуру квадратной пирамиды с атомом Xe около середины основания из четырех атомов фтора [$d(XeO) = 1{,}70$, $d(XeF) = 1{,}90$ Å, $\angle OXeF = 92°$]. Для силовых констант связей приводятся значения $\kappa(XeF) = 3{,}2$ и $\kappa(XeO) = 7{,}1$.

Дальнейший медленный гидролиз $XeOF_4$ (или гидролиз XeF_4 в кислой среде с диспропорционированием по схеме $3Xe^{+4} \rightarrow Xe^0 + 2Xe^{+6}$) ведет к образованию ксеноитри-

оксида, который может быть выделен в виде крайне взрывчатых бесцветных кристаллов, расплывающихся на воздухе. Теплота образования XeO_3 из элементов равна —96 *ккал/моль*. В сухом состоянии это сильно эндотермичное соединение способно распадаться со взрывом, но при медленном нагревании выше 40 °С разложение на Xe и O_2 идет спокойно (заканчиваясь при 140 °С). Молекула XeO_3 имеет форму тригональной пирамиды с атомом Xe в вершине [d(XeO) = 1,76 Å, ∠ OXeO = 103°]. Для средней энергии связи XeO дается значение 28 *ккал/моль*.

Взаимодействием XeO_3 с $XeOF_4$ был получен XeO_2F_2. Этот оксофторид представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 31 °С). Во влажном воздухе он гидролизуется до XeO_3, а в сухом медленно разлагается на XeF_2 и O_2. От XeO_3 производятся молекулярные соединения типа $MF \cdot XeO_3$ (где M—Cs, Rb, K), а также $CsCl \cdot XeO_3$ и $CsBr \cdot XeO_3$. Строение их молекул отвечает, по-видимому, формуле $M[XeO_3Г]$. Фториды термически устойчивы до 200 °С.

Ксеноитриоксид хорошо растворим в воде, но лишь слабо взаимодействует с ней: равновесие по схеме $H_2O + XeO_3 \rightleftarrows H_2XeO_4 \rightleftarrows H^+ + HXeO_4^-$ сильно смещено влево. При pH > 10,5 оно смещается вправо с образованием солей типа $MHXeO_4$ или MH_3XeO_6 (где M — Na ÷ Cs). Отвечающая этим ксенатам кислота была получена при 0 °С взаимодействием ксеноитетрафторида с разбавленным раствором гидроокиси кальция по суммарному уравнению: $3XeF_4 + 6Ca(OH)_2 = 6CaF_2 \downarrow + Xe + 2H_6XeO_6$. При низких температурах (порядка —25 °С) она может сохраняться длительное время. Ее бариевая соль — Ba_3XeO_6 — малорастворима в воде (0,25 *г/л* при 25 °С) и испытывает термический распад лишь при 125 °С. В сильнощелочной среде шестивалентный ксенон неустойчив (диспропорционирует по схеме $4Xe^{+6} = Xe^0 + 3Xe^{+8}$). Напротив, кислые водные растворы XeO_3 вполне устойчивы. Для окислительных потенциалов системы Xe^{+6}—Xe^0 даются значения +2,1 *в* (в кислой среде) и +1,2 *в* (в щелочной среде).

При действии озона на раствор XeO_3 в 1 *М* NaOH образуется Na_4XeO_6. Анион этого перксената имеет структуру слегка искаженного октаэдра со средним расстоянием d(XeO) = 1,85 Å. Тетранатрийперксенат может быть выделен в виде бесцветного кристаллогидрата с 6 или 8 H_2O, который обезвоживается около 100 °С, а бурно разлагается лишь при 360 °С. Соль эта малорастворима в воде (растворимость около 0,025 *М*), но сильно гидролизуется, давая щелочную реакцию. Последнее обусловлено относительной слабостью ксеноновой кислоты, которой отвечают следующие значения последовательных констант диссоциации: $K_1 = 10^{-2}$, $K_2 = 10^{-6}$ и $K_3 = 3 \cdot 10^{-11}$. Содержащие Xe^{+6} водные растворы постепенно отщепляют кислород, переходя в растворы Xe^{+8}, причем скорость такого перехода возрастает с уменьшением pH среды (уже при pH = 7 он осуществляется почти мгновенно). Для окислительных потенциалов системы Xe^{+8}—Xe^{+6} даются значения +2,3 *в* (в кислой среде) и +0,9 *в* (в щелочной среде). Смешанным производным этих валентностей является полученное озонированием смеси растворов XeO_3 и KOH взрывчатое желтое молекулярное соединение состава $K_4XeO_6 \cdot 2XeO_3$.

Взаимодействием Na_4XeO_6 с безводной H_2SO_4 при низких температурах был получен желтый ксеноитетроксид (теплота образования из элементов —154 *ккал/моль*). Молекула XeO_4 имеет структуру тетраэдра с атомом ксенона в центре, а связь XeO характеризуется ядерным расстоянием d(XeO) = 1,74 Å и энергией 21 *ккал/моль*. Давление пара этого окисла составляет 3 *мм рт. ст.* при —35 °С. В твердом состоянии он уже ниже 0 °С медленно разлагается на Xe и O_2, а в газообразном при комнатной температуре — на XeO_3, Xe и O_2.

Сообщалось также об образовании при взаимодействии Na_4XeO_6 и XeF_6 очень летучего XeO_3F_2, но выделен он не был.

Имеются отдельные указания на возможность образования в тех или иных условиях нестойкого соединения ксенона с хлором — $XeCl_2$ или $XeCl_4$. Однако все такие указания даются лишь предположительно, и считать, что хлориды ксенона существуют, пока нельзя.

Взаимодействие с фтором *радона* идет легче, чем ксенона (но состав фторидов не устанавливался), а *криптона* — гораздо труднее. Известен только криптондиф-

фторид, который был впервые получен действием электроразряда на смесь элементов при —188 °С. Он представляет собой бесцветные кристаллы, давление пара над которыми равно 30 *мм рт. ст.* при 0 °С, а теплота возгонки составляет 8,8 *ккал/моль*. Молекула KrF_2 линейна, а связь KrF характеризуется ядерным расстоянием $d = 1{,}88$ Å, энергией 12 *ккал/моль* и силовой константой $\kappa = 2{,}5$. При низких температурах KrF_2 может сохраняться неделями, а при 20 °С за час разлагается около 10% исходного количества. Его насыщенный раствор в жидком фтористом водороде по составу приблизительно отвечает формуле $KrF_2 \cdot 3HF$. Получить какие-либо производные аргона (и еще более легких инертных газов) пока не удалось.

Как видно из изложенного выше, сведения о впервые полученных в 1962 г. соединениях инертных газов еще довольно отрывочны (и отчасти недостоверны). Однако сам факт существования этих соединений имеет большое принципиальное значение, так как наиболее наглядно и убедительно опровергает постулат незыблемости электронного октета (VI § 3 доп. 12). Тем самым ставится также вопрос о целесообразности отказа от уже не вполне отвечающего существу названия «инертные газы» (подходящей его заменой могло бы служить название аэрофилы). О широком практическом использовании соединений инертных газов говорить еще рано, но, например, устойчивый при обычных температурах XeF_4 мог бы служить удобной реакционной формой фтора (не загрязненного никакими другими химически активными элементами). Следует лишь иметь в виду возможную взрывоопасность этого соединения (из-за образования взрывчатого XeO_3 во влажном воздухе). По соединениям инертных газов имеются обзорные статьи. *

13) В качестве реактивного топлива смесь фтора с водородом способна создавать удельный импульс 410 *сек*. Бесцветное пламя, возникающее при взаимодействии этих газов, может иметь температуру до 4500 °С. В лабораторных условиях для получения чистого фтористого водорода применяются обычно небольшие установки, изготовленные целиком из платины (или меди). Исходным веществом служит тщательно высушенный бифторид калия ($KF \cdot HF$), при нагревании разлагающийся с отщеплением HF. Полученный продукт часто содержит примесь механически увлеченного бифторида. Для очистки его подвергают перегонке при 35—40 °С. Совершенно безводный или близкий к этому состоянию фтористый водород почти мгновенно обугливает фильтровальную бумагу. Этой пробой иногда пользуются для контроля степени его обезвоживания. Более точно такой контроль осуществляется определением электропроводности: у безводного фтористого водорода она ничтожно мала, но даже следы воды (как и многих других примесей) резко ее повышают.

14) Связь H—F характеризуется ядерным расстоянием 0,92 Å и силовой константой $\kappa = 8{,}8$. Как уже отмечалось в основном тексте, энергия ее весьма велика (135 *ккал/моль*). Ионизационный потенциал молекулы HF равен 15,8 *в*. По отношению к нагреванию фтористый водород очень устойчив: его термическая диссоциация становится заметной лишь около 3500 °С.

15) Молекула HF весьма полярна ($\mu = 1{,}74$). Если допустить, что весь дипольный момент обусловлен полярностью связи (III § 6 доп. 2), то расчет дает $\delta_H = +0{,}39$ и $\delta_F = -0{,}39$. К близким результатам приводят и теоретические расчеты: $\pm 0{,}40$ по значениям электросродства (III § 5 доп. 10), $\pm 0{,}23$ или $\pm 0{,}48$ по методу молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14). С наличием на атомах значительных эффективных зарядов хорошо согласуется резко выраженная склонность фтористого водорода к ассоциации путем образования водородных связей по схеме ···H—F···H—F···. Энергия такой связи составляет около 8 *ккал/г-атом*, т. е. она прочнее, чем водородная связь между молекулами воды.

16) Как показывает определение плотности пара, вблизи точки кипения молекулы газообразного фтористого водорода имеют средний состав, приблизительно выражаемый формулой $(HF)_4$. При дальнейшем нагревании ассоциированные агрегаты постепенно распадаются и кажущийся (средний) молекулярный вес уменьшается, при-

* Нейдинг А. В., Успехи химии, 1963, № 4, 501; 1965, № 6, 969.

чем лишь около 90 °С достигает значения 20, соответствующего простой молекуле (рис. VII-3).

17) Критическая температура фтористого водорода равна 188 °С, критическое давление 64 *атм*. Теплота испарения жидкого HF в точке кипения составляет лишь 1,8 *ккал/моль*. Столь низкое значение (примерно в 6 раз меньшее, чем у воды при 20 °С) обусловлено тем, что само по себе испарение мало меняет характер ассоциации фтористого водорода (в отличие от воды).

18) Подобно плотности (0,99 *г/см*^{3}), диэлектрическая проницаемость жидкого фтористого водорода (84 при 0 °С) очень близка к значению ее для воды. Существующая у жидкого фтористого водорода ничтожная электропроводность обусловлена его незначительной ионизацией по схеме: $HF + HF + HF \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$, связанной с характерной для HF склонностью к образованию иона гидродифторида $-HF_2^-$ [имеющего линейную структуру с атомом водорода в центре и $d(FF) = 2{,}27$ Å]. Напротив, образование иона фтория (H_2F^+) для HF нехарактерно, что и ограничивает самоионизацию ($K = 2 \cdot 10^{-11}$). Тенденция к образованию иона HF_2^- накладывает свой отпечаток на всю химию фтористого водорода. По гидродифторидам имеется обзорная статья.*

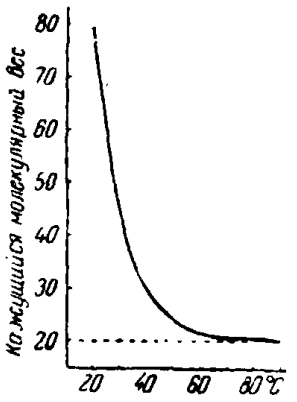


Рис. VII-3. Зависимость ассоциации HF от температуры.

16) Помимо воды, из неорганических соединений в жидком HF хорошо растворимы фториды, нитраты и сульфаты одновалентных металлов (и аммония), хуже — аналогичные соли Mg, Ca, Sr и Ba. По рядам Li—Cs и Mg—Ba, т. е. по мере усиления металлического характера элемента, растворимость повышается. Щелочные и щелочноземельные соли других галоидов растворяются в HF с выделением соответствующего галоидоводорода. Соли тяжелых металлов в жидком HF, как правило, нерастворимы. Наиболее интересным исключением является TlF, растворимость которого исключительно велика (в весовом отношении около 6 : 1 при 12 °С). Практически нерастворимы в жидком HF другие галоидоводороды. Концентрированная серная кислота взаимодействует с ним по схеме: $H_2SO_4 + 3HF \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_3F + HF_2^-$. Жидкий фтористый водород является лучшим из всех известных растворителем белков.

20) Растворы воды и солей в жидком фтористом водороде хорошо проводят электрический ток, что обусловлено диссоциацией, например, по схемам

$$H_2O + 2HF \rightleftarrows H_3O^+ + HF_2^-$$

$$KNO_3 + 2HF \rightleftarrows HNO_3 + K^+ + HF_2^-$$

$$HNO_3 + 4HF \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HF_2^-$$

Аналогичное отношение к HF характерно и для многих кислородсодержащих органических молекул. Так, в водной среде глюкоза является типичным неэлектролитом, а в жидком HF, наоборот, типичным электролитом за счет взаимодействия по схеме: $C_6H_{12}O_6 + 2HF \rightleftarrows [C_6H_{12}O_6 \cdot H]^+ + HF_2^-$.

21) Кристаллы твердого фтористого водорода слагаются из зигзагообразных цепей $\cdots FH \cdots FH \cdots FH \cdots$, образованных при посредстве водородных связей. Расстояние $d(FF)$ в таких цепях — 2,49 Å, а угол зигзага — 120°. Теплота плавления твердого HF (т. пл. −83° С, плотность 1,6 *г/см*^{3}) составляет 0,9 *ккал/моль*, что близко к значению для льда (IV § 3 доп. 29). Для жидкого фтористого водорода наиболее вероятно одновременное существование и цепей, и колец из молекул HF.

22) Рассмотренные в основном тексте случаи взаимодействия сухого фтористого водорода с окислами металлов и металлоидов могут служить типичным примером

* Опаловский А. А., Федорова Т. Д., Успехи химии, 1970, № 12, 2097.

аутокаталитических реакций, т. е. таких процессов, при которых катализатор (в данном случае — вода) не вводится в систему извне, а является одним из продуктов реакции. Как показывает рис. VII-4, скорость подобных процессов сначала, по мере увеличения в системе количества катализатора, нарастает до некоторого максимума, после чего начинает уменьшаться вследствие понижения концентраций реагирующих веществ.

23) Перед фигурным травлением стекла его обычно покрывают тонким слоем воска, а затем снимают этот слой на тех местах, которые должны быть протравлены. Под действием паров HF места эти становятся матовыми, тогда как под действием плавиковой кислоты они остаются прозрачными. Матовое травление в жидкости достигается предварительным добавлением к плавиковой кислоте нескольких процентов фтористого аммония.

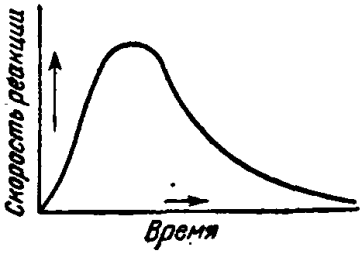


Рис. VII-4. Схема хода аутокаталитической реакции.

24) Техническая плавиковая кислота обычно содержит ряд примесей — Fe, Pb, As, H_2SiF_6, SO_2 и др. Для грубой очистки ее подвергают перегонке в аппаратуре, изготовленной целиком из платины (или свинца), отбрасывая первые порции дистиллята. Если этой очистки недостаточно, то техническую кислоту переводят в бифторид калия, затем разлагают его нагреванием и растворяют получающийся фтористый водород в дистиллированной воде. Крепкая плавиковая кислота (более 60% HF) может сохраняться и транспортироваться в стальных емкостях. Для хранения плавиковой кислоты и работы с ней в лабораторных условиях наиболее удобны сосуды из некоторых органических пластмасс. Крупным потребителем фтористоводородной кислоты является алюминиевая промышленность.

25) Растворение фтористого водорода в воде сопровождается довольно значительным выделением тепла (14 *ккал/моль*). Характерно для него образование содержащей 38,3% HF и кипящей при 112 °C азеотропной смеси (по другим данным — 37,5% и т. кип. 109 °C). Такая азеотропная смесь получается в конечном счете при перегонке как крепкой, так и разбавленной кислоты.

26) При низких температурах фтористый водород образует нестойкие соединения с водой состава $H_2O \cdot HF$, $H_2O \cdot 2HF$ и $H_2O \cdot 4HF$. Наиболее устойчиво из них первое (т. пл. —35 °C), которое следует рассматривать как фторид оксония — $[H_3O]F$.

27) Помимо обычной электролитической диссоциации по уравнению $HF \rightleftarrows H^+ + F'$ ($K = 7 \cdot 10^{-4}$), для растворов фтористоводородной кислоты характерно равновесие: $F' + HF \rightleftarrows HF_2'$. Значение константы этого равновесия $\left([HF_2']/[F'][HF] = 5\right)$ показывает, что в не очень разбавленных растворах HF содержится больше анионов HF_2', чем простых анионов F′. Например, для приводимых ниже общих нормальностей (C) приближенно имеем:

C	[HF]	[H⁺]	[F′]	$[HF_2']$
0,100	0,088 (88%)	0,009 (9%)	0,006 (6%)	0,003 (3%)
1,000	0,890 (89%)	0,060 (6%)	0,010 (1%)	0,050 (5%)

28) Весьма характерно для фтористого водорода образование продуктов присоединения к фторидам наиболее активных металлов. Соединения эти, как правило, хорошо кристаллизуются и плавятся без разложения. Примером могут служить пронзводные калия — $KF \cdot HF$ (т. пл. 239 °C), $KF \cdot 2HF$ (62 °C), $KF \cdot 3HF$ (66 °C) и $KF \cdot 4HF$ (72 °C). Строение этих продуктов присоединения отвечает, вероятно, формулам вида $K[F(HF)_n]$ с водородными связями между ионом F^- и молекулами HF. Разбавленные растворы гидродифторида калия (KHF_2) применяются иногда для удаления пятен от ржавчины.

29) Работа с фтористым водородом и другими фторидами требует соблюдения мер предосторожности, так как все соединения фтора ядовиты. Сам фтористый водород, помимо резкого раздражения слизистых оболочек, вызывает также разрушение ногтей и зубов. Кроме того, он способствует осаждению кальция в тканях. Средством

первой помощи при острых отравлениях фторидами служит 2%-ный раствор $CaCl_2$. При ожогах плавиковой кислотой пораженное место следует длительно (несколько часов) промывать струей холодной воды, а затем наложить на него компресс из свежеприготовленной 20%-ной взвеси MgO в глицерине.

Хроническое отравление фторидами может быть вызвано как повышенным их содержанием в питьевой воде, так и вдыханием их с воздухом в виде пыли. В результате подобного отравления наблюдается разрушение зубной эмали. Существенно увеличивается также хрупкость костей, что создает предпосылки для их переломов. Имеются указания на то, что повышенное содержание фторядов в воде и воздухе способствует заболеванию зобом. Помимо фторной промышленности, с возможностью хронического отравления фтористыми соединениями приходится особенно считаться при выработке алюминия и суперфосфата. Предельно допустимой концентрацией связанного фтора в воздухе производственных помещений считается 0,0005 *мг/л*.

§ 2. Хлор. По распространенности в природе хлор близок к фтору — на его долю приходится 0,02% от общего числа атомов земной коры. Человеческий организм содержит 0,25 вес.% хлора.[1, 2]

Первичная форма нахождения хлора на земной поверхности отвечает его чрезвычайному распылению. В результате работы воды, на протяжении многих миллионов лет разрушавшей горные породы и вымывавшей из них все растворимые составные части, соединения хлора скапливались в морях. Усыхание последних привело к образованию во многих местах земного шара мощных залежей NaCl, который и служит исходным сырьем для получения всех соединений хлора.

Будучи наиболее практически важным из всех галоидов, хлор в громадных количествах используется для беления тканей и бумажной массы, обеззараживания питьевой воды (примерно 1,5 *г* на 1 $м^3$) и в других отраслях техники. Ежегодное мировое потребление хлора исчисляется миллионами тонн.

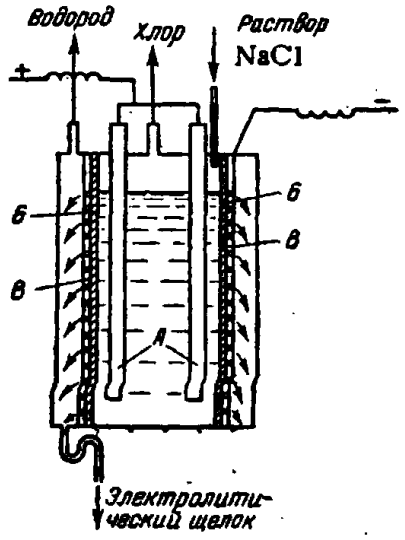


Рис. VII-5. Принципиальная схема электролизера для получения хлора.

Основным промышленным методом получения хлора является электролиз концентрированного раствора NaCl. Принципиальная схема электролизера показана на рис. VII-5 (*А* — аноды, *Б* — диафрагма, *В* — катод). При электролизе на аноде выделяется хлор ($2Cl' - 2e = Cl_2\uparrow$), а в прикатодном пространстве выделяется водород ($2H^+ + 2e = H_2\uparrow$) и образуется NaOH.[3]

Для лабораторного получения хлора обычно пользуются действием MnO_2 или $KMnO_4$ на соляную кислоту:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

Вторая реакция протекает значительно энергичнее первой (требующей подогревания).

Свободный хлор представляет собой желто-зеленый газ, состоящий из двухатомных молекул. Под обычным давлением он сжижается при −34 °С и затвердевает при −101 °С. Один объем воды растворяет

около двух объемов хлора. Образующийся желтоватый раствор часто называют «хлорной водой».[4–11]

Хлор обладает резким запахом. Вдыхание его вызывает воспаление дыхательных путей. В качестве средства первой помощи при острых отравлениях хлором применяется вдыхание паров смеси спирта с эфиром. Полезно также вдыхание паров нашатырного спирта.[12]

По своей характерной химической функции хлор подобен фтору — он также является одновалентным металлоидом. Однако активность его меньше, чем у фтора. Поэтому последний способен вытеснять хлор из соединений.

Тем не менее химическая активность хлора очень велика — он соединяется почти со всеми металлами (иногда лишь в присутствии следов воды или при нагревании) и со всеми металлоидными элементами, кроме C, N и O. Важно отметить, что при полном отсутствии влаги хлор не действует на железо. Это и позволяет хранить его в стальных баллонах.[13–17]

Взаимодействие хлора с водородом по реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl + 44\ ккал$$

при обычных условиях протекает крайне медленно, но нагревание смеси газов или ее сильное освещение (прямым солнечным светом, горящим магнием и т. д.) сопровождается взрывом.

Детальное изучение этой реакции позволило выяснить сущность ее отдельных стадий. Прежде всего за счет энергии ($h\nu$) ультрафиолетовых лучей (или нагревания) молекула хлора диссоциирует на атомы, которые затем реагируют с молекулами водорода, образуя HCl и атом водорода. Последний в свою очередь реагирует с молекулой хлора, образуя HCl и атом хлора, и т. д.:

1) $Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$ (первоначальное возбуждение)

2) . . . . . $Cl + H_2 = HCl + H$

3) . . . . . $H + Cl_2 = HCl + Cl$ и т. д.

Таким образом, получается как бы цепь последовательных реакций, причем за счет каждой первоначально возбужденной молекулы Cl_2 образуется в среднем 100 тыс. молекул HCl. Реакции подобного типа называются *цепными*. Они играют важную роль при протекании многих химических процессов.[18, 19]

Большие количества HCl получают в технике как побочный продукт хлорирования органических соединений (по схеме $RH + Cl_2 = RCl + HCl$, где R—органический радикал). Однако для получения чистой соляной кислоты основное значение имеет прямой синтез. Исходным сырьем служат при этом хлор и водород, одновременно выделяющиеся при электролизе раствора NaCl. Спокойное протекание процесса обеспечивается смешиванием обоих газов лишь в момент взаимодействия.[20]

Еще один метод промышленного получения HCl основан на взаимодействии NaCl и концентрированной H_2SO_4 по реакциям

$$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl\uparrow$$
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl\uparrow$$

Первая из них протекает в значительной степени уже при обычных условиях и практически нацело — при слабом нагревании; вторая осуществляется лишь при более высоких температурах. Для проведения процесса служат специальные механизированные печи большой производительности.[21, 22]

Хлористый водород (гидрохлорид) представляет собой бесцветный газ. В отсутствие влаги он при обычных температурах не действует на

большинство металлов и их окислы. Газообразный кислород окисляет его только при нагревании.[23–26]

На воздухе хлористый водород дымит вследствие образования с парами воды капелек тумана. Растворимость его весьма велика: при обычных условиях 1 объем воды способен поглотить около 450 объемов хлористого водорода.

Раствор HCl в воде называется *хлористоводородной* (иначе соляной) кислотой. Она относится к числу наиболее сильных кислот. Реактивная соляная кислота обычно имеет плотность 1,19 $г/см^3$ и содержит около 37% хлористого водорода. Состав ее близок к формуле $HCl \cdot 3{,}5H_2O$.[27–33]

Подобно другим сильным кислотам, HCl энергично взаимодействует со многими металлами, окислами металлов и т. д. Соли ее называются хлористыми или хлоридами. Большинство их хорошо растворимо в воде. Из производных наиболее обычных металлов труднорастворимы хлориды серебра и свинца. Ежегодное мировое потребление соляной кислоты исчисляется миллионами тонн. Широкое практическое применение находят также многие ее соли.[34]

Непосредственное взаимодействие хлора с кислородом не приводит к образованию кислородных соединений хлора. Они могут быть получены лишь косвенными методами. Для рассмотрения путей их образования целесообразно исходить из обратимой реакции между хлором и водой:

$$Cl_2 + H_2O + 6\ ккал \rightleftharpoons HCl + HOCl$$

При обычных условиях в насыщенном растворе гидролизовано около трети всего растворенного хлора.[35]

Из образующихся при гидролизе хлора двух кислот — соляной и *хлорноватистой* (HOCl) — первая является очень сильной, а вторая — очень слабой (слабее угольной). Это резкое различие в силе обеих кислот можно использовать для их разделения.

Если в воде взболтать порошок мела ($CaCO_3$) и затем пропускать в нее хлор, то образующаяся соляная кислота реагирует с мелом (по уравнению: $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$), а хлорноватистая накапливается в растворе. Подвергая реакционную смесь перегонке, получают в приемнике разбавленный раствор HOCl.

Будучи соединением малоустойчивым, HOCl медленно разлагается даже в таком разбавленном растворе. Соли хлорноватистой кислоты называются хлорноватистокислыми или гипохлоритами. И сама HOCl, и ее соли являются очень сильными окислителями.[36–39]

Практический метод получения гипохлоритов основан на использовании приводившейся выше обратимой реакции взаимодействия хлора с водой. Поскольку оба вещества правой части равенства — HCl и HOCl — дают в растворе ионы H^+, а оба исходных продукта — Cl_2 и H_2O — таких ионов не образуют (точнее, почти не образуют), равновесие можно сместить вправо, связывая ионы H^+.

Добиться этого проще всего добавлением к реакционной смеси какой-нибудь щелочи. Так как по мере своего образования ионы H^+ будут связываться ионами OH^- в недиссоциированные молекулы воды, равновесие практически нацело сместится вправо. Применяя, например, KOH, имеем

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCl + HCl$$
$$HOCl + HCl + 2KOH \longrightarrow KOCl + KCl + 2H_2O$$
или в общем: $Cl_2 + 2KOH = KOCl + KCl + H_2O$

В результате взаимодействия хлора с раствором щелочи получается, следовательно, смесь солей хлорноватистой и соляной кислот. Этот процесс имеет большое техническое значение, так как образующийся раствор гипохлорита обладает сильными окислительными свойствами и широко применяется для беления тканей (хлопковых и льняных) и бумаги. [40–42]

При взаимодействии хлора с более дешевой щелочью — $Ca(OH)_2$ («гашеной известью») — образуется т. н. хлорная известь. Реакция может быть приближенно выражена уравнением

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 = Ca\begin{<}{Cl}{OCl}\end{>} + H_2O$$

согласно которому хлорная известь является смешанной солью соляной и хлорноватистой кислот. Она представляет собой белый порошок, обладающий сильными окислительными свойствами, и используется главным образом для дезинфекции. [43–45]

Свободная хлорноватистая кислота испытывает в растворе три различных типа превращений, которые протекают независимо друг от друга и поэтому называются *параллельными* реакциями:

$$1)\ HOCl = HCl + O$$
$$2)\ 2HOCl = H_2O + Cl_2O$$
$$3)\ 3HOCl = 2HCl + HClO_3$$

Все эти процессы способны протекать одновременно, но их относительные скорости сильно зависят от имеющихся условий. Изменяя последние, можно добиться того, что превращение пойдет практически нацело по какому-нибудь одному направлению.

Под действием прямого солнечного света разложение хлорноватистой кислоты идет по первому из них. Так же протекает оно в присутствии веществ, способных легко присоединять кислород, и некоторых катализаторов (например, солей кобальта). [46]

При распаде по второму типу получается газообразный продукт — *окись хлора* (Cl_2O). Эта реакция идет в присутствии водоотнимающих веществ (например, $CaCl_2$). Окись хлора представляет собой взрывчатый желто-бурый газ с запахом, похожим на запах хлора. При действии Cl_2O на воду образуется HOCl, т. е. окись хлора является ангидридом хлорноватистой кислоты. [47]

Распад HOCl по третьему типу особенно легко идет при нагревании. Поэтому действие хлора на горячий раствор щелочи выражается суммарным уравнением

$$3Cl_2 + 6KOH = KClO_3 + 5KCl + 3H_2O$$

Продуктами реакции являются KCl и калийная соль *хлорноватой* кислоты ($HClO_3$). Так как соль эта малорастворима в холодной воде, при охлаждении раствора она осаждается.

Свободная $HClO_3$ может существовать только в растворе. Она является сильной кислотой (диссоциированной приблизительно так же, как HCl и HNO_3) и энергичным окислителем. Соответствующий ей ангидрид неизвестен.

В противоположность свободной $HClO_3$, для ее солей (хлорноватокислых или хлоратов) окислительные свойства в растворах не характерны. Большинство из них бесцветно (как и сама $HClO_3$) и хорошо растворимо в воде. Все они сильно ядовиты. [48–52]

Осторожным восстановлением хлоратов может быть получена *двуокись хлора* (ClO_2). Она представляет собой взрывчатый желтый газ, обладающий сильно выраженными окислительными свойствами.[53–56]

Взаимодействие ClO_2 с раствором KOH медленно протекает по уравнению

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_3 + KClO_2 + H_2O$$

с образованием солей двух кислот — хлорноватой и *хлористой*. Сама хлористая кислота ($HClO_2$) малоустойчива. По силе и окислительной активности она промежуточна между HOCl и $HClO_3$. Соли ее (хлористокислые, или хлориты) используются при отбелке тканей.[57]

При нагревании $KClO_3$ плавится, а около 400 °С начинает разлагаться, причем распад может идти по двум основным направлениям:

$$1)\ 4KClO_3 + 4KCl + 6O_2 + 43\ ккал$$
$$2)\ 4KClO_3 = KCl + 3KClO_4 + 41\ ккал$$

Реакция протекает преимущественно по первому типу при наличии катализатора (MnO_2 и т. п.), по второму — в его отсутствие. Образующийся при распаде по второму типу хлорнокислый калий (или перхлорат калия) очень малорастворим в воде и поэтому легко отделяется от хорошо растворимого хлористого калия.

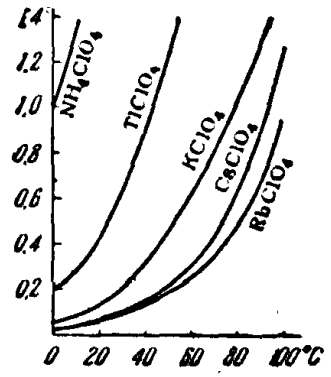


Рис. VII-6. Растворимость некоторых перхлоратов (*моль/л* H_2O).

Действием на калийперхлорат концентрированной серной кислоты может быть получена свободная *хлорная кислота* ($HClO_4$), представляющая собой бесцветную, сильно дымящую на воздухе жидкость:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons KHSO_4 + HClO_4$$

Так как под уменьшенным давлением $HClO_4$ перегоняется без разложения, ее легко выделить из реакционной смеси.

Безводная $HClO_4$ малоустойчива и иногда взрывается просто при хранении, но ее водные растворы вполне устойчивы. Как окислитель $HClO_4$ гораздо менее активна, чем $HClO_3$, и в разбавленных растворах практически не обнаруживает окислительных свойств. Напротив, кислотные свойства выражены у нее исключительно резко: по-видимому, она является самой сильной из всех кислот.

Соли $HClO_4$, за немногими исключениями (рис. VII-6), легко растворимы в воде. Многие из них хорошо растворяются также в органических растворителях (спирте и т. п.). Подобно самой кислоте, большинство перхлоратов бесцветно.[58–69]

При слабом нагревании под уменьшенным давлением смеси безводной $HClO_4$ с фосфорным ангидридом (P_2O_5) отгоняется бесцветная маслянистая жидкость, которая представляет собой *хлорный ангидрид*, образующийся по реакции

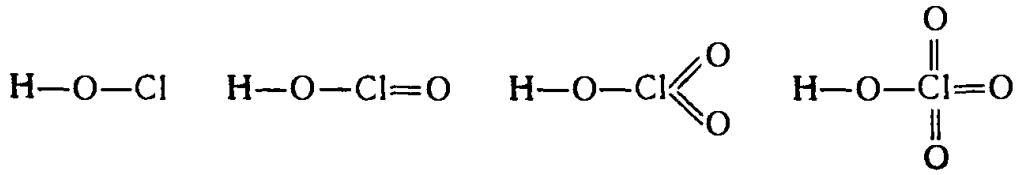
$$2HClO_4 + P_2O_5 = 2HPO_3 + Cl_2O_7$$

От сильного нагревания (и удара) Cl_2O_7 взрывается, однако он все же устойчивее, чем Cl_2O и ClO_2. При взаимодействии его с водой медленно образуется хлорная кислота.[70–72]

Хотя выше уже приводились названия кислородных кислот хлора и их солей, однако полезно сопоставить эти названия:

Кислота	Формула	Название солей
Хлорноватистая . .	$HOCl$	Хлорноватистокислые, или гипохлориты
Хлористая	$HClO_2$	Хлористокислые, » хлориты
Хлорноватая . . .	$HClO_3$	Хлорноватокислые, » хлораты
Хлорная	$HClO_4$	Хлорнокислые, » перхлораты

Структурные формулы всех четырех кислот приводятся ниже:



Как видно из этих формул, валентность хлора в рассматриваемых кислотах меняется по ряду: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$.

Если сопоставить друг с другом кислородные кислоты хлора по важнейшим для них химическим свойствам — кислотности и окислительной активности, — получается следующая схема:

усиление кислотных свойств →

$$HOCl \quad HClO_2 \quad HClO_3 \quad HClO_4$$

← увеличение окислительной активности

Кислотность изменяется, следовательно, противоположно окислительной активности. Последняя, в общем, тем больше, чем кислота менее устойчива. Действительно, хлорноватистая и хлористая кислоты более или менее устойчивы только в разбавленных растворах, концентрацию хлорноватой можно довести уже до 40%, тогда как хлорная известна в безводном состоянии. Первые три кислоты в растворах постепенно разлагаются, а хлорная может сохраняться сколь угодно долго. Соответствующие соли обычно значительно устойчивее свободных кислот, но относительная их устойчивость примерно такова же.[73]

Дополнения

1) Природный хлор состоит из смеси двух изотопов — ^{35}Cl (75,5%) и ^{37}Cl (24,5%). Он был впервые получен (действием MnO_2 на соляную кислоту) в 1774 г., но установление его элементарной природы последовало лишь в 1810 г. (ср. II § 5).

2) Подобно фтору (§ 1 доп. 2), основная масса хлора поступила на земную поверхность из горячих недр Земли. Даже в настоящее время с вулканическими газами ежегодно выделяются миллионы тонн и HCl и HF. Еще гораздо более значительным было такое выделение в минувшие эпохи.

3) При практическом осуществлении электролиза раствора $NaCl$ расход электроэнергии на получение 1 *т* хлора составляет около 2700 *квт·ч*. Полученный хлор под давлением сгущается в желтую жидкость уже при обычных температурах. Хранят и перевозят его в стальных баллонах, где он заключен под давлением около 6 *ат*. Баллоны эти должны иметь окраску защитного цвета с зеленой поперечной полосой в верхней части.

4) Критическая температура хлора равна 144 °С, критическое давление 76 *атм*. При температуре кипения жидкий хлор имеет плотность 1,6 *г/см*^{3}, а теплота его испарения составляет 4,9 *ккал/моль*. Твердый хлор имеет плотность 2,0 *г/см*^{3} и теплоту плавления 1,5 *ккал/моль*. Кристаллы его образованы отдельными молекулами Cl_2 (кратчайшее расстояние между которыми равно 3,34 Å).

5) Связь Cl—Cl характеризуется ядерным расстоянием 1,98 Å и силовой константой 3,2. Термическая диссоциация молекулярного хлора по уравнению $Cl_2 + 58$ *ккал* $\rightleftarrows 2Cl$ становится заметной примерно с 1000 °С. Ионизационный потенциал молекулы Cl_2 равен 11,5 *в*, а ее сродство к электрону оценивается в 56 *ккал/моль*.

6) Атом хлора имеет в основном состоянии структуру внешнего электронного слоя $3s^23p^5$ и одновалентен. Возбуждение его до ближайшего трехковалентного уровня $3s^23p^44s$ требует затраты 205 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации атома хлора имеют следующие значения (*эв*):

I	II	III	IV	V	VI	VII
13,01	23,80	39,90	53,5	67,80	96,7	114,27

7) Энергия присоединения электрона к нейтральному атому хлора оценивается в 85 *ккал/г-атом*. Сродство к электрону хлора (аналогично и других галоидов) может быть вычислено при помощи рассмотрения реакций образования хлористых солей по отдельным стадиям. Например, для NaCl имеем:

1) $Na\,(т) = Na\,(г) - 26$ *ккал* (теплота возгонки)

2) $^1/_2\,Cl_2\,(г) = Cl\,(г) - 29$ *ккал* (теплота диссоциации)

3) $Na\,(г) = Na^+\,(г) + e - 118$ *ккал* (энергия ионизац)

4) $Cl\,(г) + e = Cl^-\,(г) + X$ *ккал* (искомое сродство к электрону)

5) $Na^+\,(г) + Cl^-\,(г) = NaCl\,(т) + 186$ *ккал* (энергия кристаллической решетки)

в сумме: $Na\,(т) + {}^1/_2\,Cl_2\,(г) = NaCl\,(т) + (X + 186 - 118 - 29 - 26)$ *ккал*

С другой стороны, непосредственно определенная на опыте теплота образования NaCl из элементов равна: $Na(т) + {}^1/_2Cl_2(г) = NaCl(т) + 98$ *ккал*. Следовательно, по закону Гесса, $X + 186 - 118 - 29 - 26 = 98$, откуда $X = 85$ *ккал*.

8) Ион Cl^- характеризуется эффективным радиусом 1,81 Å и энергией гидратации 84 *ккал/г-ион*. Для ковалентного радиуса хлора принимается половина ядерного расстояния молекулы Cl_2, т. е. 0,99 Å.

9) Растворимость хлора в воде меняется с температурой следующим образом:

Температура, °С	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Растворимость, объемы на 1 объем воды	4,6	3,1	2,7	2,3	2,0	1,8	1,4	1,2	1,0

Описаны два кристаллогидрата хлора — $Cl_2 \cdot 6H_2O$ и $Cl_2 \cdot 8H_2O$. В действительности они могут иметь переменный состав, так как являются клатратами (V § 2 доп. 4).

10) Значительно хуже (примерно в 4 раза), чем в воде, растворяется хлор в насыщенном растворе NaCl, которым поэтому и удобно пользоваться при собирании хлора над жидкостью. Наиболее пригодным для работ с ним органическим растворителем является четыреххлористый углерод (CCl_4), один объем которого растворяет при обычных условиях около 50 объемов хлора.

11) Основными потребителями хлора являются органическая технология (получение хлорированных полупродуктов синтеза) и целлюлозно-бумажная промышленность (отбелка). Значительно меньше потребляется хлор в неорганической технологии, санитарной технике и других областях. Интересно недавно предложенное использование хлора для обработки металлов: под его действием с достаточно нагретой (инфракрасным излучателем) поверхности все шероховатости удаляются в форме летучих хлоридов. Такой метод химической шлифовки особенно применим к изделиям сложного профиля. Было показано также, что струя хлора легко прорезает достаточно нагретые листы из жаростойких сплавов.

12) Предельно допустимой концентрацией свободного хлора в воздухе производственных помещений считается 0,001 *мг/л*. Пребывание в атмосфере, содержащей 0,01% хлора и выше, быстро ведет к тяжелому заболеванию. Признаком острого отравления является появление мучительного кашля. Пострадавшему необходимо прежде всего обеспечить полный покой; полезно также вдыхание кислорода.

13) Взаимодействие хлора с фтором при нагревании смеси сухих газов происходит лишь выше 270 °С. В этих условиях с выделением тепла (12 *ккал/моль*) образуется бесцветный *хлорфторид* — ClF (т. пл. —156, т. кип. —100 °С). Молекула его линейна ($d = 1{,}63$ Å) и полярна ($\mu = 0{,}65$), а связь Cl—F характеризуется энергией 60 *ккал/моль* и силовой константой $k = 4{,}3$. Газообразный ClF обладает сильным своеобразным запахом (отличным от запахов хлора и фтора). Его критическая температура равна —14 °С, плотность в жидком состоянии 1,6 *г/см*^{3} и теплота испарения 4,8 *ккал/моль*.

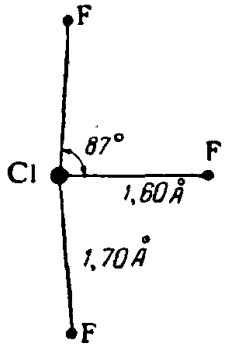


Рис. VII.7. Строение молекулы ClF_3.

Взаимодействием хлорфторида с фторидами Cs, Rb и K под высоким давлением были получены бесцветные малостойкие соли типа $MClF_2$, содержащие в своем составе линейный анион ClF_2^-. При нагревании они экзотермически разлагаются около 250 °С.

14) Нагреванием ClF с избытком фтора может быть получен бледно-зеленоватый *трехфтористый хлор* (хлортрифторид) — ClF_3 (т. пл. —76, т. кип. +12 °С). Соединение это также экзотермично (теплота образования из элементов 38 *ккал/моль*) и по запаху похоже на ClF. Молекула ClF_3 полярна ($\mu = 0{,}55$) и имеет показанную на рис. VII-7 плоскую структуру. Последняя производится от тригональной бипирамиды (III § 6 доп. 5), у которой два направления треугольного основания закрываются свободными электронными парами атома хлора. Критическая температура ClF_3 равна 154 °С, плотность в жидком состоянии 1,8 *г/см*^{3}, теплота испарения 6,6 *ккал/моль*. Вблизи точки кипения пар трехфтористого хлора несколько ассоциирован по схеме: $2ClF_3 \rightleftarrows (ClF_3)_2 + 3$ *ккал*. Для димера вероятна мостиковая структура (по типу $F_2ClF_2ClF_2$).

15) Жидкий ClF_3 смешивается с жидким HF в любых соотношениях, причем имеет место слабое взаимодействие по схеме: $HF + ClF_3 \rightleftarrows HClF_4 + 4$ *ккал*. Образующийся ацидохлортетрафторид не выделен, но производящиеся от него соли типа $MClF_4$ (где M — Cs, Rb, K) известны. По-видимому, они могут быть получены не только прямым сочетанием MF и ClF_3, но и фторированием соответствующих хлоридов (3000 *ат*, 300 °С).

16) Нагреванием смеси ClF_3 с избытком фтора под высоким давлением может быть получен бесцветный *хлорпентафторид* — ClF_5 (т. пл. —93, т. кип. —13 °С). Теплота его образования из элементов 60 *ккал/моль*. Молекула ClF_5 имеет строение квадратной пирамиды из атомов фтора, вблизи основания которой располагается атом хлора. В отсутствие влаги этот газ при обычных условиях устойчив, а водой разлагается. Он является энергичным фторирующим агентом, но корродирует металлы слабее, чем ClF_3.

17) Фториды хлора характеризуются исключительной реакционной способностью. Например, в парах ClF_3 стеклянная вата самовоспламеняется. Почти столь же энергично взаимодействуют с ним и такие сами по себе чрезвычайно устойчивые вещества, как MgO, CaO, Al_2O_3 и т. п. Так как ClF_3 сжижается при обычных температурах уже под небольшим давлением и легко отщепляет фтор, его удобно использовать для транспортировки фтора. Помимо различных реакций фторирования, отмечалась возможность применения этого вещества как окислителя реактивных топлив и зажигательного средства в военной технике. По трифториду хлора имеется обзорная статья. *

18) Фотохимическая диссоциация молекулы хлора на атомы вызывается светом с длиной волны <550 *ммк*. Одним стадиям цепной реакции образования хлористого

* Шишков Ю. Д., Опаловский А. А., Успехи химии, 1960, № 6, 760.

водорода соответствуют следующие термохимические уравнения: $Cl + H_2 + 1$ *ккал* $= HCl + H$ и $H + Cl_2 = HCl + Cl + 45$ *ккал*. Энергия активации первой из этих реакций составляет 6, а второй 2 *ккал/моль*. Малыми значениями этих энергий и обусловлено быстрое развитие цепи.

Очевидно, что цепь могла бы оборваться, если бы протекала реакция: $H+Cl=HCl$. Такая возможность не исключена, однако вероятность осуществления этой реакции очень мала, так как концентрация атомов ничтожна по сравнению с концентрацией молекул и поэтому несравненно больше шансов имеет столкновение каждого из атомов с молекулой другого элемента, чем обоих атомов друг с другом. С другой стороны, произведенные на основе экспериментальных данных расчеты показывают, что даже при столкновении обоих атомов соединение между ними происходит далеко не всегда,

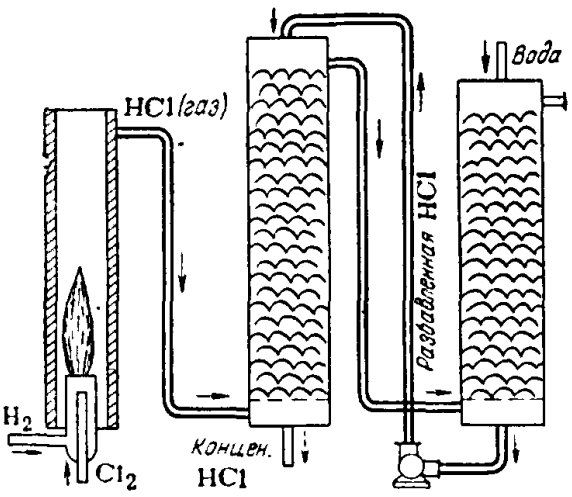


Рис. VII-8. Схема установки для синтеза HCl.

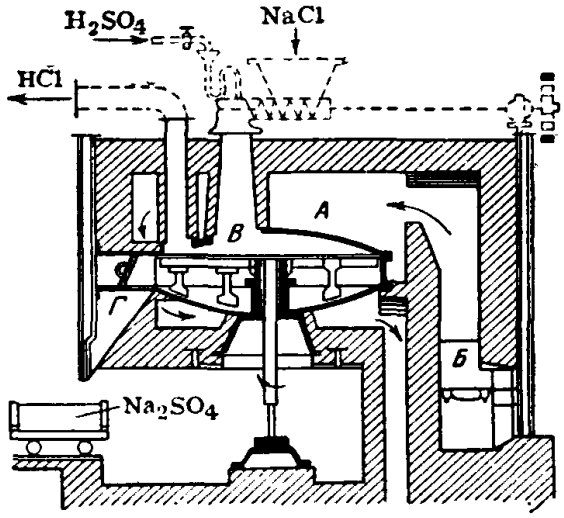


Рис. VII-9. Схема механизированной печи для получения HCl.

наоборот, процент успешных встреч очень мал. По этим же причинам цепи редко обрываются в результате реакций: $Cl + Cl = Cl_2$ и $H + H = H_2$. Так, последняя из них осуществляется в газовой фазе лишь при одном столкновении из каждого миллиона.

19) «Огромное большинство реакций при ближайшем рассмотрении являются цепными реакциями» (Н. Н. Семенов). Это нередко вызывает отклонение их действительной молекулярности от отвечающей простейшему суммарному уравнению (IV § 2 доп. 3). В частности, наблюдаемая на опыте бимолекулярность реакции образования воды из элементов обусловлена именно ее цепным характером: начало цепи дает (с энергией активации 45 *ккал/моль*) реакция $H_2 + O_2 = 2OH$, после чего цепь разветвляется по схемам $OH + H_2 = H_2O + H$, $H + O_2 = OH + O$, $O + H_2 = OH + H$ и т. д. Как видно из этих схем, число активных участников реакции (OH, H, O) последовательно возрастает, вследствие чего процесс протекает с самоускорением. Это и характерно для разветвленных цепных реакций, в отличие от неразветвленных, примером которых может служить рассмотренный в основном тексте синтез хлористого водорода.

20) Максимальная температура водородно-хлорного пламени составляет около 2200 °С. Для технического синтеза HCl служит установка, схематически показанная на рис. VII-8. После первоначального поджигания смесь хлора с водородом продолжает гореть спокойным пламенем, образуя хлористый водород. Последний проходит затем сквозь две поглотительные башни с водой, в которых и образуется соляная кислота. Используемый в системе принцип противотока, т. е. противоположных направлений движения газа и жидкости, обеспечивает полноту поглощения HCl и позволяет проводить весь процесс непрерывно.

21) Основной частью показанной на рис. VII-9 механизированной печи для получения HCl является муфель *А*, со всех сторон обогреваемый горячими газами, идущими

из топки *Б*. Внутри муфеля медленно вращается мешалка *В*, гребки которой устроены таким образом, что реагирующая масса передвигается ими от центра муфеля (куда подаются исходные вещества) к его краям. Выделяющийся хлористый водород после его обеспыливания и охлаждения улавливается водой, а образующийся Na_2SO_4 сбрасывается в бункер *Г* (откуда грузится на вагонетки). Печь работает непрерывно и перерабатывает за сутки несколько тонн NaCl.

22) С теоретической стороны интересен метод получения хлористого водорода путем пропускания смеси хлора с водяным паром сквозь слой раскаленного угля. Реакция в этих условиях идет по уравнению: $2Cl_2 + 2H_2O + C = CO_2 + 4HCl + 67$ *ккал*. Так как она сильно экзотермична, уголь поддерживается в раскаленном состоянии за счет ее тепла. Практически этот метод не применяется (так как получающийся влажный хлористый водород сильно разъедает детали установки).

23) Молекула HCl характеризуется ядерным расстоянием $d(HCl) = 1{,}28$ Å, энергией связи 103 *ккал*, силовой константой 5,2 и довольно значительной полярностью ($\mu = 1.08$). Ионизационный потенциал молекулы HCl равен 12,8 *в*. Хлористый водород плавится при —114 °С и кипит при —85 °С. Его критическая температура равна +51 °С, критическое давление 82 *атм*, плотность в жидком состоянии 1,2 *г/см*^{3}, теплота испарения 3,9 *ккал/моль*. Распад HCl на элементы становится заметным примерно с 1500 °С.

24) Под давлением около 70 *атм* хлористый водород сжижается уже при обычных температурах и, подобно хлору, может транспортироваться к местам потребления в стальных баллонах. Жидкий хлористый водород обладает малой диэлектрической проницаемостью (4,6 при обычных температурах) и является плохим растворителем подавляющего большинства неорганических соединений. Растворимы в нем, например, хлориды олова и фосфора. Интересно, что PF_3 растворим в жидком HCl, но не взаимодействует с ним, тогда как AsF_3 и SbF_3 испытывают полный сольволиз по схеме $EF_3 + 3HCl = 3HF + ECl_3$. С темно-красным окрашиванием растворяется иод. Жидкий HCl смешивается с жидкими CO_2 и H_2S.

25) Предельно допустимой концентрацией хлористого водорода в воздухе производственных помещений считается 0,005 *мг/л*. Наличие уже 0,05 *мг/л* быстро вызывает раздражение в носу и гортани, колотье в груди, хрипоту и ощущение удушья. При хроническом отравлении малыми концентрациями HCl особенно страдают зубы, эмаль которых подвергается быстрому разрушению.

26) Реакция в газовой фазе по уравнению $O_2 + 4HCl \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2 + 28$ *ккал* обратима. Ниже 600 °С равновесие ее смещено вправо, выше 600 °С — влево. На этой реакции был основан часто применявшийся ранее метод технического получения хлора: пропусканием смеси HCl с воздухом над нагретым до 450 °С катализатором (пропитанный раствором $CuCl_2$ асбест) удавалось получать хлор с выходом около 70% от теоретического. В связи с характерной для последнего времени дефицитностью хлора подобный метод может вновь приобрести промышленное значение.

27) Растворимость HCl в воде меняется с температурой следующим образом:

Температура, °С	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Растворимость, объемы на 1 объем воды	507	474	459	442	426	412	386	362	339

Растворение сопровождается выделением тепла (до 18 *ккал/моль* HCl). Давление хлористого водорода над крепкой соляной кислотой при 20 °С приводится ниже:

Концентрация HCl, %	24	26	28	30	32	34	36	38
Давление, *мм рт. ст.*	1,0	2,2	4,9	10,6	23,5	50,5	105	210

При смешивании концентрированной HCl со снегом происходит резкое понижение температуры. Содержащий 25 вес.% HCl водный раствор замерзает лишь при —86 °С.

28) Органические жидкости поглощают хлористый водород гораздо хуже воды. Например, при обычных условиях эфир растворяет HCl примерно в 3,5 раза, а бензол — в 50 раз меньше, чем вода.

29) Хлористый водород образует с водой азеотропную смесь (II § 6 доп. 7), которая кипит под обычным давлением при 109 °С и содержит 20,2% HCl. При изменении давления состав ее меняется следующим образом:

Давление, *мм рт. ст.*	50	150	500	760	1000	2500
Содержание HCl, %	23,4	22,5	20,9	20,2	19,7	18,0

30) Охлаждением концентрированных водных растворов хлористого водорода могут быть выделены кристаллогидраты HCl с 6, 3, 2 и 1 молекулами H_2O, плавящиеся с разложением соответственно при —70, —25, —18, —15 °С. Последний из них по структуре является хлоридом оксония ($H_3O^+Cl^-$), в кристаллогидрате $HCl \cdot 2H_2O$ четко выявляются катионы $H_5O_2^+$ с очень короткой водородной связью [$d(OO) = 2{,}41$ Å] между двумя молекулами воды, а структура тригидрата соответствует формуле $H_5O_2^+Cl^- \cdot H_2O$. С жидким хлором хлористый водород дает молекулярные соединения состава $Cl_2 \cdot 2HCl$ и $Cl_2 \cdot HCl$, плавящиеся соответственно при —121 и —115 °С.

31) Техническая соляная кислота выпускается крепостью не менее 31% HCl (синтетическая) или 27,5% HCl (из NaCl). Приблизительное процентное содержание HCl в водном растворе легко найти, умножив на 2 число дробных долей его плотности. Например, при плотности 1,19 *г/см*³ процентное содержание получается равным $19 \cdot 2 = 38\%$. Следовательно, и обратно, зная процентное содержание HCl в соляной кислоте той или иной крепости, можно приближенно оценить ее плотность. Путем приготовления 1,184 н. раствора HCl удобно создавать среду с pH = 0 (при 25 °С). Как видно из приводимых ниже приблизительных данных, в крепких водных растворах (с моляльностью больше двух) коэффициент активности (f) хлористого водорода значительно превышает единицу:

m	1	2	4	6	8	10	12	14
f	0,8	1	2	3	6	10	17	27

32) Соляная кислота очень сильно разъедает многие металлы. Транспортируют ее в стеклянных бутылях или гуммированных (т. е. покрытых слоем резины) металлических емкостях. Гуммирование может быть заменено введением в кислоту специальных добавок — т. н. ингибиторов.

33) Соляная кислота содержится в желудочном соке (около 0,3%) и играет важную роль, так как способствует перевариванию пищи и убивает различные болезнетворные бактерии (холеры, тифа и др.). Если последние попадают в желудок вместе с большим количеством воды, то вследствие разбавления раствора HCl они выживают и вызывают заболевание организма. Поэтому во время эпидемий особенно опасна сырая вода. При повышении концентрации HCl в желудке ощущается «изжога», которую устраняют, принимая внутрь небольшое количество $NaHCO_3$ или MgO. Наоборот, при недостаточной кислотности желудочного сока соляная кислота прописывается для приема внутрь (по 5—15 капель 8,3%-ной HCl на $^1/_2$ стакана воды до или во время еды).

34) Длительное взаимодействие безводных CsCl и HCl при —78 °С ведет к образованию очень нестойкого $CsCl \cdot HCl$ (давление пара > 400 *мм рт. ст.* при 30 °С). Хлориды других элементарных катионов подобных соединений не образуют, но было получено аналогичное производное катиона $[N(CH_3)_4]^+$ и показано, что ион HCl_2^- аналогичен иону HF_2^-. В отличие от HF, образование такого иона [$d(ClCl) = 3{,}14$ Å] для HCl не характерно.

35) Константа равновесия гидролиза хлора $K_г = [HOCl][H^+][Cl^-]/[Cl_2]$ имеет при различных температурах следующие значения:

Температура, °С	0	10	20	30	40	50	60
$K_г \cdot 10^4$	1,6	2,6	4,1	5,6	7,2	8,5	9,8

Взаимодействие хлора с перекисью водорода первоначально протекает по уравнению: $Cl_2 + H_2O_2 = 2HOCl$. Однако избытком H_2O_2 хлорноватистая кислота восстанавливается: $HOCl + H_2O_2 = HCl + H_2O + O_2$.

36) Наиболее концентрированные растворы HOCl образуются при взаимодействии жидкой Cl_2O с охлажденной водой (обе жидкости ограниченно растворимы друг в друге). Для получения растворов крепостью до 5 *М* удобно обрабатывать хлором (без избытка) взвесь окиси ртути в четыреххлористом углероде. Образующаяся в растворе Cl_2O извлекается затем холодной водой. Возможно также получение раствора хлорноватистой кислоты по реакции: $2Cl_2 + Bi_2O_3 + H_2O = 2BiOCl\downarrow + 2HOCl$.

37) Молекула HOCl имеет угловое строение с параметрами $d(HO) = 0{,}97$, $d(OCl) = 1{,}69$ Å, $\angle HOCl = 103°$. Силовым константам связей H—O и O—Cl приписываются значения 7,4 и 3,9.

38) Хлорноватистая кислота обладает характерным запахом. Ее разбавленные растворы почти бесцветны, а более крепкие имеют желтый цвет. Константа кислотной диссоциации HOCl при обычных условиях равна $4 \cdot 10^{-8}$. Диссоциация ее по основному типу (т. е. $HOCl \rightleftarrows HO' + Cl^+$) экспериментально не обнаружена. Однако имеются косвенные указания на ее возможность. Например, с органическими соединениями HOCl способна реагировать по схемам (R — органический радикал)

$$RH + HOCl = ROH + HCl \qquad \text{и} \qquad RH + HOCl = H_2O + RCl$$

т. е. и как окислитель, и как хлорирующее вещество.

39) Принципиальная возможность амфотерной диссоциации HOCl вытекает из общетеоретических соображений (V § 5). Однако в присутствии Cl' непосредственно обнаружить Cl^+ нельзя (из-за реакции по схеме $Cl^+ + Cl' = Cl_2 \cdot aq$).

Так как при переходе от HOH к HOCl отрицательный характер кислорода ослабевает, относительная вероятность внедрения в него протона уменьшается. Поэтому выражаемое схемой $OH_3^+ + HOCl \rightleftarrows H_2O + H_2OCl^+$ (или, учитывая неопределенную гидратированность обоих ионов, $H^+ + HOCl \rightleftarrows H_2O + Cl^+$) равновесие должно быть сильно смещено влево, но по мере повышения концентрации H^+ должно несколько смещаться вправо. Экспериментально доказать возможность основной диссоциации HOCl можно было бы, вероятно, подвергнув электролизу свежеприготовленный раствор Cl_2O в холодной 30%-ной серной кислоте: возникающий за счет приведенного выше равновесия положительный ион хлора должен был бы перемещаться к катоду.

40) Ввиду слабости хлорноватистой кислоты под действием углекислоты воздуха происходит частичное ее выделение из раствора гипохлорита: $NaOCl + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons NaHCO_3 + HOCl$. Беление основано на окислении хлорноватистой кислотой различных загрязняющих ткань веществ. Так как наличие NaCl отбелке не вредит, применяют непосредственно раствор, получающийся в результате реакции хлора со щелочью.

Раствор этот часто называют «жавелевой водой». На текстильных и бумажных фабриках ее иногда получают электролизом раствора NaCl без диафрагмы. При этом первоначально образуются NaOH и Cl_2, которые, взаимодействуя друг с другом, и дают «жавелевую воду». После беления ею необходимо очень тщательно промывать ткани, так как избыток NaOCl постепенно разъедает их.

41) Кристаллический натрийгипохлорит может быть получен отгонкой воды из его раствора под уменьшенным давлением. Выделяется он в виде кристаллогидрата $NaOCl \cdot 5H_2O$ (т. пл. 45 °C), который легко переходит в $NaOCl \cdot H_2O$. Последняя соль малоустойчива, а при нагревании до 70 °C разлагается со взрывом. Значительно устойчивее $LiOCl \cdot H_2O$, который при обычных условиях выдерживает длительное хранение.

42) Опыт показывает, что окислительная активность гипохлоритов максимальна при таких значениях pH (близких к 7), когда в растворе одновременно имеются соизмеримые концентрации и ионов OCl^-, и молекул HOCl. Вероятно, это связано с равновесием по схеме: $OCl^- + HOCl \rightleftarrows OClH + OCl^-$. Хотя оно и должно быть сильно смещено влево, его существование все же обеспечивает постоянную возможность временного возникновения неустойчивых молекул **изохлорноватистой** кислоты (H : $\ddot{Cl}$: $\ddot{O}$:), структура которых позволяет предполагать наличие у них повышенной тенденции к отщеплению активного атома кислорода.

43) Формула Ca(Cl)OCl отражает основной состав хлорной (иначе — **белильной**) извести лишь схематично. Получаемый хлорированием $Ca(OH)_2$ продукт пред-

ставляет собой смесь различных двойных и тройных соединений, образованных молекулами $Ca(OCl)_2$, $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$ и кристаллизационной воды.

44) На воздухе хлорная известь постепенно разлагается, в основном по схеме: $2Ca(Cl)OCl + CO_2 = CaCl_2 + CaCO_3 + Cl_2O$. При действии на нее соляной кислоты выделяется хлор: $Ca(Cl)OCl + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + Cl_2$. Этим иногда пользуются для его получения — хлорную известь смешивают с гипсом и из образовавшейся массы формуют кубики, которыми заряжают аппарат для получения газов. Качество хлорной извести оценивают обычно количеством хлора, образующимся при действии на нее соляной кислоты. Хорошие продажные сорта приближенно отвечают составу $3Ca(Cl)OCl \cdot Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ и содержат около 35 вес.% «активного» (т. е. выделяющегося при действии соляной кислоты) хлора.

45) Для получения более высокопроцентной хлорной извести, состоящей главным образом из $Ca(OCl)_2$, хлорированию подвергают не сухой $Ca(OH)_2$, а взвесь его в небольшом количестве воды. При 30 °С реакция идет в основном по уравнению $2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$, причем бо́льшая часть образующегося $Ca(OCl)_2$ выделяется в виде мелкокристаллического осадка. Получаемый после отфильтровывания и высушивания технический продукт содержит 45—70% активного хлора. При взаимодействии с водой он растворяется почти полностью, тогда как обычная хлорная известь дает объемистый осадок $Ca(OH)_2$.

46) При нагревании крепкого раствора хлорной извести в присутствии солей кобальта распад ее идет по уравнению: $2Ca(Cl)OCl = 2CaCl_2 + O_2 + 22$ *ккал*. Реакцией этой иногда пользуются для лабораторного получения кислорода.

47) Молекула Cl_2O полярна ($\mu = 0{,}78$) и характеризуется треугольной структурой [$d(ClO) = 1{,}70$ Å, $\alpha = 111°$]. Энергия связи O—Cl оценивается в 49 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 2{,}9$. Окись хлора (дихлормоноксид) легко сгущается в красно-коричневую жидкость (т. пл. —121, т. кип. +2 °С), которая может длительно сохраняться при —78 °С, но более или менее быстро разлагается при обычных условиях (в основном, по схеме $4Cl_2O = 2ClO_2 + 3Cl_2$). Получать ее удобно, действуя при охлаждении хлором на свежеосажденную сухую окись ртути. Реакция идет по уравнению: $2HgO + 2Cl_2 = ClHgOHgCl + Cl_2O + 19$ *ккал*. Взрыв жидкой окиси хлора иногда происходит уже при переливании ее из одного сосуда в другой, а газообразной — при нагревании или соприкосновении со многими способными окисляться веществами. Он протекает по уравнению $2Cl_2O = 2Cl_2 + O_2 + 36$ *ккал*. Энергия активации этой реакции составляет 25 *ккал/моль*.

Окись хлора хорошо растворима в CCl_4. Еще лучше она растворяется в воде за счет взаимодействия по реакции $Cl_2O + H_2O \rightleftarrows 2HOCl$, равновесие которой сильно смещено вправо ($K = [Cl_2O]/[HOCl]^2 = 1 \cdot 10^{-3}$ при 0 °С). Охлаждением крепких водных растворов Cl_2O может быть получен кристаллогидрат хлорноватистой кислоты состава $HOCl \cdot 2H_2O$ (т. пл. —36 °С).

48) Переход гипохлорита в хлорат осуществляется, вероятно, с участием изохлорноватистой кислоты (доп. 42) по схемам: $HClO + ClO^- = HCl + ClO_2^-$ и $HClO + ClO_2^- = HCl + ClO_3^-$. Анион ClO_3^- имеет структуру треугольной пирамиды с хлором в вершине [$d(ClO) = 1{,}45$ Å, $\angle OClO = 106°$]. Сродство радикала ClO_3 к электрону оценивается в 91 *ккал/моль*.

49) Из солей хлорноватой кислоты практически наиболее важен $KClO_3$ (т. пл. 368 °С), который может быть получен электролизом горячего раствора KCl. Хлорат калия применяется в спичечном производстве, при изготовлении сигнальных ракет и т. д. Легкорастворимый в воде $NaClO_3$ (т. пл. 262 °С) является прекрасным средством для уничтожения сорных трав (на железнодорожном полотне и т. д.).

Энергия активации термического разложения чистого $KClO_3$ равна 54 *ккал/моль* (следует учитывать, что процесс этот может протекать со взрывом). Расплавленный $KClO_3$ энергично поддерживает горение. Смеси его с легко окисляющимися веществами (серой, фосфором, сахаром и др.) взрываются от удара.

50) Раствор хлорноватой кислоты обычно получают действием серной кислоты на $Ba(ClO_3)_2$ (т. пл. 414 °С). Отфильтровав осадок $BaSO_4$, можно путем упаривания

при низких температурах (в вакууме) сконцентрировать раствор примерно до 40% содержания $HClO_3$. Получается густая бесцветная жидкость приблизительного состава $HClO_3 \cdot 7H_2O$, при нагревании выше 40 °С разлагающаяся. Такой раствор характеризуется столь сильно выраженными окислительными свойствами, что при соприкосновении с ним бумага, вата и т. п. воспламеняются. Более разбавленные растворы $HClO_3$ в обычных условиях довольно устойчивы. При сильном охлаждении они становятся густыми и вязкими, но не закристаллизовываются.

51) При длительном совместном нагревании фторидов и хлоратов некоторых двухвалентных металлов в присутствии уксусной кислоты происходит взаимодействие по схеме $MF_2 + M(ClO_3)_2 = 2MClO_3F$ с образованием соответствующей соли *фторохлорноватой* кислоты (H_2ClO_3F). Таким путем синтезировались хорошо растворимые фторхлораты ряда двухвалентных металлов (например, $CuClO_3F : 5H_2O$). Под действием на их растворы иона Ca^{++} осадок CaF_2 начинает медленно выделяться лишь при кипячении, т. е. ион ClO_3F'' оказывается довольно устойчивым по отношению к гидролизу. Были получены также некоторые другие производные фторхлорноватой кислоты.

52) Сообщалось также о получении (взаимодействием $FClO_2$ с тонкодисперсным CsF) цезиевой соли дифторзамещенной хлорноватой кислоты — $CsClO_2F_2$. При 25 °С она термически устойчива, но дымит на воздухе и энергично реагирует с водой. Для иона $ClO_2F_2^-$ даются следующие значения силовых констант: $k(ClO) = 8{,}3$ и $k(ClF) = 1{,}6$.

53) В лабораторных условиях ClO_2 удобно получать по реакции $2KClO_3 + H_2C_2O_4 = K_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O + 2ClO_2\uparrow$, нагреванием до 60 °С увлажненной смеси $KClO_3$ и щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$). Другим удобным методом лабораторного получения ClO_2 является проводимая при 90 °С с тщательно осушенным хлором реакция по уравнению: $Cl_2 + 2AgClO_3 = 2AgCl + 2ClO_2\uparrow + O_2\uparrow$. При охлаждении ниже +10 °С двуокись хлора сгущается в красно-коричневую жидкость и может быть таким путем отделена от углекислого газа или кислорода.

Молекула ClO_2 полярна ($\mu = 1{,}78$) и характеризуется треугольной структурой [$d(ClO) = 1{,}47$ Å, $\alpha = 118°$]. Энергия связи Cl—O равна 60 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k_e = 7{,}4$. Сродство молекулы ClO_2 к электрону оценивается в 79 *ккал/моль*.

В твердом состоянии двуокись хлора (хлордиоксид) представляет собой желтовато-красные кристаллы (т. пл. —59 °С). Плотность ее пара отвечает простой формуле, но для раствора в CCl_4 установлено наличие частичной димеризации по схеме $2ClO_2 \rightleftharpoons Cl_2O_4$ (константа равновесия равна 0,18 при 25 °С). Запах ClO_2 одновременно похож на запах хлора и азотной кислоты. Он начинает ощущаться при 0,002%-ном содержании ClO_2 в воздухе. В темноте чистая двуокись хлора устойчива, но на свету или при наличии даже следов хлоридов постепенно разлагается. Будучи эндотермичным (теплота образования — 25 *ккал/моль*) и малоустойчивым соединением, ClO_2 может взрываться при нагревании или соприкосновении со способными окисляться веществами.

Двуокись хлора хорошо растворима в воде (20 : 1 по объему при 4 °С) с желто-оранжевой окраской жидкости. Разбавленные растворы (до 8 *г/л*) в темноте устойчивы, но на свету медленно разлагаются (с образованием $HClO_3$ и HCl). Известен кристаллогидрат $ClO_2 \cdot 6H_2O$.

Используется ClO_2 главным образом для отбелки или стерилизации различных материалов (бумажной массы, муки и др.). Установлено, что с ее помощью можно производить обесфеноливание сточных вод химических заводов.

В связи с быстрым ростом потребления ClO_2 для технических целей, был предложен ряд методов ее промышленного получения. Примером может служить метод, основанный на экзотермической реакции $2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 2ClO_2$, проводимой с приблизительно 4 *М* серной кислотой (содержащей значительную примесь хлор-иона).

54) Исходя из ClO_2, довольно сложным путем было получено устойчивое при —78 °С, но начинающее разлагаться уже при —45 °С темно-коричневое твердое вещество, состав которого отвечает формуле Cl_2O_3. Является ли оно действительно окислом

трехвалентного хлора (или представляет собой смесь других его окислов), пока не ясно.

55) При медленном пропускании тока фтора под поверхность охлажденной до —50 °С двуокиси хлора происходит ее фторирование с образованием *фторхлордиоксида* ($FClO_2$). Вещество это представляет собой бесцветный газ (т. пл. —115, т. кип. —6 °С), довольно устойчивый по отношению к нагреванию, но весьма гигроскопичный. Гидролиз его идет по схеме: $FClO_2 + H_2O = HF + HClO_3$. Взаимодействие $FClO_2$ с HCl (при —110 °С) протекает по уравнению: $2FClO_2 + 2HCl = 2HF + Cl_2 + 2ClO_2$, т. е. $ClClO_2$ оказывается совершенно неустойчивым. Вместе с тем были получены некоторые солеобразные производные ClO_2^+, например ClO_2SbF_6 (т. пл. 235 °С).

56) Другой оксофторид пятивалентного хлора был получен под действием ультрафиолетовых лучей по реакции: $2ClF_3 + OF_2 = ClF_5 + OClF_3$. *Оксохлортрифторид* представляет собой бесцветное вещество (т. пл. —41, т. кип. 27 °С), склонное к распаду на ClF_3 и O_2.

57) Хлористую кислоту ($K = 1 \cdot 10^{-2}$) можно получить по реакциям: $BaO_2 + 2ClO_2 = Ba(ClO_2)_2 + O_2$ и $Ba(ClO_2)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_2$. Она известна только в разбавленных растворах, при хранении которых очень быстро разлагается, в основном, по схеме: $4HClO_2 = 2ClO_2 + HClO_3 + HCl + H_2O$.

Ион ClO_2^- имеет треугольную структуру [$d(ClO) = 1{,}55$ Å, $\angle OClO = 111°$]. Хлориты, как правило, бесцветны и хорошо растворимы в воде [за исключением желтых $AgClO_2$ (1,7 *г/л*) и $Pb(ClO_2)_2$ (0,35 *г/л* при 0 °С)]. В отличие от гипохлоритов, они характеризуются наличием сильно выраженных окислительных свойств только в кислой среде. С другой стороны, под действием $KMnO_4$ хлориты способны окисляться до хлоратов. Имеются указания на возможность образования некоторых хлоритов при непосредственном взаимодействии соответствующего металла (например, Ni) с раствором ClO_2. В твердом состоянии многие соли $HClO_2$ легко взрываются при нагревании или ударе.

Наиболее практически важным хлоритом является $NaClO_2$. Эту соль удобно получать по реакции: $2ClO_2 + PbO + 2NaOH = PbO_2\downarrow + 2NaClO_2 + H_2O$. Выше 100 °С она разлагается в основном по схеме: $3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl$. По хлоритам имеется обзорная статья *.

58) Калийперхлорат применяется для приготовления некоторых взрывчатых веществ. При 610 °С он плавится и одновременно начинает разлагаться, в основном по уравнению: $KClO_4 = KCl + 2O_2$. Получают $KClO_4$ обычно электролизом раствора $KClO_3$. Реакция идет по схеме: $KClO_3 + H_2O = H_2$ (катод) $+ KClO_4$ (анод).

59) При перегонке разбавленных растворов $HClO_4$ сначала отгоняется вода, затем разбавленная кислота и, наконец, при 203 °С начинает перегоняться азеотропная смесь, содержащая 72% $HClO_4$ (близкая к составу $HClO_4 \cdot 2H_2O$ и замерзающая лишь при —18 °С). Так как кипение последней сопровождается частичным разложением, перегонку $HClO_4$ лучше проводить под уменьшенным давлением (при 20 *мм рт. ст.* азеотропная смесь перегоняется около 111 °С). Концентрированная (72%) кислота дымит на воздухе и весьма гигроскопична, но устойчива при хранении и не разлагается под действием света.

Промышленностью обычно выпускается 30—70%-ная $HClO_4$. По хлорной кислоте имеются обзорная статья ** и специальная монография ***.

60) Молекула $HClO_4$ имеет форму пирамиды с тремя атомами кислорода в основании [$d(ClO) = 1{,}41$ Å], гидроксильной группой в вершине [$d(ClO) = 1{,}64$ Å] и углом O — Cl = O, равным 106°. Безводная хлорная кислота (т. пл. —101, т. кип. +16 °С при 18 *мм рт. ст.*) представляет собой весьма подвижную жидкость, тогда как ее крепкие водные растворы имеют маслянистую консистенцию. Их охлаждением может быть получен плавящийся лишь при +50 °С кристаллогидрат $HClO_4 \cdot H_2O$, который следует

---

* Чернышев А. С., Штуцер В. В., Семенова Н. Г., Успехи химии, 1956, № 1, 91.
** Зиновьев А. А., Успехи химии, 1963, № 5, 590.
*** Россоловский В. Я., Химия безводной хлорной кислоты, М., «Наука», 1966, 140 с.

рассматривать как перхлорат оксония — $[H_3O]ClO_4$. Частичное образование последнего по схеме $3HClO_4 \rightleftarrows [H_3O]ClO_4 + Cl_2O_7 + 3$ *ккал* (с константой равновесия $K = 1 \cdot 10^{-4}$) имеет место и в безводной хлорной кислоте. Именно этой реакцией (в силу последующего распада Cl_2O_7 по схеме $2Cl_2O_7 = 4ClO_2 + 3O_2 + 28$ *ккал*) обусловлена, вероятно, неустойчивость безводной хлорной кислоты. Очень сильные взрывы может вызвать ее соприкосновение со способными окисляться веществами. Хлорная кислота находит применение при анализах, в частности для выделения более летучих кислот из их солей.

61) В разбавленных водных растворах $HClO_4$ не восстанавливается такими сильными восстановителями, как HI, H_2S, SO_2 и водород в момент выделения. Даже концентрированная кислота становится очень активным окислителем лишь при температуре кипения (когда она легко растворяет, в частности, специальные стали).

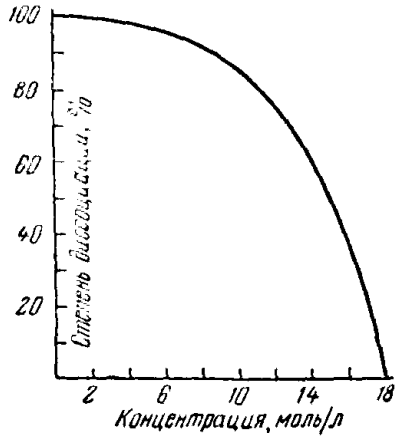


Рис. VII-10. Электролитическая диссоциация $HClO_4$.

62) Хотя $HClO_4$ является самой сильной из известных кислот, наличие недиссоциированных молекул в ее растворах установлено несколькими методами. Как видно из рис. VII-10, заметным оно становится лишь в достаточно крепких растворах. Для константы равновесия $HClO_4 \rightleftarrows H^+ + ClO_4^-$ получено значение $K = 38$. По другим данным, хлорная кислота ионизирована в растворах еще значительнее, чем то показано на рис. VII-10.

63) Входящий в состав перхлоратов анион ClO_4^- представляет собой тетраэдр с хлором в центре [$d(ClO) = 1{,}44$ Å] и силовой константой связи $k = 8{,}2$. Сродство к электрону радикала ClO_4 оценивается в 134 *ккал/моль*.

64) Из безводных перхлоратов без разложения плавится только $LiClO_4$ (т. пл. 236 °С).

Вообще говоря, их термическое разложение может идти по двум схемам: с образованием хлорида металла и кислорода или окисла металла, хлора и кислорода. Для солей Cs, Rb, K характерен первый путь, для солей Na, Li, Ba, Sr, Ca преимущественно он же, а для солей Mg и большинства других металлов основным становится второй путь распада.

65) Растворимость некоторых перхлоратов (*г* на 100 *г* растворителя при 25 °С) в воде, спирте и ацетоне сопоставлена ниже:

	$LiClO_4$	$NaClO_4$	$KClO_4$	$Mg(ClO_4)_2$	$Ca(ClO_4)_2$	$Ba(ClO_4)_2$
H_2O	60	210	2,1	100	189	198
C_2H_5OH . . .	152	15	0,01	24	166	125
$(CH_3)_2CO$ . . .	137	52	0,16	43	150	125

Безводный перхлорат лития хорошо растворим и в эфире (с образованием 6 *М* раствора), тогда как кристаллогидрат $LiClO_4 \cdot 3H_2O$ растворим весьма мало. Следует отметить, что растворы перхлоратов в органических жидкостях, как правило, взрывоопасны.

Некоторые перхлораты (особенно NH_4ClO_4) используются в реактивной технике. Из смешанных производных интересна соль ксенона — $FXeClO_4$. По перхлоратам имеется монография *.

66) Взаимодействием 72%-ной $HClO_4$ с фтором получен бесцветный *фторперхлорат* — $FClO_4$. Это малоустойчивое соединение (т. пл. —167, т. кип. —16 °С) обладает резким запахом и весьма реакционноспособно. И в газообразном, и в жидком состоянии оно может разлагаться со взрывом.

* Шумахер Н. Перхлораты (свойства, производство и применение). Пер. с англ., под ред. Л. С. Гейнца. М., Госхимиздат, 1963. 274 с.

67) Длительным взаимодействием избытка $CsClO_4$ с $ClSO_3F$ (VIII § 1 доп. 85) при —45 °С был получен *хлорперхлорат* $ClClO_4$. Вещество это описывается как устойчивая лишь при низких температурах светло-желтая жидкость (т. пл. —117 °С). Экстраполяция давления ее пара дает температуру кипения 45 °С. Наличие в молекуле хлорперхлората положительно поляризованного атома хлора устанавливается протекающими при —78 °С реакциями по схемам $HCl + ClOClO_3 = Cl_2 + HClO_4$ и $AgCl + ClOClO_3 = Cl_2 + AgClO_4$. Взрывоопасность $ClClO_4$ меньше, чем $FClO_4$.

68) Если фторперхлорат является продуктом замещения на фтор водорода хлориой кислоты, то в качестве продукта аналогичного замещения ее гидроксила можно рассматривать *фторхлортриоксид* («перхлорилфторид») — $FClO_3$. Последний образуется при действии фтора на сухой $KClO_3$ и представляет собой бесцветный газ (т. пл. —148, т. кип. —47 °С) с характерным сладковатым запахом. Удобнее получать его по схеме $MClO_4 + HSO_3F = MHSO_4 + FClO_3$ действием на перхлорат смеси хлорсульфоновой кислоты и SbF_5 (которая играет роль катализатора). Теплота образования $FClO_3$ из элементов равна —5 *ккал/моль*, а для энергий связей даются значения 60 (FCl) и 57 (ClO) *ккал/моль*. Молекула $FClO_3$ имеет структуру несколько искаженного тетраэдра с хлором около центра [d(ClO) = 1,40, d(FCl) = 1,61 Å, ∠OClO = 115°, FClO = 103°] и практически неполярна ($\mu = 0{,}02$).

Фторхлортриоксид термически устойчив до 400 °С, не гидролизуется даже горячей водой (и холодными щелочами), нерастворим в жидком фтористом водороде, умеренно токсичен и сам по себе невзрывчат (но способен давать взрывчатые смеси с некоторыми органическими веществами). Так как его критическая температура довольно высока (+95 °С), он может храниться и транспортироваться в сжиженном состоянии (при 25 °С давление пара составляет 12 *атм*). Окислительная активность $FClO_3$ в обычных условиях невелика, но быстро возрастает при нагревании. Поэтому реакции окисления им хорошо поддаются температурному регулированию. Вещество это представляет значительный интерес для реактивной техники. Существует также указание на то, что оно обладает наивысшим из всех газов значением диэлектрической проницаемости. По фторхлортриоксиду имеется обзорная статья *.

69) Взаимодействием F_2O_2 с ClF при —150 °С было получено фиолетовое вещество, состав которого описывается формулой $(F_3ClO_2)_n$. Это устойчивое лишь при очень низких температурах соединение чрезвычайно реакционноспособно.

Вместе с тем, другим путем был синтезирован устойчивый при 25 °С оксофторид того же состава. Сообщалось, что молекула F_3ClO_2 представляет собой тригональную бипирамиду, в которой аксиальное положение занимают два атома фтора. Свойства этого интересного соединения пока не описаны.

70) Хлорный ангидрид (т. пл. —93, т. кип. 83 °С) является сильно эндотермичным соединением (теплота образования из элементов —60 *ккал/моль*). Строение его молекулы отвечает формуле $O_3Cl—O—ClO_3$. Угол при кислородном атоме, соединяющем обе пирамиды ClO_3, составляет 119° [при d(OCl) = 1,71 Å], а угол O—Cl=O равен 115° [при d(ClO) = 1,41 Å]. Молекула характеризуется отчетливо выраженной полярностью ($\mu = 0{,}72$). С такими веществами, как сера, фосфор, бумага, опилки и т. п., Cl_2O_7 при обычных температурах не реагирует, но соприкосновение его с иодом сопровождается взрывом. Хлорный ангидрид смешивается с четыреххлористым углеродом в любых соотношениях. При термическом разложении Cl_2O_7 первичным актом является разрыв одной из связей O—Cl (с образованием радикалов ClO_3 и ClO_4). Энергия этой связи оценивается в 48 *ккал/моль*.

71) Из двух радикалов, первично возникающих при термическом распаде хлорного ангидрида, к более или менее устойчивому существованию способен, по-видимому, лишь ClO_3. *Трехокись хлора* (хлортриоксид) образуется при действии на ClO_2 озона и представляет собой темно-красное масло (т. замерз. +3 °С). Жидкость примерно на 99% состоит из удвоенных молекул (Cl_2O_6), тогда как в парообразном состоянии равновесие $Cl_2O_6 + 2\ ккал \rightleftarrows 2ClO_3$ очень сильно смещено вправо.

* Хуторецкий В. М., Охлобыстина Л. В., Файнзильберг А. А., Успехи химии, 1967, № 3, 377.

Молекулы ClO_3 уже при обычных температурах постепенно разлагаются, в основном на ClO_2 и O_2 (энергия активации этого распада составляет лишь 12 *ккал/моль*), тогда как в жидком состоянии Cl_2O_6 гораздо устойчивее. Ее сравнительно высокая температура замерзания говорит о наличии в жидкости равновесия по схеме $ClO_3 + ClO_3 \rightleftarrows ClO_2^+ClO_4^-$. Из всех окислов хлора трехокись наименее летуча и сама по себе наименее взрывчата.

Взаимодействие ее с безводной HF идет по уравнению $Cl_2O_6 + HF = HClO_4 + FClO_2$. С водой протекает энергичная (вплоть до взрыва) реакция по схеме: $Cl_2O_6 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$. Рассматриваемый окисел является, таким образом, смешанным ангидридом хлорноватой и хлорной кислот.

72) Радикал ClO_4 образуется как промежуточный продукт, в частности при электролизе перхлоратов. Ни сам он, ни его димерная форма (Cl_2O_8) к сколько-нибудь устойчивому существованию, по-видимому, не способны. Предполагавшееся ранее образование перекиси хлора в эфирном растворе по реакции $I_2 + 2AgClO_4 = 2AgI\downarrow + Cl_2O_8$ не подтверждается.

73) Так как наиболее устойчивой из всех кислородных кислот хлора является $HClO_4$, можно было бы ожидать, что при взаимодействии хлора со щелочью должны сразу образовываться ее соли. Однако сперва получаются менее устойчивые соединения, которые затем лишь постепенно (быстрее — при нагревании) переходят в более устойчивые. На основе изучения ряда подобных случаев уже Гей-Люссак (1842 г.) наметил так называемое правило ступеней реакции: при химических процессах вначале обычно образуются не наиболее устойчивые вещества, а самые близкие по неустойчивости к исходной системе.

Во всех тех случаях, когда дальнейшие превращения относительно менее устойчивых продуктов реакции осуществляются очень быстро или, наоборот, очень медленно, мы практически их либо не замечаем, либо не считаем промежуточными продуктами. Поэтому выражаемое правилом ступеней реакции обобщение сразу и не бросается в глаза. Между тем при рассмотрении хода протекания химических процессов оно часто оказывается весьма полезным.

§ 3. Адсорбция. Еще в конце XVIII века было известно, что на поверхности твердых тел способны поглощаться газы, пары и растворенные вещества. Явление это носит название *адсорбции*. Особенно часто приходится встречаться с адсорбцией паров воды, более или менее поглощаемых поверхностью всех предметов, находящихся в соприкосновении с воздухом. Такая адсорбированная или, как ее иногда называют, гигроскопическая вода существенно влияет на некоторые свойства самих поглощающих веществ, и поэтому с ней приходится считаться при многих производственных процессах.

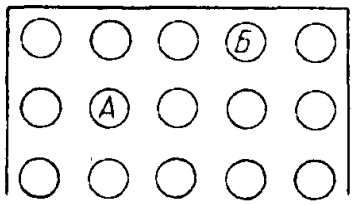


Рис. VII-11. Схема происхождения адсорбционного поля.

Одним из веществ с наиболее сильно развитой способностью к адсорбции, т. е. *поглощению на поверхности*, является древесный уголь. Обработка перегретым паром при высокой температуре сильно повышает его адсорбционные качества, и такой активированный уголь стал важнейшей составной частью основного средства защиты дыхательных путей от отравляющих веществ — противогаза.

Происхождение адсорбционной способности можно наглядно представить себе на основе рис. VII-11. У любого твердого тела отдельные его частицы (атомы, молекулы или ионы) расположены в известном порядке. При этом частица внутри тела находится в иных условиях, чем расположенная на его поверхности. Действительно, частица *А* окружена другими равномерно со всех сторон. Ее внешнее силовое поле,

следовательно, со всех сторон одинаково компенсировано подобными же полями соседних частиц. В ином положении находится частица *Б*, так как ее поле с внешней стороны не компенсировано. Поэтому на поверхности сохраняется свободное силовое поле, за счет которого к твердому телу и могут притягиваться частицы тех или других веществ из соприкасающегося с ним газа или раствора.

Сила адсорбционного поля и его характер определяются природой данного *адсорбента* (поглотителя) и расположением частиц на его поверхности. Кроме того, адсорбционная способность зависит и от величины поверхности. Поэтому естественно, что отдельные адсорбенты могут сильно отличаться друг от друга по своей поглотительной способности как количественно, так и качественно.[1–10]

Практическое значение адсорбционных явлений очень велико. Противогазы той или иной конструкции широко применяются при работе в различных вредных производствах. Адсорбция непосредственно используется при выработке сахара (для его очистки), в нефтяной промышленности (для улавливания бензина из природных газов) и т. д. Адсорбционные процессы лежат в основе крашения тканей, дубления кож и т. д. В результате адсорбции некоторых веществ понижается твердость металлов и горных пород, что облегчает их механическую обработку.

Адсорбция играет основную роль при протекании многих каталитических реакций и в химии коллоидных растворов. На ней основаны также некоторые важные реакции и методы аналитической химии. Так, лучшая реакция для открытия свободного иода — синее окрашивание им крахмала — обусловлена образованием адсорбционного соединения. Очень большое значение для науки и техники имеет т. н. хроматографический метод разделения веществ, основанный на различном поглощении адсорбентом отдельных составных частей исходной смеси.[11]

Дополнения

1) Основную роль при адсорбции играют обычно дисперсионные силы (III § 7). Наиболее часто применяемыми поглотителями являются активированный уголь и приготовленный в особых условиях кремнезем (SiO_2) — т. н. силикагель. Хотя удельная поверхность обоих этих адсорбентов примерно одинакова (порядка сотен квадратных метров на грамм), по характеру своего действия они существенно различны. Так, из растворов различных органических веществ в воде уголь поглощает преимущественно эти вещества, а силикагель — главным образом воду, уголь хорошо адсорбирует из водных растворов кислоты и плохо щелочи, силикагель — наоборот. Характер поглощения и его величина весьма сильно зависят от предварительной обработки адсорбента и структуры его активной поверхности. В еще большей степени проявляется их зависимость от природы самого адсорбируемого вещества (адсорбата). Например, уголь гораздо лучше поглощает из водных растворов органические вещества, чем неорганические, азотную кислоту лучше, чем соляную, и т. д.

2) Адсорбционная способность является свойством не только твердого тела, но и вообще любой поверхности раздела двух фаз. Практически приходится иметь дело главным образом с адсорбцией на твердых телах. При этом к первому ряду адсорбированных молекул может, вообще говоря, притянуться следующий и т. д., в результате чего около поверхности поглотителя образуется полимолекулярный (т. е. состоящий из многих рядов) адсорбционный слой. Однако притяжение каждого последующего ряда быстро ослабляется и часто происходит образование лишь мономолекулярного слоя.

3) Адсорбированные поверхностью частицы не неподвижны, а совершают известные колебательные движения в ее плоскости. При этом некоторые из них могут

оторваться и вновь перейти в соприкасающуюся с поглотителем фазу (газ или раствор). С другой стороны, о поверхность поглотителя непрерывно ударяются новые молекулы, и часть их может на ней задержаться. В результате одновременного наличия обоих процессов устанавливается динамическое *адсорбционное равновесие*, т. е. состояние, при котором за единицу времени столько же частиц на поверхности вновь задерживается, сколько и удаляется с нее.

4) Помимо природы адсорбента на положение адсорбционного равновесия сильно влияет концентрация поглощаемого вещества в соприкасающейся с поглотителем фазе. Действительно, при ее увеличении возрастает и число частиц, находящихся в каждый данный момент на поверхности поглотителя, т. е. величина адсорбции. Однако отношение числа адсорбированных молекул к их общему числу в системе будет при этом становиться меньше. Таким образом, вместе с возрастанием абсолютной величины адсорбции ее относительная величина (адсорбированная часть в %) по мере повышения концентрации уменьшается.

Существенное влияние на положение адсорбционного равновесия оказывает и изменение температуры. Так как энергия движения молекул увеличивается с ее повышением, последнее вызывает уменьшение адсорбции. Это находится в соответствии с принципом смещения равновесий, так как адсорбция сопровождается выделением тепла. *Теплота адсорбции* может быть в отдельных случаях очень различной. Например, при адсорбции NH_3 на Cu она равна 7 *ккал/моль*, на Ni — 11 *ккал/моль* и на Fe — 17 *ккал/моль*.

5) В некоторых случаях смещение адсорбционного равновесия имеет место в результате происходящих на поверхности *вторичных* процессов. Одним из них может быть растворение адсорбированного вещества в поглотителе, т. е. переход его с поверхности внутрь последнего (абсорбция). При этом поверхность освобождается и может адсорбировать новые порции поглощаемого вещества. Именно так, по-видимому, протекает поглощение водорода металлическим палладием. Рассматриваемые в совокупности процессы адсорбции и абсорбции носят общее название *сорбции*.

Другим фактором, смещающим адсорбционное равновесие, являются химические реакции на поверхности. Последние могут протекать как между различными одновременно адсорбированными веществами, так и между адсорбированным веществом и самим поглотителем. Процессы первого типа относятся к каталитическим и подробнее рассмотрены в следующем разделе. Реакции второго типа часто ведут к избирательной адсорбции поверхностью того вещества, которое химически реагирует с адсорбентом (хемосорбция), и к изменению при этом самого характера поверхности. Именно подобными реакциями обусловлено, в частности, сильное поглощение щелочей силикагелем.

Наконец, смещение адсорбционного равновесия может произойти в результате введения (или образования в процессе реакции на поверхности) какого-либо вещества, лучше адсорбирующегося, чем первоначальное. В этом случае будет иметь место вытеснение вновь введенным веществом адсорбированного ранее, т. е. смещение уже установившегося равновесия. Если, например, адсорбировавший HCl уголь обработать раствором HNO_3, то бо́льшая часть HCl заменится на его поверхности азотной кислотой и перейдет обратно в раствор.

6) Наиболее просты закономерности, наблюдающиеся при адсорбции газов. Как правило, газ адсорбируется тем лучше, чем выше его критическая температура. Так как температура кипения приблизительно пропорциональна критической (составляя около $^2/_3$ ее, если считать по абсолютной шкале), ту же закономерность можно выразить и иначе: вещество обычно поглощается из газовой фазы тем лучше, чем выше его точка кипения. Этим объясняется, почему при прохождении сквозь противогаз воздуха, содержащего хлор, задерживается именно хлор, а не кислород или азот. Этим же обусловлено поглощение поверхностью твердых тел из воздуха главным образом водяных паров, а не каких-либо других газов. На практическом использовании подобных различий основаны некоторые важные методы разделения газовых смесей, в частности получение из воздуха криптона и ксенона путем их адсорбции при низких температу-

рах и последующего обратного выделения с поверхности адсорбента (десорбции) при нагревании.

7) Поглощение паров некоторых веществ в тонких порах (капиллярах) адсорбента может приводить к сжижению (конденсации) адсорбента. Такая капиллярная конденсация обусловлена действием силового поля адсорбента, которое проявляется тем сильнее, чем меньше радиус капилляра. В результате этого действия давление пара адсорбированного вещества понижается, что и ведет к его конденсации.

В соответствии с понижением давления пара наблюдается повышение точки кипения жидкости, заключенной в тонких порах. Интересно, что радиус пор играет при этом гораздо бо́льшую роль, чем природа адсорбента. Так, на четырех совершенно различных адсорбентах (в том числе угле и силикагеле) была экспериментально установлена следующая, приблизительно одинаковая зависимость температуры кипения воды от радиуса пор:

Радиус пор, Å	1060	102	30	15,5	9
Температура кипения воды, °С . . .	102,4	104,9	112,6	121,2	134,1

8) С капиллярной конденсацией связана интересная идея тепловой трубки, которая может служить в качестве и передатчика тепла, и регулятора температуры. Такое устройство представляет собой тонкостенный металлический цилиндр, внутренние стенки которого выложены пористым материалом, пропитанным летучей в заданных температурных условиях жидкостью. Цилиндр вакуумирован и герметически закрыт с обоих концов. При нагреве одного из них жидкость в нем испаряется, а в другом конце конденсируется, после чего по капиллярам пористой обкладки (или тонким продольным прорезям на внутренней стенке) возвращается к месту нагрева. Таким путем тепло непрерывно передается по трубке, и тем эффективнее, чем выше теплота испарения рабочей жидкости. Меняя соотношение площадей обоих концов, можно ослаблять или усиливать тепловой поток, приходящийся на единицу поверхности, т. е. использовать трубку и как «тепловой трансформатор».

9) При адсорбции из растворов адсорбироваться может уже не только растворенное вещество, но и сам растворитель. Единственная наблюдающаяся здесь общая закономерность состоит в том, что вещество обычно поглощается из растворов тем лучше, чем меньше его растворимость в данном растворителе. С этим связано более или менее полное вымывание («элюирование») уже адсорбированного вещества при замене одного растворителя другим, лучше его растворяющим.

10) Особым случаем адсорбции из растворов является поглощение поверхностью построенного по ионному типу осадка одних ионов преимущественно перед другими. При этом обычно соблюдается общее правило, согласно которому предпочтительно адсорбируются ионы, образующие труднорастворимое или малодиссоциированное соединение с противоположно заряженным ионом самого осадка.

Особенно часто приходится встречаться с поглощением поверхностью осадка тех ионов, которые входят в его собственный состав. Например, если производить осаждение $AgNO_3$ избытком раствора HCl, поглощаются главным образом ионы Cl^-. Наоборот, при осаждении HCl избытком $AgNO_3$ на AgCl адсорбируются преимущественно ионы Ag^+.

Поглощаться подобным образом могут не только ионы самого осадка. Например, если в разбавленный раствор соли свинца добавить достаточное количество кристаллов $BaSO_4$ (полученных при избытке H_2SO_4), то за счет адсорбции на их поверхности ионов Pb^{2+} можно практически нацело освободить раствор от свинца. Само собой разумеется, что при этом осадком увлекается и эквивалентное количество тех или иных анионов, что является, однако, уже вторичным процессом.

11) Детальное изучение продукта взаимодействия иода с крахмалом показало, что он является аддуктом (V § 2 доп. 4), причем атомы иода располагаются в каналах крахмала цепями типа ...I...I...I...I..., с единым ядерным расстоянием $d(\mathrm{II}) = 3{,}06$ Å. Его значительное увеличение по сравнению с характерным для индивидуальной

молекулы иода (2,67 Å) показывает, что связь I—I в аддукте существенно ослаблена. Этим и обусловлено, по-видимому, появление интенсивной синей окраски.

После образования синего аддукта иод перестает обжигать соприкасающиеся с ним ткани тела, но сохраняет свои бактерицидные свойства. Под названием иоднол такой аддукт находит медицинское использование при лечении ряда заболеваний (грибковых, гнойных, дизентерии и др.).

§ 4. Подгруппа брома. Содержание в земной коре *брома* составляет $3 \cdot 10^{-5}$%, а *иода* $4 \cdot 10^{-6}$%. По характеру распределения в природе оба элемента очень похожи на хлор, но образование вторичных скоплений для них нехарактерно. Содержание в природе *астата* ничтожно мало, и свойства этого элемента почти не изучены.[1]

Основными источниками промышленного получения брома являются воды некоторых соляных озер (0,01—0,5% Br) и морская вода (в среднем 0,007% Br). Частично он добывается также из бромистых соединений, примеси которых обычно содержатся в природных месторождениях калийных солей, и из буровых вод нефтеносных районов (0,01—0,1% Br).

Для промышленной добычи иода основное значение имеют именно буровые воды, содержащие в среднем 0,003% I. Другим источником этого элемента является зола морских водорослей.

Для получения свободных брома и иода можно воспользоваться вытеснением их хлором. Бром выделяется из раствора исходной соли в виде тяжелой жидкости, иод — в твердом состоянии.[2–5]

По основным физическим свойствам бром и иод закономерно укладываются в один ряд с хлором и фтором, как это видно из приводимой ниже таблицы (в которую включен также водород):

Химическая формула	Молекулярный вес (округленно)	При обычных условиях		Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
		агрегатное состояние	цвет		
H_2	2	Газ	Бесцветный . . .	—259	—253
F_2	38	Газ	Почти бесцветный	—220	—188
Cl_2	71	Газ	Желто-зеленый	—101	—34
Br_2	160	Жидкость	Темно-коричневый	—7	59
I_2	254	Твердое тело	Темно-серый . .	114	186

Плотность брома равна 3,1, иода 4,9 *г/см*^{3}. Так как давление пара твердого иода очень велико, он при нагревании легко возгоняется. Возгонкой технического иода пользуются для его очистки.[6, 7]

Темно-фиолетовые пары иода и красно-коричневые пары брома (в еще большей степени) обладают резким запахом. По действию на организмы бром близок к хлору. Бром применяется главным образом для выработки специальных добавок к моторным бензинам. Иод в виде 5%-ного спиртового раствора («иодной настойки») применяется для стерилизации ран. Соединения обоих тяжелых галоидов имеют большое значение для фотографии, медицины и т. д. Ежегодная мировая выработка брома исчисляется десятками тысяч тонн, иода — тысячами тонн.[8–10]

Растворимость брома в воде составляет около 35 *г*, а иода — 0,3 *г* на литр. Оба эти галоида (и астат) гораздо лучше растворяются в различных органических растворителях.[11–13]

По своей наиболее характерной химической функции бром и иод являются одновалентными металлоидами. Некоторые число-

вые характеристики обоих элементов сопоставлены ниже с аналогичными данными для хлора и фтора (Г — общее обозначение галоида):

Молекула $Г_2$	Ядерное расстояние, Å	Энергия диссоциации, *ккал/моль*	Атом Г	Эффективный радиус, Å	Сродство к электрону, *ккал/г-атом*	Ион $Г^-$	Эффективный радиус, Å	Энергия гидратации, *ккал/г-ион*
F_2	1,42	38	F	0,71	81	F^-	1,33	116
Cl_2	1,98	58	Cl	0,99	85	Cl^-	1,81	84
Br_2	2,29	46	Br	1,14	79	Br^-	1,96	76
I_2	2,67	36	I	1,33	72	I^-	2,20	67

Металлоидная активность галоида (в растворе) пропорциональна энергии, выделяющейся при переходе его атома от обычного состояния к гидратированному иону Г′. Энергия эта равна алгебраической сумме половины энергии диссоциации молекулы $Г_2$, сродства атома Г к электрону и энергии гидратации иона $Г^-$. Если галоид при обычных условиях не газообразен, то должна быть учтена также теплота его испарения (приблизительно 4 *ккал/г-атом* для Br и 7 *ккал/г-атом* для I). Такая суммарная энергия имеет следующие значения (*ккал/г-атом*):

F	Cl	Br	I
178	140	128	114

В связи с уменьшением этих значений по ряду F—Cl—Br—I каждый галоид способен вытеснять все стоящие правее него из их соединений. Например, бром вытесняется хлором по уравнению:

$$Cl_2 + 2Br' = 2Cl' + Br_2 + 2(140 - 128)\ ккал = 2Cl' + Br_2 + 24\ ккал$$

Химическая активность брома и иода меньше, чем у хлора, но все же велика. Со многими металлами и некоторыми элементами металлоидного характера (например, фосфором) они способны взаимодействовать в обычных условиях. При этом бром по активности мало уступает хлору, тогда как иод отличается от него уже значительно. [14–32].

Взаимодействие брома с водородом происходит лишь при нагревании. Иод с водородом реагирует только при достаточно сильном нагревании и не полностью, так как начинает идти обратная реакция — разложение иодистого водорода. Оба галоидоводорода удобно получать разложением водой соответствующих галоидных соединений фосфора по схеме

$$PГ_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HГ\uparrow$$

Реакция легко идет уже при обычной температуре. [33]

Подобно хлористому водороду, HBr и HI представляют собой бесцветные газы, очень хорошо растворимые в воде. Некоторые их свойства сопоставлены со свойствами HF и HCl в приводимой ниже таблице и

Галоидоводород	Теплота образования из элементов, *ккал/моль*	Ядерное расстояние, Å	Длина молекулярного диполя, Å	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C	Растворимость, *моль/л* H_2O при 10 °C	Степень диссоциации в 0,1 н. растворе, %
HF	65	0,92	0,36	—83	+19,5	∞	9,0
HCl	22	1,28	0,23	—114	—85	14	92,6
HBr	*8*	*1,41*	*0,17*	*—87*	*—67*	15	93,5
HI	—6	1,62	0,09	—51	—35	12	95,0

на рис. VII-12, на котором показаны также и радиусы ионов $Г^-$. Как видно из рисунка, по ряду HI—HBr—HCl свойства изменяются весьма закономерно, тогда как при дальнейшем переходе к HF наблюдается более или менее резкий их скачок, иногда даже в направлении, обратном общему ходу. Обусловлено это сильной ассоциацией фтористого водорода, отсутствующей у его аналогов.[34–37]

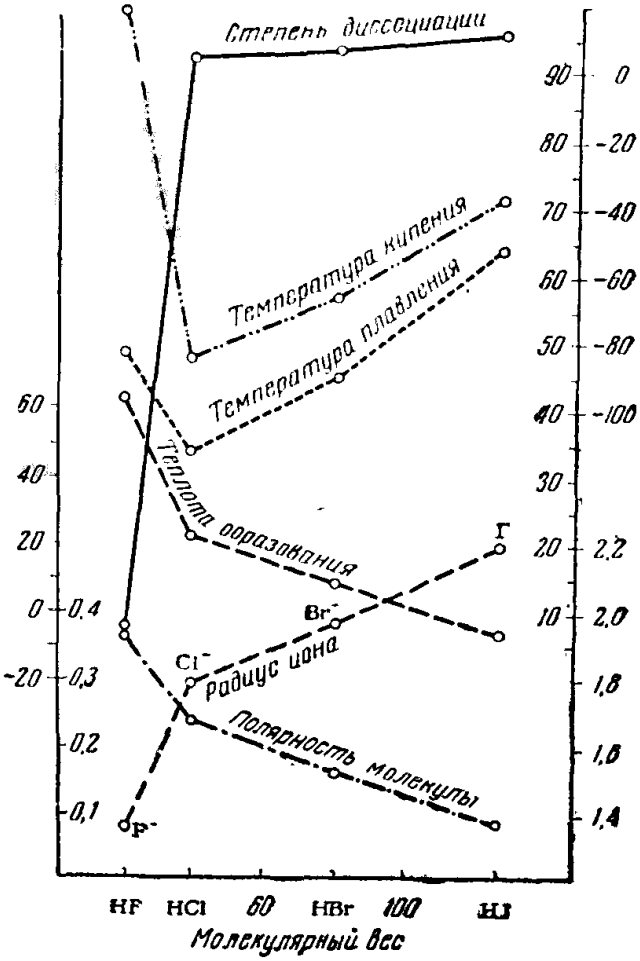


Рис. VII-12. Свойства галондоводородов.

По химическим свойствам HBr и HI очень похожи на хлористый водород. Подобно последнему в безводном состоянии они не действуют на большинство металлов, а в водных растворах дают очень сильные *бромистоводородную* и *иодистоводородную* кислоты. Соли первой носят название бромистых или бромидов, второй — иодистых или иодидов (а производные галоидоводородных кислот вообще — галогенидов или галидов). Растворимость бромидов и иодидов в большинстве случаев подобна растворимости соответствующих хлоридов. Возможность существования в виде отрицательно одновалентного иона установлена и для астата.

Существенное различие между HI, HBr и HCl наблюдается в их отношении к окислителям. Молекулярный кислород постепенно окисляет иодистоводородную кислоту уже при обычной температуре (причем под действием света реакция сильно ускоряется):

$$O_2 + 4HI = 2H_2O + I_2$$

Бромистоводородная кислота взаимодействует с ним гораздо медленнее, а соляная вовсе не окисляется молекулярным кислородом. Так как, однако, соляная кислота способна окисляться под действием MnO_2 и т. п., из изложенного следует, что галоидоводороды (кроме HF) могут служить в качестве веществ, отнимающих кислород, т. е. в качестве восстановителей, причем наиболее активным в этом отношении является HI. Газообразный иодистый водород способен даже гореть в кислороде (с образованием H_2O и I_2). Легкая окисляемость в растворах характерна и для производных отрицательно одновалентного астата.[38–40]

При рассмотрении кислородных соединений брома и иода, как и в случае хлора, удобно исходить из обратимой реакции

$$Г_2 + H_2O \rightleftharpoons HГ + HOГ$$

равновесие которой при переходе от хлора к брому и затем иоду все более смещается влево.[41]

Растворы *бромноватистой* (HOBr) и *иодноватистой* (HOI) кислот могут быть получены аналогично хлорноватистой кислоте. Обе кислоты являются неустойчивыми соединениями и сильными окислителями. По ряду HOCl—HOBr—HOI и устойчивость, и окислительная активность уменьшаются.

В том же направлении, от хлора к иоду, ослабляется и кислотный характер соединений HOГ. Бромноватистая кислота является уже очень слабой, тогда как иодноватистая обладает амфотерными свойствами. Обе кислоты известны только в разбавленных растворах желтоватой или зеленоватой окраски со своеобразными запахами.[42–44]

Помимо окислительного распада, для HOBr и HOI очень характерны реакции по схеме

$$3HOГ = 2HГ + HГO_3$$

ведущие к образованию *бромноватой* ($HBrO_3$) или *иодноватой* (HIO_3) кислоты. Первая известна только в растворах, а вторая может быть выделена в виде легкорастворимых кристаллов. Обе кислоты бесцветны.

Бромноватая кислота очень похожа по свойствам на $HClO_3$, тогда как и окислительные, и кислотные свойства иодноватой выражены значительно слабее. По ряду $HClO_3$—$HBrO_3$—HIO_3 растворимость солей, как правило, уменьшается. Подобно хлоратам, броматы и иодаты в щелочных и нейтральных средах окислителями не являются.[45–48]

Осторожным обезвоживанием HIO_3 может быть получен белый порошок *иодноватого ангидрида* — I_2O_5. Он обладает сильными окислительными свойствами, а с водой вновь дает иодноватую кислоту.[49–52]

Соли *бромной* кислоты ($HBrO_4$) образуются при окислении броматов фтором в щелочной среде:

$$NaBrO_3 + F_2 + 2NaOH = 2NaF + NaBrO_4 + H_2O$$

Сама кислота по силе близка к хлорной, но гораздо менее устойчива (известна только в растворе) и является более сильным окислителем. Ее соли (перброматы) похожи по свойствам на перхлораты.

Иодная кислота (HIO_4) может быть получена электролизом раствора HIO_3 [по схеме $H_2O + HIO_3 = H_2\uparrow$(катод) $+ HIO_4$(анод)]. Выделяется она в виде бесцветного кристаллогидрата $HIO_4 \cdot 2H_2O$. Кислотные свойства HIO_4 выражены несравненно слабее, чем у $HClO_4$, а окислительные, наоборот, гораздо более отчетливо. Большинство солей иодной кислоты (периодатов) малорастворимо в воде.[53–60]

Как видно из рассмотренного выше материала, аналогия брома и иода с хлором в их кислородных соединениях выражена уже далеко не столь полно, как в водородных: закономерный характер изменения свойств при переходе по ряду Cl—Br—I здесь ограничивается главным образом кислотами типов HOГ и $HГO_3$ и их солями. О кислородных соединениях астата известно лишь, что они существуют, причем высшая степень окисления отвечает иону AtO_3^-, т. е. валентности +5.[61]

Дополнения

1) Природный бром состоит из смеси изотопов ^{79}Br (50,5%) и ^{81}Br (49,5%), тогда как иод является «чистым» элементом — состоит из атомов ^{127}I. Для астата известны только радиоактивные изотопы с небольшой продолжительностью жизни атомов (в среднем 12 ч для наиболее долгоживущего ^{210}At).

Иод был открыт в 1811 г., бром — в 1826 г. Существование астата предусматривалось уже Д. И. Менделеевым. Элемент этот был получен искусственно в 1940 г. Происхождение брома и иода земной поверхности такое же, как хлора и фтора (§ 2

доп. 2) — основные массы обоих элементов выделялись из горячих недр Земли в форме своих водородных соединений.

2) При получении брома из морской (или озерной) воды ее подкисляют серной кислотой до pH = 3,5 и обрабатывают хлором. Выделяющийся бром перегоняют током воздуха в раствор соды, который после достаточного насыщения бромом подкисляют. Реакции протекают по уравнениям: $2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$, затем $3Br_2 + 3Na_2CO_3 = 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2$ и, наконец, $5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3Br_2 + 3H_2O$.

Технический бром часто содержит примесь хлора. Для очистки его обрабатывают концентрированным раствором $CaBr_2$, причем хлор вытесняет бром, который при разбавлении раствора выделяется в виде тяжелого слоя, содержащего лишь очень немного (порядка 0,05%) растворенной воды.

В безводном состоянии бром может быть получен отгонкой из смеси с концентрированной H_2SO_4. Тройной точке на его диаграмме состояния отвечает температура —7,3 °C и давление 46 *мм рт. ст.* Жидкий бром имеет весьма низкое значение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 3$). Охлаждение его насыщенного водного раствора ведет к образованию кристаллогидрата $Br_2 \cdot 8H_2O$ (т. пл. 6 °C). Известен также нестойкий кристаллосольват с бензолом состава $Br_2 \cdot C_6H_6$ (т. пл. —14 °C).

3) Так как содержание иода в буровых водах очень мало, основной задачей при получении является его концентрирование. Это обычно достигается выделением иода в свободном состоянии (чаще всего — по реакции: $2NaI + 2NaNO_2 + 2H_2SO_4 = 2Na_2SO_4 + I_2 + 2NO + 2H_2O$) с последующей его адсорбцией на активированном угле. Из последнего иод извлекают горячим раствором едкого натра (по реакции: $3I_2 + 6NaOH = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$). После насыщения раствора подкислением его вновь выделяют свободный иод (по реакции $5NaI + NaIO_3 + 3H_2SO_4 = 3Na_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$).

4) Морская вода содержит около 0,000005% иода, который извлекается из нее некоторыми водорослями и накапливается ими. Например, широко используемая населением Китая и Японии в качестве пищевого продукта ламинария (морская капуста) содержит в воздушно-сухом состоянии около 0,5% иода.

5) Для получения иода из золы морских водорослей ее обрабатывают водой и после упаривания раствора оставляют его кристаллизоваться. Бо́льшая часть содержащихся в золе хлористых и сернокислых солей выпадает при этом в осадок, а иодистые соли, как более растворимые, остаются в растворе. Иод извлекают затем обработкой раствора хлором (или MnO_2 и H_2SO_4).

6) Для температур плавления и кипения астата даются значения 227 и 317 °C. Теплоты плавления брома, иода и астата равны соответственно 2,5, 3,8 и 5 *ккал/моль*, а теплоты их испарения (при температурах кипения) — 7,1, 10,0 и 13 *ккал/моль*. Критическая температура брома равна 311, иода — 553 °C. Интересно, что давление паров брома и иода в присутствии индифферентных газов (N_2 и др.) выше, чем при той же температуре без них.

7) Тройной точке на диаграмме состояния иода соответствует температура 116 °C и давление 90 *мм рт. ст.* Для получения жидкого иода необходимо, следовательно, создать такие условия, чтобы парциальное давление его паров превышало 90 *мм рт. ст.* (IV § 3 доп. 36). Это проще всего достигается нагреванием достаточно большого количества кристаллов иода в колбе с узким горлом.

Жидкий иод имеет довольно высокое значение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 11$). Он растворяет S, Se, Te, иодиды ряда металлов и многие органические соединения. Раствор в нем иодистого калия проводит электрический ток. Сам иод диссоциирован по схеме $I_2 \rightleftarrows I^- + I^+$, но диссоциация эта очень мала: $[I^+][I^-] = 10^{-42}$.

8) Физиологическая роль **бромистых** соединений в нормальной жизнедеятельности организма еще недостаточно выяснена. К их дополнительному введению наиболее чувствительна центральная нервная система: бромиды используются в медицине как успокаивающие средства при повышенной возбудимости. Чрезмерное их накопление способствует появлению кожных сыпей. Выводятся они из организма очень медленно (главным образом, с мочой). По токсическому действию паров бром похож на

хлор (§ 2 доп. 12). При ожоге кожи жидким бромом рекомендуется промыть пострадавшее место разбавленным раствором аммиака.

9) Соединения иода играют важную роль в регулировании обмена веществ. У животных организмов иод накапливается главным образом в щитовидной железе (аналогично ведет себя и вводимый в организм астат). Тело человека содержит около 25 *мг* иода, из которых примерно 15 *мг* находится в щитовидной железе. Из обычных продуктов питания наиболее богаты иодом лук и морская рыба. Недостаток иода служит причиной болезни, известной под названием «зоба». Болезнью этой иногда страдает поголовно все население тех местностей (главным образом удаленных от моря возвышенностей), в которых воздух, вода и пища содержат слишком мало иода. Ежедневное потребление небольших — порядка 0,1 *мг* — доз иодидов (в виде примеси к поваренной соли) позволяет полностью избавиться от этой болезни. В Китае больных зобом издавна лечили золой морских губок (которая содержит до 8,5% иода). При добавлении в пищу иодсодержащих водорослей у коров увеличивается удой молока, а у овец быстрее растет шерсть. Отмечено также благотворное влияние небольших доз иодистых соединений на яйценоскость кур, откорм свиней и т. д.

10) Широко применяемая «иодная настойка» может быть приготовлена смешиванием в равных долях 10%-ного раствора иода в спирте (95%) и 4%-ного водного раствора KI. Добавка иодистого калия повышает устойчивость жидкости при хранении. Следует отметить, что не только сам иод, но и многие его соединения (в частности, KI) хорошо всасываются организмом даже через неповрежденную кожу. Прием иодной настойки внутрь (1—5 капель на молоке) назначается иногда при атеросклерозе. Избыточное поступление иода в организм может вызвать некоторые неприятные явления (насморк, кожные сыпи и т. д.), исчезающие при прекращении приема иода.

11) Растворимость иода в воде сильно возрастает с повышением температуры и при 100 °C достигает 3,3 *г/л*. Органические жидкости растворяют его значительно лучше воды, как то видно из приводимых ниже примерных данных (в вес.% при обычных условиях):

C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	C_6H_6	$CHCl_3$	CCl_4	CS_2
20	24	12	2,5	2,5	13

12) Растворы иода в разных растворителях имеют различные окраски: фиолетовую, красную, коричневую и промежуточных оттенков. Так как состоящие из свободных молекул I_2 пары иода характеризуются сами по себе синей, а в смеси с воздухом фиолетовой окраской, наличие последней в растворе (например, в CCl_4 или HF) указывает на отсутствие заметной сольватации растворенных молекул иода. Напротив, коричневый цвет раствора (например, водного или спиртового) указывает на сильную сольватацию. В отличие от иода, цвет растворов брома почти не зависит от природы растворителя.

13) Благодаря лучшей, чем в воде, растворимости галоидов в органических растворителях, при соприкосновении водного раствора с органическим растворителем бо́льшая часть галоида переходит в последний. При этом галоид *распределяется* между органическим растворителем и водой в строго определенных отношениях. Если в качестве примера взять бром и сероуглерод (CS_2), то *отношение* концентрации брома в сероуглеродной фазе к концентрации его в водной при различных общих количествах растворенного брома остается постоянным и равным примерно 80.

В этом постоянстве *отношения концентраций* (точнее, отношения *активностей*) распределенного между двумя несмешивающимися растворителями вещества заключается так называемый *закон распределения*. Он верен, однако, лишь в том случае, если распределяемое вещество в обеих фазах имеет один и тот же состав (например, состоит из молекул) и не вступает в прямое химическое взаимодействие с растворителем. Найденное отношение концентраций (в данном примере 80) называется *коэффициентом распределения*. Величина его (при постоянной температуре) характерна для данной системы: растворитель *А* — распределяемое вещество — растворитель *Б*. Например, при замене сероуглерода на CCl_4 коэффициент распреде-

ления брома становится равным примерно 30. Распределение имеет большое техническое значение, так как часто позволяет избирательно извлекать (экстрагировать) то или иное вещество из раствора смеси веществ. По экстракции неорганических соединений имеется монография.*

14) Так как атом фтора существенно меньше атомов других галоидов, создаваемая внешними электронами плотность отрицательного заряда на его поверхности значительно выше. Этим и обусловлено, по-видимому, снижение как электронного сродства фтора, так и энергии диссоциации его молекулы сравнительно со значениями, ожидаемыми на основе хода изменения аналогичных величин по ряду I—Br—Cl.

15) Ионизационные потенциалы молекул Br_2 и I_2 равны соответственно 10,6 и 9,3 *в*, а их сродство к электрону оценивается в 59 *ккал/моль*. Силовые константы связей в молекулах галоидов имеют следующие значения: 4,5 (FF), 3,2 (ClCl), 2,4 (BrBr), 1,7 (II). Таким образом, связь F—F является наиболее «жесткой». Вместе с тем, как видно из рис. VII-13, при нагревании она разрывается легче всех остальных.

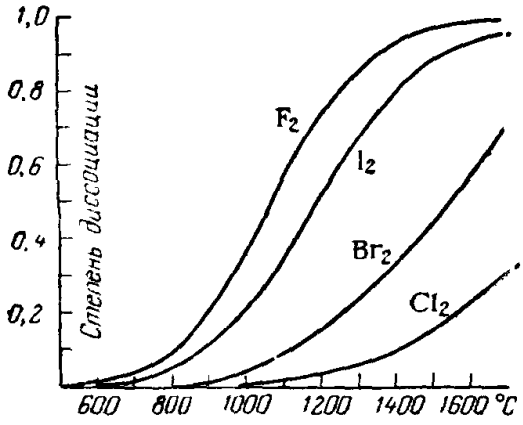


Рис. VII-13. Термическая диссоциация галоидов.

16) Для молекулы At_2 предположительно даются значения ионизационного потенциала 8,3 *в* и энергии диссоциации 26 *ккал/моль*. Следует отметить, что экспериментально эта молекула пока не обнаружена.

17) Подобно атомам фтора и хлора, в основном состоянии атомы брома ($4s^24p^5$) и иода ($5s^25p^5$) одновалентны. Рис. VII-14 показывает, что возбуждение их до трехвалентного состояния требует значительных затрат энергии. Данные для иода могут служить примером значительного искажения обычно принимаемой последовательности энергетических уровней (VI § 3 доп. 7). Ниже приводятся последовательные значения энергий ионизации брома и иода (*эв*):

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Br	11,84	21,6	35,9	47,3	59,7	88,6	103,0
I	10,45	19,1	(31,4)	(41,7)	(52,1)	(76,8)	(90,2)

18) Первый и второй ионизационные потенциалы астата оцениваются в 9,6 и 18,2 *в*. Для сродства к электрону атома At дается значение 66 *ккал/моль*, а для ионного радиуса At^- — 2,3 Å.

19) При выводе количественных характеристик сравнительной металлоидной активности галоидов в отсутствие воды вместо энергий гидратации должны учитываться энергии связей (в ковалентных системах) или энергии кристаллических решеток (в ионных системах). Как показывает приводимое ниже примерное сопоставление, все эти величины изменяются приблизительно однотипно:

	F	Cl	Br	I
Энергии гидратации ионов $Г^-$, *ккал/г-ион*	116	84	76	67
Энергии связей C—Г, *ккал/моль*	116	81	68	51
Энергии решеток NaГ, *ккал/моль*	219	186	177	165

Поэтому общий характер изменения металлоидной активности по ряду F—Cl—Br—I остается неизменным.

20) На образовании и последующем термическом разложении летучих иодидов основано *иодидное рафинирование* некоторых металлов (Cr, V, Ti и др.). Проводится оно в замкнутой системе путем взаимодействия иода с технически чистым образцом при 100—500 °C под давлением порядка 10^{-4} *мм рт. ст.*, причем пары обра-

* Экстракция неорганических веществ. Под ред. А. В. Николаева. Новосибирск, «Наука», 1970. 337 с.

зующегося иодида тут же термически разлагаются на поверхности нагретой до 1300—1500 °С проволоки. Иод вновь вступает в реакцию, а вокруг проволоки постепенно наращивается стержень обрабатываемого металла, свободного от нелетучих при условиях опыта примесей.

21) Некоторые свойства соединений галоидов друг с другом сопоставлены в приводимой ниже таблице.

Состав	ClF	ClF_3	ClF_5	BrF	BrF_3	BrF_5	IF_5	IF_7	BrCl	ICl	ICl_3	IBr
Агрегатное состояние	газ	газ	газ	жидк.	жидк.	жидк.	жидк.	газ	газ	тверд.	тверд.	тверд.
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	красн.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желт.	красн.	желт.	серый
Т. пл., °С	−156	−76	−93	−33	+9	−61	+10	+6 (2 атм)	−54	+27	+101 (16 атм)	+42
Т. кип., °С	−100	+12	−13	+20	+126	+41	+100	+5	+5 (разл.)	+97 (разл.)	+64 (разл.)	+119 (разл.)

Рис. VII-15 показывает, что зависимость температуры плавления и летучести от молекулярного веса у смешанных галидов типа $Г_2$ примерно такова же, как и у элементарных. Значения констант для IBr и BrCl близки к средним арифметическим из соответствующих величин для исходных элементов.

Возможно, что межгалоидные соединения типа $Г_2$ являются промежуточными продуктами реакций вытеснения одним галоидом другого. Например, вытеснение брома хлором описывается с этой точки зрения следующими последовательными реакциями: $Br' + Cl_2 = BrCl + Cl'$ и $Br' + BrCl = Br_2 + Cl'$.

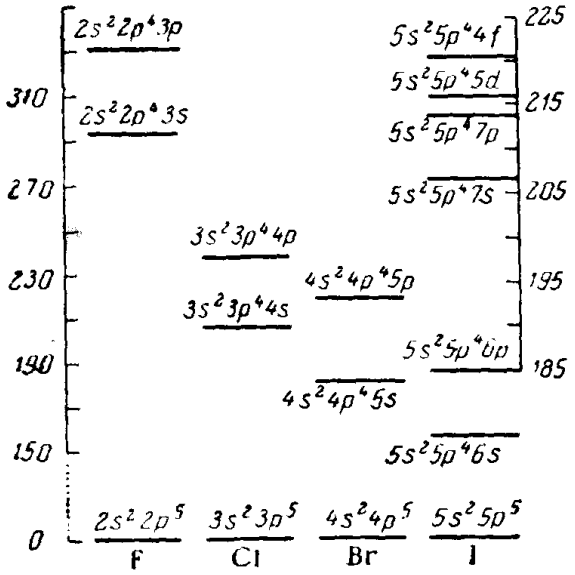


Рис. VII-14. Энергетические уровни атомов галоидов (*ккал/г-атом*).

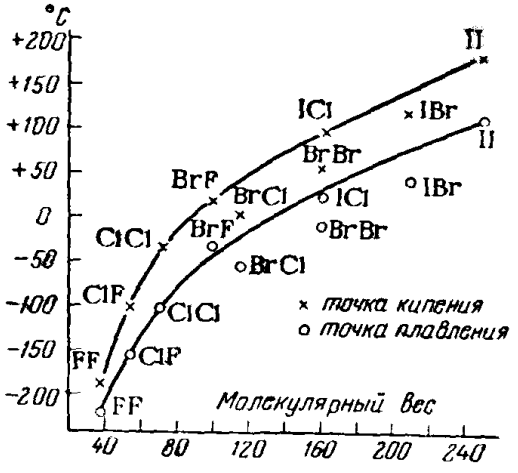


Рис. VII-15. Плавкость и летучесть галидов $Г_2$.

Все соединения галоидов друг с другом могут быть получены путем непосредственного взаимодействия элементов. Они являются веществами сравнительно малоустойчивыми и чрезвычайно реакционноспособными. По межгалоидным соединениям имеется монографическая сводка. *

22) Фториды хлора были рассмотрены ранее (§ 2 доп. 13—17). Фтористый бром (BrF) образуется из элементов с выделением тепла (10 *ккал/моль*). Связь Br—F характеризуется длиной $d(BrF) = 1{,}76$ Å, энергией диссоциации 60 *ккал/моль* и силовой константой $k = 4{,}0$. Молекула BrF полярна ($\mu = 1{,}29$). Бромфторид очень нестоек и весьма химически активен (например, взаимодействует с кварцем и золотом). Значительно устойчивее его двойное соединение с пиридином.

* Фиалков Я. А. Межгалоидные соединения. Киев. Изд-во АН УССР, 1958. 394 с.

23) Порошкообразный иодфторид был получен взаимодействием элементов при —45 °С (в CCl_3F). Для него известны $d(IF) = 1{,}91$ Å и теплота образования 23 *ккал/моль*. Уже при —14 °С он разлагается на IF_5 и I_2. Аналогичным путем был получен и иодтрифторид, устойчивый лишь до —28 °С. Оба низших фторида иода образуют бесцветные двойные соединения с пиридином, в форме которых они значительно устойчивее.

Другим путем (исходя из иодидов K, Rb, Cs и IF_5) были получены бесцветные солеобразные производные трехфтористого иода типа $MF \cdot IF_3$. Наиболее устойчивая из них соль цезия разлагается лишь выше 120 °С.

24) Бромфторид образуется из элементов со значительным выделением тепла (72 *ккал/моль*) и при обычных условиях устойчив. Молекула BrF_3 полярна ($\mu = 1{,}19$) и построена аналогично молекуле ClF_3 (рис. VII-7) с одной короткой связью Br—F (1,72 Å), двумя более длинными (1,81 Å) и углом 86°. В твердом состоянии BrF_3 имеет плотность 3,2 *г/см*³ и предположительно ионную структуру $(BrF_2^+BrF_4^-)$. Плотность жидкого BrF_3 равна 2,8 *г/см*³. Со свободным бромом он не смешивается. Многие вещества (например, древесина) при соприкосновении с BrF_3 воспламеняются. Он хорошо растворяет фториды ряда металлов (Na, K, Ag, Ba, Sn, Sb и др.) и образует с ними двойные соединения, которые выделяются из раствора в BrF_3 при испарении избытка растворителя. Примером может служить $KF \cdot BrF_3$ — белое кристаллическое вещество (т. пл. 330 °С), отщепляющее BrF_3 лишь около 350 °С и реагирующее с водой менее бурно, чем BrF_3. При действии последнего на окислы многих металлоидов и металлов образуются соответствующие фториды с выделением свободных брома и кислорода. Синтезы неорганических фторидов во многих случаях наиболее удобно осуществлять именно этим способом.

25) Бромпентафторид еще более экзотермичен (теплота образования из элементов 99 *ккал/моль*) и начинает разлагаться около 400 °С. Молекула BrF_5 полярна ($\mu = 1{,}5$) и представляет собой квадратную пирамиду из атомов фтора с атомом брома вблизи центра основания. Иначе эта структура может быть описана, как искаженный октаэдр, в котором направление одной из вершин заполнено свободной электронной парой атома брома. Жидкий BrF_5 имеет плотность 2,5 *г/см*³ и характеризуется малой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 8$). Химически он очень активен, но изучен с этой стороны менее, чем BrF_3. Для него известны кристаллические двойные соединения типа $MF \cdot BrF_5$, где M—Cs, Rb, K.

26) Теплота образования иодпентафторида из элементов очень велика (209 *ккал/моль*), и соединение это начинает разлагаться лишь выше 400 °С. Молекула IF_5 полярна ($\mu = 2{,}2$) и по строению аналогична молекуле BrF_5. Твердый иодпентафторид имеет плотность 3,7, а жидкий — 3,2 *г/см*³. В отличие от BrF_5 он характеризуется довольно высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 37$). Известны некоторые двойные соединения пятифтористого иода с фторидами других элементов, например $KF \cdot IF_5$ (бесцветные кристаллы, разлагающиеся при 200 °С). Особо следует отметить производные ксенона — $XeF_2 \cdot IF_5$ (т. пл. 100 °С) и $XeF_4 \cdot IF_5$ (разл. при 92 °С). С фтористым водородом IF_5 (как и BrF_5) соединений не образует. Его химическая активность выражена слабее, чем у других галоидных фторидов, что позволяет использовать IF_5 для фторирования органических соединений.

27) Интересны свойства раствора иода в IF_5. Коричневый в отсутствие влаги, этот раствор при ее наличии очень медленно (от часов до недель) синеет. Результаты исследования синего раствора различными методами приводят к заключению о наличии в нем катиона I^+, предположительно образующегося по уравнению: $6IF_5 + 2I_2 = 5I^+ + 5IF_6^-$. Более вероятным представляется равновесие по схеме $I_2 + IF_5 \rightleftarrows I^+ + IIF_5^-$ с отнесением синей окраски к слабой связи II в анионе $I_2F_5^-$ (ср. § 3 доп. 11).

28) Теплота образования иодгептафторида из элементов равна 229 *ккал/моль* (в газовой фазе). Молекула IF_7 имеет структуру пентагональной бипирамиды со значениями $d(IF) = 1{,}83$ Å в плоскости пятиугольника и 1,94 Å перпендикулярно к ней.

Иодгептафторид обладает раздражающим затхлым запахом. При нагревании он довольно легко отщепляет два атома фтора. Его химическая активность весьма велика (например, бензол в IF_7 воспламеняется), но с CsF он не соединяется. По фторидам галоидов имеется монография. *

29) Образование BrCl из газообразных брома и хлора протекает с очень незначительным выделением тепла (0,2 *ккал/моль*). Бромхлорид крайне неустойчив: в обычных условиях пары его диссоциированы примерно на 25%. Для константы равновесия диссоциации ($K = [Br_2][Cl_2]/[BrCl]^2$) было получено значение 0,1. Связь Br—Cl характеризуется длиной 2,14 Å, энергией 53 *ккал/моль* и силовой константой 2,7.

30) Теплота образования ICl из элементов равна 8 *ккал/моль*, и термическая диссоциация его паров сравнительно невелика (около 0,3% при обычных условиях). Иодхлорид известен в двух кристаллических формах, из которых менее устойчивая коричневая (получаемая быстрым замораживанием расплава) плавится при +14 °С.

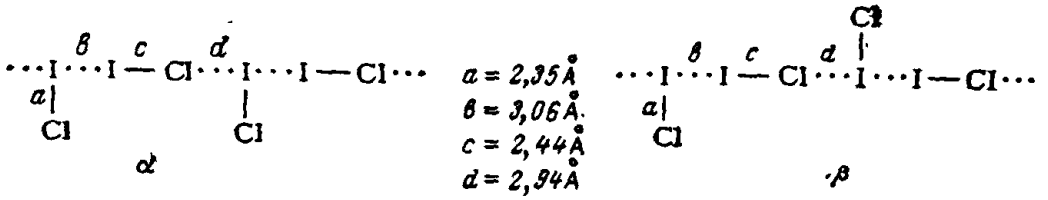


Рис. VII-16. Цепи в кристалле иодхлорида.

Кристаллы обеих форм — красной (α) и коричневой (β) — слагаются из почти плоских зигзагообразных цепей с разным взаимным расположением ответвляющихся атомов хлора (рис. VII-16). Молекула ICl полярна ($\mu = 1{,}24$), а связь I—Cl характеризуется длиной 2,32 Å, энергией 50 *ккал/моль* и силовой константой 2,4. При электролизе расплавленного ICl часть иода перемещается к катоду, что говорит о наличии в жидкости равновесия по схеме: $ICl + ICl \rightleftarrows I^+ + ICl_2^-$. Хлористый иод очень склонен к переохлаждению. В жидком состоянии он способен растворять CsCl, RbCl, KCl (но не NaCl или LiCl) и некоторые хлориды многовалентных элементов (PCl_5, $SnCl_4$, $AlCl_3$ и др.). Цвет самого ICl, как и в случае иода (доп. 12), зависит от природы растворителя: при отсутствии сольватации он коричневый (например, в CCl_4), а при ее наличии — желтый (например, в эфире). Водой ICl частично гидролизуется (по уравнению $5ICl + 3H_2O = 5HCl + 2I_2 + HIO_3$), но его желтые растворы в соляной кислоте устойчивы (из-за наличия смещенного вправо равновесия по схеме $ICl + Cl' \rightleftarrows ICl_2'$).

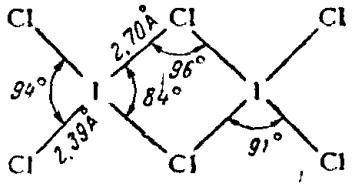


Рис. VII-17. Строение I_2Cl_6.

Хлористый иод довольно широко используется при органических синтезах в качестве хлорирующего или иодирующего вещества. Преобладание той или иной химической функции зависит от условий. Так, сам по себе ICl хлорирует фенол, но в нитробензольном растворе его иодирует, а в CCl_4 параллельно идут обе реакции (с преобладанием второй). Вероятно, такое различие химического действия зависит от преимущественной формы существования самого хлористого иода при тех или иных условиях: в молекулярной форме — ICl (предположительно соответствующей жидкому состоянию и менее устойчивой твердой модификации) он хлорирует, а в ионной — $I^+ICl_2^-$ (предположительно соответствующей устойчивой твердой модификации и раствору в нитробензоле) иодирует.

31) Теплота образования твердого иодтрихлорида из элементов равна 21 *ккал/моль*. Кристалл его слагается из молекул I_2Cl_6, имеющих показанную на рис. VII-17 плоскую структуру. Расплавленный иодтрихлорид (подобно ICl) обладает довольно хорошей электропроводностью. В парах существует равновесие $ICl_3 \rightleftarrows ICl + Cl_2$, почти нацело смещенное вправо. Растворы ICl_3 в крепкой соляной кис-

* Николаев Н. С., Суховерхов В. Ф., Шишков Ю. Д., Аленчикова И. Ф. Химия галоидных соединений фтора. М., «Наука», 1968. 348 с.

лоте характеризуются смещенным вправо равновесием по схеме: $HCl + ICl_3 \rightleftarrows HICl_4 \rightleftarrows H^+ + ICl_4^-$. Они используются при органических синтезах и анализах сульфидных минералов. В более разбавленной кислоте идет реакция: $2ICl_3 + 3H_2O = HIO_3 + HICl_2 + 4HCl$.

32) Теплота образования IBr из элементов составляет лишь 2 *ккал/моль*, и термическая диссоциация его пара довольно значительна (около 8% при обычных условиях). Частично диссоциирован иодбромид и в жидком состоянии. Связь I—Br характеризуется длиной 2,52 Å, энергией 43 *ккал/моль* и силовой константой 2,0. В различных растворителях иодбромид дает красные или желто-оранжевые растворы.

33) Синтез HBr из элементов протекает при 200—300 °С с измеримой скоростью по следующим уравнениям: $Br_2 + 46$ *ккал* $= 2Br$ (первоначальное возбуждение), $Br + H_2 = HBr + H$, затем $H + Br_2 = HBr + Br$ и т. д. В отличие от синтеза HCl (§ 2) вторая реакция затруднена из-за ее эндотермичности (17 *ккал/моль*), а обратная ей реакция $H + HBr = H_2 + Br$ протекает легко. Поэтому возникающие цепи часто обрываются и процесс не приобретает взрывного характера. Так как реакция $I + H_2 = HI + H$ еще более эндотермична (33 *ккал/моль*), синтез HI вообще не является цепной реакцией, а протекает по обычному бимолекулярному типу (IV § 2 доп. 3).

34) Энергии связей H—Br и H—I равны соответственно 87 и 71 *ккал/моль*, их силовые константы — 3,8 и 2,9, дипольные моменты молекул HBr и HI — 0,83 и 0,45, а их ионизационные потенциалы — 11,6 и 10,4 *в*. Жидкие галоидоводороды характеризуются при температурах кипения плотностями 2,2 (HBr) и 2,8 (HI) *г/см*^{3} и теплотами испарения 4,2 и 4,7 *ккал/моль*. Как растворители, они похожи на HCl (§ 2 доп. 24). Энергии диссоциации молекул HГ на свободные газообразные ионы H^+ и $Г^-$ составляют 363 (HF), 325 (HCl), 315 (HBr) и 307 (HI) *ккал/моль*. Теплота образования AtH из элементов оценивается в —25 *ккал/моль*.

35) Судя по характеру изменения теплот образования галоидоводородов (гидрогалидов), их термическая устойчивость должна сильно уменьшаться от фтора к иоду. Действительно, распад HF на элементы становится заметным лишь выше 3500 °С, тогда как для других галоидоводородов имеем при 1000 °С следующие степени диссоциации: 0,0014 (HCl), 0,5 (HBr) и 33% (HI). В органических растворителях (бензоле и т. п.) все гидрогалиды растворимы гораздо хуже, чем в воде.

36) Как и хлористый водород, HBr и HI образуют с водой азеотропные смеси, содержащие соответственно 47% HBr (т. кип. 126 °С) и 57% HI (т. кип. 127 °С). Для обоих галоидоводородов известны кристаллогидраты с 2, 3 и 4 молекулами воды. И для брома, и для иода были получены аналогичные соответствующему хлориду (§ 2 доп. 34) нестойкие производные типа $[NR_4]HГ_2$, где R — органический радикал.

37) Увеличение электролитической диссоциации при переходе от HF к HI обусловлено, вероятно, уменьшением поверхностной плотности отрицательного заряда галоидов в связи с ростом их ионных радиусов (V § 5 доп. 7).

В неводных растворителях галоидоводороды большей частью ведут себя как неэлектролиты или слабые электролиты. При этом обычно наблюдается гораздо более резкое усиление ионизации по мере повышения атомного номера галоида, чем в водных растворах. Так, в пиридине константы диссоциации галоидоводородов имеют следующие значения: $3 \cdot 10^{-9}$ (HF), $4 \cdot 10^{-6}$ (HCl), $1 \cdot 10^{-4}$ (HBr), $3 \cdot 10^{-3}$ (HI).

38) Получение растворов иодистоводородной кислоты (вплоть до 50%-ной концентрации) удобно вести, пропуская H_2S в водную суспензию иода. Реакция идет по схеме: $I_2 + H_2S = 2HI + S$. Для предохранения водных растворов от окисления кислородом воздуха рекомендуется добавлять к ним небольшое количество красного фосфора (1 *г/л*), который, будучи практически нерастворимым в иодистоводородной кислоте, вместе с тем тотчас переводит образующийся при окислении свободный иод снова в HI.

39) Выделяющийся при частичном окислении иодистоводородной кислоты свободный иод не осаждается, а остается в растворе вследствие взаимодействия с избытком ионов I' по схеме: $I' + I_2 = I_3' + 4$ *ккал/моль*. Аналогично могут возникнуть ионы

Br_3' и Cl_3', а также ионы Γ_3', образованные разными галоидами (кроме фтора). Образующийся в растворе ион Γ_3' находится при этом в равновесии с продуктами своего распада: $\Gamma_3' \rightleftarrows \Gamma_2 + \Gamma'$. Устойчивость ионов Γ_3' зависит от природы галоида и характеризуется следующими значениями констант равновесия:

$$\frac{[\Gamma_3']}{[\Gamma_2][\Gamma']} = K$$

Г	Cl	Br	I
K	0,2	16	700

Как видно из приведенных данных, по ряду Cl—Br—I устойчивость ионов Γ_3' быстро возрастает. Разбавление растворов и нагревание благоприятствуют смещению равновесий вправо, большая концентрация Γ' — влево. Результатом существования подобных равновесий является более высокая растворимость свободных галоидов в растворах галогенидов по сравнению с чистой водой.

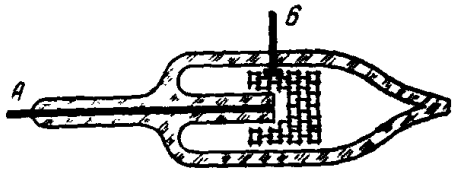


Рис. VII-18. Схема простейшего хемотрона.

40) Система $3I' \rightleftarrows I_3 + 2e$ часто служит рабочей средой хемотронов — электрохимических установок для разностороннего оперирования со слабыми электрическими токами. Показанный на рис. VII-18 простейший хемотрон представляет собой небольшой замкнутый сосуд, заполненный раствором KI с незначительной добавкой свободного иода (т. е. содержит много ионов I' и мало ионов I_3'). Из двух впаянных платиновых электродов линейный ($А$) имеет малую рабочую поверхность, а сетчатый ($Б$) — большую. При включении тока в такой установке идут реакции: $3I' - 2e = I_3'$ — у анода и $2e + I_3' = 3I'$ — у катода.

Если анодом является электрод $А$, а катодом — $Б$, то ионов I' около первого много (благодаря их высокой концентрации в растворе), ионов I_3' около второго электрода тоже много (благодаря его большой поверхности), и ток свободно идет. Напротив, имеющийся около катода $А$ небольшой запас ионов I_3' почти мгновенно исчерпывается, и ток практически прерывается. Рассматриваемая установка может, следовательно, служить выпрямителем слабых переменных токов низких частот, вообще же различные варианты хемотронов находят самое разнообразное техническое использование (например, в системах управления ракетными двигателями).

41) В зависимости от природы галоида, константы равновесия гидролиза имеют следующие значения:

$$\frac{[H^+][\Gamma'][HO\Gamma]}{[\Gamma_2]} = K$$

Г	Cl	Br	I
K	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-13}$

В щелочной среде действительна иная трактовка гидролиза свободных галоидов, а именно по схеме: $\Gamma_2 + OH' \rightleftarrows HO\Gamma + \Gamma'$.

42) Вероятно, удобным путем получения бромноватистой кислоты могла бы быть реакция по схеме: $Ag_2SO_4 + Br_2 + Ba(OH)_2 = 2AgBr\downarrow + BaSO_4\downarrow + 2HOBr$.

Перегонку растворов HOBr ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) можно производить только под уменьшенным давлением (ниже +30 °С), а HOI без разложения вообще не перегоняется. Обе кислоты известны лишь в растворах (HOBr — до 30%-ной концентрации). Особенно неустойчивая иодноватистая кислота может быть несколько стабилизирована добавлением иода (в результате равновесия $HOI + I_2 \rightleftarrows HOI_3$). Константа диссоциации HOI по кислотному типу ($K = 2 \cdot 10^{-11}$) даже меньше, чем по основному ($3 \cdot 10^{-10}$). Для реакции по уравнению $H_2O + H_2OI^+ \rightleftarrows H_3O^+ + HOI$ было получено значение константы равновесия $K = 3 \cdot 10^{-2}$. Это значит, что при $[H_3O^+] = 1$ (и отсутствии ионов I') более трети всего растворенного количества HOI находится в форме ионов H_2OI^+ (т. е. I^+). С возможностью аналогичной основной диссоциации приходится считаться и у HOBr, и даже у HOCl (§ 2 доп. 39).

Из солей обеих кислот в твердом состоянии были выделены только $KOBr \cdot 3H_2O$ и кристаллогидраты NaOBr с 5 и 7 молекулами воды. Все эти светло-желтые соли очень неустойчивы, а при нагревании (или подкислении растворов) тотчас распадаются на соответствующие бромид и бромат.

43) Термическим разложением $LiBrO_3$ при 200 °С был получен бромит лития — $LiBrO_2$. Он представляет собой белый порошок, уже в присутствии следов воды разлагающийся по уравнению $3LiBrO_2 = 2LiBr + LiBrO_3$, а при температуре плавления (225 °С) распадающийся на LiBr и O_2. Аналогичные свойства характерны и для получаемого подобным же образом $Ba(BrO_2)_2$.

44) При низких температурах (порядка —50 °С) бром окисляется озоном по реакции: $4O_3 + 3Br_2 = 6BrO_2$. Образующаяся *двуокись брома* (теплота образования из элементов —13 *ккал/моль*) представляет собой светло-желтое твердое вещество, устойчивое лишь ниже —40 °С. Одним из продуктов ее термического разложения в вакууме является коричневая *окись брома* (Br_2O), плавящаяся при —17 °С (с разложением) и дающая с водой HOBr. Окись брома частично образуется также при действии брома на сухую окись ртути или ее взвесь в CCl_4. Она устойчива лишь ниже —40 °С. Аналогичный окисел иода известен только в форме оранжево-красного двойного соединения с пиридином — $I_2O \cdot 4C_5H_5N$.

45) Скорость реакции $3HOГ = 2HГ + HГO_3$ при переходе от хлора к брому и затем иоду быстро возрастает. Для брома было экспериментально установлено, что она максимальна при равной концентрации OBr' и HOBr. Это позволяет предполагать активное участие в процессе молекул изобромноватистой кислоты — HBrO (ср. § 2 доп. 42). И у брома, и у иода реакции протекают, вероятно, через промежуточное образование ионов $ГO_2'$, однако аналогичные хлористой кислоте и хлоритам производные обоих элементов неизвестны. На приведенный выше основной процесс сильно налагается взаимодействие между HГ и HOГ. Поэтому общее уравнение разложения бромноватистой и иодноватистой кислот приближенно имеет вид: $5HOГ = HГO_3 + 2Г_2 + 2H_2O$.

46) Растворы бромноватой кислоты могут быть получены, в частности, по реакции: $5AgBrO_3 + 3Br_2 + 3H_2O = 5AgBr\downarrow + 6HBrO_3$. Концентрировать их удается лишь до 50%-ного содержания (т. е. приблизительно до состава $HBrO_3 \cdot 7H_2O$). И окислительные, и кислотные свойства $HBrO_3$ приблизительно таковы же, как у $HClO_3$. Для иона BrO_3^- даются значения $d(BrO) = 1{,}78$ Å и $\angle OBrO = 112°$.

47) Иодноватая кислота образуется, в частности, под действием хлора на водную суспензию иода по реакции $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2HIO_3 + 10HCl$. Поэтому при добавлении к раствору иодистой соли избытка хлорной воды появляющаяся вначале окраска иода затем вновь исчезает.

Для получения HIO_3 ($K = 2 \cdot 10^{-1}$) обычно пользуются взаимодействием иода с крепкой азотной кислотой: $I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$. Выделяющиеся окислы азота удаляют пропусканием сквозь жидкость струи воздуха. Из сконцентрированного раствора при охлаждении осаждаются бесцветные кристаллы HIO_3, плавящиеся при 110 °С (с переходом в $HIO_3 \cdot I_2O_5$) и расплывающиеся на воздухе. Для молекулы HIO_3 даются значения $d(IO) = 1{,}80$ Å (две связи) и 1,90 Å (одна связь), $\angle OIO = 98°$, а для иона IO_3^- значения $d(IO) = 1{,}82$ Å и $\angle OIO = 97°$. В растворах иодноватой кислоты имеет место равновесие $nHIO_3 \rightleftarrows (HIO_3)_n$, где $n = 2$ или 3.

48) Растворимость производящихся от кислот $HГO_3$ солей по ряду Cl—Br—I обычно уменьшается. Примером могут служить приводимые ниже данные (молей на литр H_2O при 20 °С):

$NaClO_3$	$NaBrO_3$	$NaIO_3$	$KClO_3$	$KBrO_3$	KIO_3
9,2	2,3	0,46	0,58	0,41	0,38

В противоположность $HClO_3$ и $HBrO_3$ для иодноватой кислоты характерна совместная кристаллизация с ее солями. Известны $NaIO_3 \cdot 2HIO_3$, $KIO_3 \cdot HIO_3$, $KIO_3 \cdot 2HIO_3$ и т. д. Получены были также некоторые продукты присоединения к иодатам иодноватого ангидрида, например $KIO_3 \cdot I_2O_5$ (т. пл. 316 °С).

Подобные соли иногда рассматривают как производные «трииодноватой» кислоты — HI_3O_8. Доводом в пользу такой трактовки может служить возможность получения свободной HI_3O_8 как путем частичного термического разложения HIO_3, так и путем ее перекристаллизации из концентрированной HNO_3. Однако «молекула» HI_3O_8 слагается из отдельных молекул HIO_3 и I_2O_5, между иодными и кислородными атомами которых существует лишь сильное межмолекулярное взаимодействие.

49) В отличие от окислов других галоидов, I_2O_5 является экзотермичным соединением (теплота образования 44 *ккал/моль*). Практически он может быть получен постепенным нагреванием HIO_3 до 120 °С с последующим длительным выдерживанием при этой температуре. Кристаллы иодноватого ангидрида слагаются из молекул $O_2I—O—IO_2$ со значениями $d(OI) = 1{,}77 \div 1{,}83$ Å, $\angle OIO = 93 \div 102°$ для концевых частей и $d(IO) = 1{,}92 \div 1{,}95$ Å, $\angle IOI = 139°$ — для центральной части. Продажный препарат обычно имеет розоватый или желтоватый оттенок (обусловленный следами свободного иода). Иодноватый ангидрид постепенно разлагается на свету и очень гигроскопичен. Применяется он главным образом при газовом анализе для определения окиси углерода (основанного на реакции $I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$).

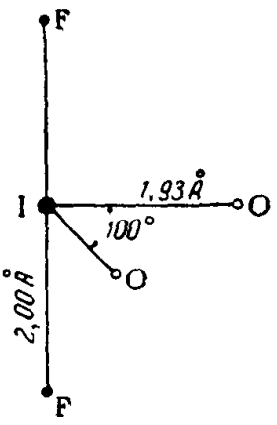


Рис. VII-19. Строение иона $IO_2F_2^-$.

50) При действии тлеющего разряда на смесь паров брома с избытком охлажденного кислорода образуется *трехокись брома* — BrO_3 (вероятно, в димерной форме — Br_2O_6). Окисел этот (которому ранее приписывали формулу Br_3O_8) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, устойчивое лишь ниже —70 °С. С водой он образует, по-видимому, две кислоты — $HBrO_3$ и $HBrO_4$, из которых последняя тотчас же разлагается на $HBrO_3$ и кислород.

Вместе с тем взаимодействием Br_2 с избытком озона были получены Br_3O_8 и Br_2O_5, но получить таким путем Br_2O_6 не удалось. Вопрос о высших окислах брома остается, таким образом, неясным.

51) Известны некоторые оксофториды пятивалентных иода и брома. При охлаждении раствора I_2O_5 в кипящем IF_5 выделяются бесцветные кристаллы IOF_3, а пропусканием тока фтора сквозь раствор I_2O_5 в жидком HF может быть получен белый порошок IO_2F. Около 110 °С (в сухом азоте) между обоими оксофторидами устанавливается равновесие $2IOF_3 \rightleftarrows IF_5 + IO_2F$, при нагревании смещающееся вправо, а при охлаждении — влево. Молекула OIF_3 имеет структуру искаженной тригональной бипирамиды с атомами O, I, F в основании и двумя атомами F в вершинах [$d(IO) = 1{,}82$, $d(IF) = 1{,}74$, 1,83, 1,90 Å]. Взаимодействием озона с раствором брома в BrF_5 при —5 °С может быть получен бесцветный BrO_2F (т. пл. —9 °С), уже выше 50 °С разлагающийся на BrF_3, бром и кислород. Более или менее бурное взаимодействие всех трех оксофторидов с водой ведет к образованию HF и соответствующей кислоты HIO_3.

52) Обработкой KIO_3 концентрированной HF может быть получена соль состава KIO_2F_2. Ион $IO_2F_2^-$ имеет структуру тригональной бипирамиды, в которой одно из направлений треугольного основания закрывается свободной электронной парой атома иода (рис. VII-19).

53) Несмотря на неоднократные попытки, бромную кислоту впервые удалось получить только в 1968 г. При обычных условиях ее бесцветный раствор устойчив приблизительно до 6 *М* концентрации (55%-ного содержания). Более крепкие растворы при хранении желтеют (вследствие восстановления $HBrO_4$ до свободного брома). Как окислитель бромная кислота значительно сильнее хлорной, но окисляет она медленно (как и хлорная). Растворимость $KBrO_4$ при комнатной температуре составляет около 0,2 *М*, т. е. несколько больше, чем у $KClO_4$ (рис. VII-5). Ион BrO_4^- представляет собой тетраэдр с $d(BrO) = 1{,}61$ Å. Пербромат калия термически устойчив до 280 °С (против 610 °С для $KClO_4$). Получен и пербромат аммония — NH_4BrO_4.

54) Как кислота HIO_4 ($K = 3 \cdot 10^{-2}$) слабее иодноватой. Наоборот, как окислитель она более активна, чем HIO_3 (но менее, чем HOI). Весьма интересно отношение HIO_4 к воде. При их взаимодействии в зависимости от условий может образоваться несколько соединений общей формулы $(HIO_4)_n \cdot (H_2O)_m$. Во всех таких соединениях водороды воды способны замещаться на металл так же, как и водород самой HIO_4. В связи с этим соединения подобного типа обычно рассматривают как сложные кислоты и приписывают им следующие формулы: HIO_4 ($n = 1$, $m = 0$), H_3IO_5 ($n = 1$, $m = 1$), $H_4I_2O_9$ ($n = 2$, $m = 1$), H_5IO_6 ($n = 1$, $m = 2$). Например, были получены $K_4I_2O_9$ и следующие серебряные соли: оранжевая $AgIO_4$, красная Ag_2HIO_5, черная Ag_3IO_5, зеленовато-желтая $Ag_2H_3IO_6$ и черная Ag_5IO_6. В последней из этих солей (равно как в $Ba_5(IO_6)_2$ и др.) H_5IO_6 выступает как пятиосновная кислота ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-15}$). Молекула H_5IO_6 представляет собой несколько искаженный октаэдр [$5d(IO) = 1{,}98$ и $1d(IO) = 1{,}78$ Å]. В кристалле между такими молекулами осуществляются водородные связи [$2d(OO) = 2{,}60$ и $3d(OO) = 2{,}78$ Å]. При нагревании H_5IO_6 (т. пл. 130 °С с разложением на H_2O, I_2O_5 и O_2) в вакууме до 80 °С получается $H_4I_2O_9$ (что находится под сомнением), до 100 °С — HIO_4. Свободная H_3IO_5 не выделена. Строение иона IO_6^{5-} отвечает октаэдру с иодом в центре [$d(IO) = 1{,}85$ Å], а иона IO_4^- — тетраэдру с иодом в центре [$d(IO) = 1{,}79$ Å]. Силовые константы связей I—O равны соответственно 3,7 и 5,7.

55) При взаимодействии HIO_4 с 65%-ным олеумом образуется оранжевое твердое вещество. Судя по результатам анализа, оно представляет собой *иодный ангидрид* — I_2O_7. Свойства его пока не изучены. Двойным соединением $I_2O_7 \cdot I_2O_5$ является, вероятно, желтый продукт термического разложения H_5IO_6 в вакууме при 110 °С.

56) Соли иодных кислот, как правило, труднорастворимы в воде. Некоторые из них весьма термически устойчивы (например, Na_5IO_6 выдерживает без разложения нагревание до 800 °С). Получают периодаты обычно действием хлора в щелочной среде на соли иодноватой кислоты (например, по реакции $NaIO_3 + 4NaOH + Cl_2 = Na_3H_2IO_6\downarrow + 2NaCl + H_2O$) или же электролизом растворов солей HIO_3.

57) Сообщалось, что термический распад $Na_2H_3IO_6$ около 200 °С ведет к образованию Na_2IO_4. Магнитные свойства препарата подтверждают как будто, что это вещество является производным шестивалентного иода. Оно устойчиво до 370 °С, а водой тотчас разлагается на иодат и периодат. Подобным же образом были получены некоторые другие соли, предположительно также являющиеся производными шестивалентного иода. По кислородным соединениям этого элемента имеется обзорная статья. *

58) Оксофторид семивалентного иода (FIO_3) может быть получен в безводном HF по реакции: $2HIO_4 + 2F_2 = 2HF + 2FIO_3 + O_2$. Фториодтриоксид представляет собой белое кристаллическое вещество, разлагающееся с частичным отщеплением кислорода лишь выше 90 °С. Его очень летучий бромистый аналог — $FBrO_3$ — был получен взаимодействием $KBrO_4$ со SbF_5 в безводном HF. Фторбромтриоксид похож по свойствам на $FClO_3$ (§ 2 доп. 68), но более химически активен.

59) Другой оксофторид семивалентного иода — OIF_5, представляющий собой бесцветную жидкость (т. пл. около —15 °С), был получен взаимодействием IF_7 с SiO_2. Молекула оксоиодпентафторида имеет строение слегка искаженного октаэдра. Известен и оксофторид состава IO_2F_3 (т. пл. 41 °С). Из гидроксофторидов семивалентного иода получен $HOIOF_4$ (т. пл. 36 °С), являющийся очень сильной кислотой. Имеется также указание на возможное образование при взаимодействии F_2O_2 с BrF_3 оксофторида $(F_3BrO_2)_n$, аналогичного соответствующему соединению хлора (§ 2 доп. 69).

60) Кроме рассмотренных выше кислородных соединений брома и иода, известны еще некоторые. Из них наиболее интересны производные трехвалентного иода, в которых он играет роль металла. Например, были получены устойчивый лишь ниже 0 °С желтый $I(NO_3)_3$, желтый IPO_4, желто-зеленый $I(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$ и бесцветный

* Дратовски М., Пачесова Л., Успехи химии, 1968, № 4, 537.

$I(CH_3COO)_3$. При электролизе последней соли иод выделяется на катоде, чем и доказывается его положительный заряд. Из аналогичных производных брома известен бесцветный $Br(NO_3)_3$.

Солеобразные производные *одновалентных* иода и брома очень неустойчивы сами по себе, но некоторые из них довольно устойчивы в виде двойных соединений с пиридином. Например, желтый INO_3 разлагается уже выше —5 °С, тогда как бесцветный $INO_3 \cdot 2C_5H_5N$ плавится при 138 °С без разложения. Сходные свойства имеют желтый $BrNO_3$ (т. пл. —42 °С) и бесцветный $BrNO_3 \cdot 2C_5H_5N$ (т. пл. 80 °С). Известны также аналогичные нитратам по составу перхлораты и производящиеся от одновалентного иода соли некоторых органических кислот. Наиболее интересным из этих производных Br^+ является *бромперхлорат*, который был получен при —45 °С по реакции $Br_2 + 2ClClO_4 = Cl_2 + 2BrClO_4$ и представляет собой красную жидкость, еще не замерзающую при —78 °С и медленно разлагающуюся уже при —20 °С. Озонированием $BrNO_3$ был получен очень неустойчивый оранжевый BrO_2NO_3.

Растворение смеси $2I_2 + 3I_2O_5$ (что эквивалентно $5I_2O_3$) в концентрированной H_2SO_4 ведет к образованию желтых расплывающихся на воздухе кристаллов $(IO)_2SO_4$. При обработке дымящей H_2SO_4 они белеют, по-видимому, вследствие перехода в $(IO)HSO_4$. Обработка сульфатов иода водой сопровождается выделением I_2 и желтого трудиорастворимого порошка состава I_2O_4. Окисел этот, разлагающийся выше 100 °С на I_2 и I_2O_5, следует рассматривать как *основную* иодноватокислую соль трехвалентного иода — $(IO)IO_3$.

При обработке иода озоном образуется желтоватый расплывающийся на воздухе (с разложением) порошок состава I_4O_9. По-видимому, он представляет собой средиюю иодноватокислую соль трехвалентного иода — $I(IO_3)_3$. Выше 75 °С иодтриодит разлагается с выделением иода.

61) Астат несколько менее летуч, чем иод, и из разбавленных азотнокислых растворов не отгоняется (в отличие от иода). Сероводородом в солянокислой среде он осаждается вместе с Bi_2S_3 и Sb_2S_3, а обработка осадка сернистым аммонием частично переводит At в раствор. Состав образующихся при этом его соединений не установлен. Самый концентрированный из подвергавшихся исследованиям раствор соединений астата был относительно него 10^{-3} *М*.

Наиболее сильными окислителями (в частности, HOCl) астат окисляется до иона AtO_3'. Известна и другая, более низкая положительная валентность At, возникающая при его обработке менее сильными окислителями (Br_2, HNO_3 и т. д.). По-видимому, в этих условиях образуется ион OAt'. Установлена также возможность замещения астатом (At^+) иода в его производных типа $IX \cdot 2C_5H_5N$ (где $X = NO_3$ или ClO_4). Раствор $FeSO_4$ востанавливает окисленные состояния At до элементарного. Действием Zn в кислой среде (или $SnCl_2$ в щелочной) астат может быть далее восстановлен до иона At'. Последний легко вновь окисляется до элементарного At. По астату имеются обзорные статьи. *

§ 5. Окислительно-восстановительные реакции. Все процессы неорганической химии можно разбить на два типа: а) идущие *без изменения* валентности реагирующих элементов и б) идущие *с изменением* валентности. К первому из них относятся различные случаи обмена атомами или нонами, уравнения которых обычно весьма просты. Ко второму типу относятся реакции вытеснения (V § 8) и ряд иных, часто очень сложных химических процессов. Для быстрого и правильного составления уравнений таких реакций необходимо овладеть специально разработанной методикой.

Реакции второго типа называются *окислительно-восстановительными* или сокращенно (но не вполне точно) — реакциями окисления. Перво-

* Мэддок А. Д., Успехи химии, 1960, № 11, 1388. Нефедов В. Д., Норсеев Ю. В., Торопова М. А., Халкин В. А., Успехи химии, 1968, № 2, 193.

начально под окислением понималось только присоединение к веществу кислорода, под восстановлением — его отнятие. Понятие «окисление» и «восстановление» можно значительно обобщить, если принять во внимание, что кислород почти всегда оттягивает к себе электроны от соединяющегося с ним элемента. Вследствие этого сущность *окисления* состоит в потере электронов окисляющимся веществом. Наоборот, при восстановлении оно получает обратно отданные ранее электроны. Следовательно, сущность *восстановления* состоит в присоединении электронов восстанавливающимся веществом.[1]

Для дальнейших рассуждений несущественно, переходят ли электроны с одного атома на другой вполне (ионная связь) или же только более или менее оттягиваются (полярная связь). Поэтому в данном параграфе мы будем говорить об отдаче или присоединении электронов независимо от действительного типа валентной связи. В общем, окислительно-восстановительные реакции можно определить как процессы, связанные с переходом электронов от одних атомов к другим.

Рассмотрим ряд соединений хлора:

$$HCl \qquad Cl_2 \qquad Cl_2O \qquad Cl_2O_7$$

В HCl хлор отрицательно одновалентен. В молекуле Cl_2 ни один из атомов не оттягивает электронов больше другого, следовательно, заряд каждого из них равен нулю. В Cl_2O хлор снова одновалентен, но уже положительно. В Cl_2O_7 хлор положительно семивалентен. Схематически все это можно обозначить так:

$$\underset{A}{\overset{-1}{HCl}} \qquad \underset{Б}{\overset{0}{Cl_2}} \qquad \underset{В}{\overset{+1}{Cl_2O}} \qquad \underset{Г}{\overset{+7}{Cl_2O_7}}$$

Определяемые подобным образом электрохимические валентности (степени окисления) отдельных атомов могут не совпадать с их обычными (структурными) валентностями. Например, в молекуле Cl—Cl каждый атом хлора электрохимически нульвалентен, но структурно он одновалентен. Во избежание путаницы целесообразно поэтому применительно к участникам окислительно-восстановительных процессов говорить не об электрохимических валентностях, а о *значностях* атомов. При их установлении обычно исходят из значностей +1 для водорода и —2 для кислорода (как то и сделано выше).[2]

Говоря о переходе хлора из состояния *А* в состояние *Г*, можно сказать, что он отдает восемь электронов, при переходе от *В* к *Г* — шесть электронов, от *Б* к *Г* — семь электронов. Наоборот, при переходе от *Г* к *В* каждый атом хлора присоединяет шесть электронов, от *Г* к *Б* — семь электронов, от *Г* к *А* — восемь электронов. Вещество, в состав которого входит элемент, присоединяющий электроны, называется *окислителем*; вещество, содержащее элемент, отдающий электроны, — *восстановителем*.[3, 4]

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции прежде всего необходимо знать химические формулы вводимых в нее веществ и получающихся продуктов. Первые мы, естественно, знаем, вторые должны быть установлены либо специальным химическим исследованием, либо на основании известных свойств элементов. Так как, однако, окислительно-восстановительные процессы протекают обычно в водных растворах, непосредственно определить, участвует ли вода в реакции, часто бывает невозможно, и это выясняется лишь при составлении уравнения.

Простейшим примером окислительно-восстановительного процесса может служить любая реакция вытеснения. Ниже рассматривается не-

сколько более сложное взаимодействие раствора хлорноватой кислоты с элементарным фосфором.

Исследование продуктов этой реакции показывает, что в результате взаимодействия образуются H_3PO_4 и HCl. Следовательно

$$HClO_3 + P \longrightarrow H_3PO_4 + HCl \qquad (I)$$

Найдя заряды меняющих значность элементов и надписав их над последними, имеем:

$$\overset{+5}{H}\overset{}{Cl}O_3 + \overset{0}{P} \longrightarrow \overset{+5}{H_3}\overset{}{P}O_4 + \overset{-1}{H}\overset{}{Cl} \qquad (II)$$

Из уравнения (II) видно, что значность хлора снизилась от +5 до —1. Следовательно, $HClO_3$ является окислителем и одна ее молекула (точнее, хлор) в процессе реакции присоединяет шесть электронов. С другой стороны, значность фосфора повысилась от 0 до +5. Следовательно, фосфор является восстановителем и каждый его атом отдает пять электронов. Отмечая это под соответствующими веществами, получаем:

$$\underset{\boxed{6}}{\overset{+5}{H}\overset{}{Cl}O_3} + \underset{\boxed{5}}{\overset{0}{P}} \longrightarrow \overset{+5}{H_3}\overset{}{P}O_4 + \overset{-1}{H}\overset{}{Cl} \qquad (III)$$

Но все молекулы веществ, и вступающих в реакцию, и получающихся, электронейтральны. Поэтому общее число электронов, отданных в процессе реакции восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, присоединенных окислителем. Отсюда находим *основные коэффициенты* уравнения — коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$$\underset{\boxed{6}}{5HClO_3} + \underset{\boxed{5}}{6P} \longrightarrow H_3PO_4 + HCl \qquad (IV)$$

Теперь проверяем число атомов каждого элемента в обеих частях уравнения и расставляем соответствующие коэффициенты (начинать проверку целесообразно с элементов, изменяющих в процессе реакции свою значность; водород и особенно кислород, если они не входят в уравнение как простые вещества, следует обычно проверять последними). Уравняв при помощи коэффициентов число атомов Cl и P в обеих частях, приходим к следующему выражению:

$$5HClO_3 + 6P \longrightarrow 6H_3PO_4 + 5HCl \qquad (V)$$

Проверяя водород, видим, что в правой части его больше, чем в левой. Так как свободный водород в систему не вводился, это значит, что в реакции участвовала вода. Поэтому окончательно имеем:

$$5HClO_3 + 6P + 9H_2O = 6H_3PO_4 + 5HCl \qquad (VI)$$

Проверяя кислород, убеждаемся в том, что уравнение составлено правильно.[5]

Формулируя вкратце разобранное выше, приходим к следующей логической последовательности мысленных операций при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций (попутно в качестве более сложного примера рассмотрено взаимодействие между As_2S_3 и HNO_3):

I. Устанавливаем формулы веществ, получающихся в результате реакции:

$$As_2S_3 + HNO_3 \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

II. Определяем значность элементов, изменяющих ее в процессе реакции, до и после нее:

$$\overset{+3\ -2}{As_2S_3} + \overset{+5}{HNO_3} \longrightarrow \overset{+5}{H_3AsO_4} + \overset{+6}{H_2SO_4} + \overset{+2}{NO}$$

III. Подсчитываем число электронов, отдаваемое молекулой восстановителя и присоединяемое молекулой окислителя:

$$\underset{\boxed{28}}{\overset{+3\ -2}{As_2S_3}} + \underset{\boxed{3}}{\overset{+5}{HNO_3}} \longrightarrow \overset{+5}{H_3AsO_4} + \overset{+6}{H_2SO_4} + \overset{+2}{NO}$$

IV. Находим основные коэффициенты, т. е. коэффициенты при окислителе и восстановителе:

$$\underset{\boxed{28}}{3As_2S_3} + \underset{\boxed{3}}{28HNO_3} \longrightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO$$

V. Проверяем число атомов каждого элемента (пока без водорода и кислорода) в исходных веществах и продуктах реакции и уравниваем его, расставляя коэффициенты:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

VI. Проверяем водород и находим число участвующих в реакции молекул воды:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

VII. Проверяем кислород и убеждаемся в том, что уравнение составлено правильно.

Само собой разумеется, что нет надобности переписывать реакцию несколько раз, и все вышеуказанные операции производятся последовательно с одним и тем же уравнением (при некотором навыке — в уме). Признаком правильности расставленных коэффициентов является равенство числа атомов каждого элемента в обеих частях уравнения.

Разобранная выше методика составления уравнений окислительно-восстановительных реакций непосредственно применима к большинству практически встречающихся процессов. Однако в некоторых специальных случаях требуются дополнительные пояснения. Важнейшие из этих случаев рассмотрены ниже.[6, 7]

А) Если число электронов, отдаваемое восстановителем, и число электронов, присоединяемое окислителем, имеют общий наибольший делитель, то оба числа делят на него при нахождении основных коэффициентов. Например, для реакции

$$\underset{\boxed{6}}{HClO_3} + \underset{\boxed{8}}{H_2S} \longrightarrow HCl + H_2SO_4$$

основными коэффициентами будут не 8 и 6, а 4 и 3. Наоборот, если число участвующих в реакции электронов нечетно, а в результате ее должно получиться четное число тех или иных атомов, основные коэффициенты удваивают. Так, для реакции

$$\underset{\boxed{1}}{FeSO_4} + \underset{\boxed{3}}{HNO_3} + H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + NO$$

основными коэффициентами будут не 3 и 1, а 6 и 2. Окончательно получим

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + 4H_2O$$

Б. Окислитель или восстановитель расходуется также на связывание получающихся продуктов.

Например, рассуждая по предыдущему, находим, что при реакции (по стадиям I—IV уже проведенной)

$$\underset{|1|}{3\overset{+2}{Fe}(\overset{+5}{N}O_3)_2} + \underset{|3|}{\overset{+5}{H}\overset{+5}{N}O_3} \longrightarrow \overset{+3}{Fe}(\overset{+5}{N}O_3)_3 + \overset{+2}{N}O$$

на каждые 3 молекулы восстановителя — $Fe(NO_3)_2$ — нужно затратить одну молекулу окислителя — HNO_3. Однако из сопоставления веществ левой и правой частей уравнения видно, что, кроме того, при переходе $Fe(NO_3)_2$ в $Fe(NO_3)_3$ на каждую молекулу восстановителя требуется затратить одну молекулу HNO_3 для дополнительного связывания железа. Таким образом, в общем потребуется азотной кислоты: 1 молекула на окисление плюс 3 молекулы на связывание, т. е. всего 4 молекулы. Уравнение принимает вид

$$3Fe(NO_3)_2 + \underset{\text{на окисление}}{HNO_3} + \underset{\text{на связывание}}{3HNO_3} \longrightarrow Fe(NO_3)_3 + NO$$

и окончательно (после проведения стадий V и VI):

$$3Fe(NO_3)_2 + 4HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Подобный же пример для восстановителя имеем при реакции

$$\underset{|4|}{K_2\overset{+6}{M}nO_4} + \underset{|1|}{4\overset{-1}{H}Cl} \longrightarrow \overset{-1}{K}Cl + \overset{+2\ -1}{M}nCl_2 + \overset{0}{Cl_2}$$

Здесь также находим, что кроме 4 молекул HCl, реагирующих как восстановитель, необходимо еще 4 молекулы для связывания $2K^{\cdot}$ и $Mn^{\cdot\cdot}$. Таким образом, уравнение принимает вид

$$K_2MnO_4 + \underset{\text{на восстановление}}{4HCl} + \underset{\text{на связывание}}{4HCl} \longrightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2$$

и окончательно:

$$K_2MnO_4 + 8HCl = 2KCl + MnCl_2 + 2Cl_2 + 4H_2O$$

В) Оба элемента — и отдающий и присоединяющий электроны — находятся в одной и той же молекуле. Сюда могут быть отнесены также случаи распада вещества на соединения одного и того же элемента одновременно более высокой и более низкой значностей (т. н. *реакции дисмутации*). Простейшим примером дисмутации (иначе, диспропорционирования) может служить взаимодействие хлора с водой:

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O = \overset{-1}{H}Cl + \overset{+1}{H}OCl$$

Для нахождения основных коэффициентов подобные процессы рассматривают как бы идущими справа налево.[8]

Г) Окислителем (или восстановителем) является перекисное соединение. Такие соединения обычно представляют собой производные перекиси водорода и ведут себя аналогично последней (IV § 5). В молекуле H—O—O—H связь между атомами кислорода неполярна, поэтому значность каждого из них равна —1. При окислительном распаде H_2O_2 значность кислорода становится равной —2, а при восстановительном — равной нулю. Следовательно, и в том, и в другом случае перекисная группировка —O—O— соответствует двум электронам.

В заключение следует кратко остановиться на зависимости окислительно-восстановительных процессов от *реакции среды*. Чаще всего тот или иной окислитель или восстановитель является таковым только в определенной среде (кислой или щелочной). Сам процесс протекает более или менее энергично в зависимости от степени ее кислотности (щелочности). Иногда влияние характера среды может быть столь значительным, что обусловливает изменение самого направления процесса. Например, взаимодействие по схеме

$$3I_2 + 3H_2O \underset{\text{в кислой среде}}{\overset{\text{в щелочной среде}}{\rightleftharpoons}} HIO_3 + 5HI$$

в щелочной среде идет направо, в кислой — налево.[9–16]

Практически для создания в растворе кислой среды чаще всего пользуются серной кислотой (HCl и HNO_3 применяют реже, так как первая из них способна окисляться, а вторая сама является окислителем, и поэтому в обоих случаях иногда могут протекать побочные реакции). Для создания щелочной среды служит обычно NaOH или KOH.

Вещество, при помощи которого создается определенная среда, не всегда входит в окончательное уравнение реакции. Рассмотрим, например, следующие случаи окисления посредством $KMnO_4$ в щелочной среде:

$$\text{I}\quad SO_2 + KMnO_4 + KOH \longrightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$
$$\text{II}\quad S + KMnO_4 + KOH \longrightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$
$$\text{III}\quad H_2S + KMnO_4 + KOH \longrightarrow K_2SO_4 + MnO_2$$

После нахождения основных коэффициентов и уравнивания числа атомов, меняющих значность в процессе реакции, имеем:

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + KOH \longrightarrow 2K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$S + 2KMnO_4 + KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$3H_2S + 8KMnO_4 + KOH \longrightarrow 3K_2SO_4 + 8MnO_2$$

Только теперь следует приступать к проверке числа атомов вещества, создающего определенную среду (пока — без водорода и кислорода). Уравнивание числа атомов калия дает:

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH \longrightarrow 3K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$S + 2KMnO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$3H_2S + 8KMnO_4 \longrightarrow 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH$$

Окончательно, после уравнивания водорода и кислорода, получаем:

$$3SO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2H_2O$$
$$S + 2KMnO_4 = K_2SO_4 + 2MnO_2$$
$$3H_2S + 8KMnO_4 = 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

Таким образом, вводимая в систему для создания определенной среды щелочь или кислота ведет себя подобно воде: она может потребляться при реакции (случай I), не участвовать в ней (случай II) или дополнительно получаться в ее результате (случай III).[17–19]

Дополнения

1) Интересно отметить, что замена в определениях основного текста слова «электроны» словом «флогистон» автоматически приводит к представлениям флогистонной теории (I § 1). Последняя давала, таким образом, более общую (хотя лишь формальную) трактовку окислительно-восстановительных процессов, чем сменившая ее кислородная теория Лавуазье. Именно эта широта трактовки и обусловливала успех флогистонной теории, несмотря на неясность природы самого флогистона.

2) Несовпадение значности (степени окисления) и структурной валентности особенно наглядно иллюстрируется на хлорпроизводных метана: валентность углерода во всех них равна четырем, а для его значности, полагая значности водорода и хлора равными соответственно $+1$ и -1, получаем

$$\overset{-4}{CH_4} \qquad \overset{-2}{CH_3Cl} \qquad \overset{0}{CH_2Cl_2} \qquad \overset{+2}{CHCl_3} \qquad \overset{+4}{CCl_4}$$

Подобным же образом, приписывая в $H-C\equiv N$ водороду значность $+1$, а азоту -3, получаем для углерода (в силу электронейтральности молекулы) значность $+2$.

3) Простейшей окислительно-восстановительной системой является установка для электролиза (рис. VII-20). В ней *катод* все время отдает ионам электроны, т. е. служит восстановителем, а *анод* их все время с ионов снимает, т. е. функционирует как окислитель. Следует отметить, что из всех имеющихся в распоряжении химии окислительно-восстановительных методов электролиз является самым мощным и универсальным.

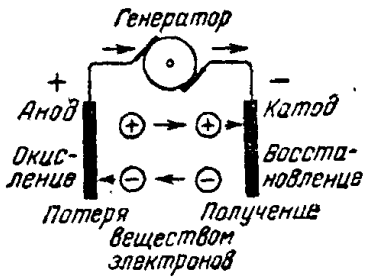


Рис. VII-20. Схема электролитического окисления и восстановления.

4) При работе с окислителями и восстановителями удобно пользоваться их *нормальными* концентрациями. Под нормальным раствором окислителя или восстановителя понимают раствор, содержащий в литре один нормальный окислительный вес («окислительный эквивалент»), т. е. часть грамм-молекулы, отвечающую одному отдаваемому или присоединяемому каждой молекулой электрону. Например, при использовании в качестве окислителя $HClO_3$, восстанавливающейся в процессе реакции до HCl, значность хлора изменяется от $+5$ до -1, т. е. один его атом (а следовательно, и одна молекула $HClO_3$) присоединяет 6 электронов. Поэтому нормальный раствор $HClO_3$, как окислителя, будет содержать в литре $^1/_6$ грамм-молекулы (а как кислоты — 1 грамм-молекулу). Все обозначения концентраций остаются такими же, как и при нормальных растворах кислот и оснований (V § 5).

5) Следует подчеркнуть, что приписываемые атомам в химических соединениях значности имеют условный характер и отнюдь не соответствуют действительным эффективным зарядам этих атомов (III § 6 доп. 4). Такие заряды нам фактически неизвестны и мы пока можем лишь более или менее надежно их оценивать.

Вместе с тем на значениях коэффициентов окислительно-восстановительного уравнения характер внутримолекулярного распределения значностей не сказывается. Так, для реакции сгорания HCN в кислороде $4HCN + 5O_2 = 2H_2O + 4CO_2 + 2N_2$ основные коэффициенты 4 и 5 вычисляются независимо от того, приняты ли для отдельных атомов молекулы HCN приведенные выше (доп. 2) значности или какие-либо иные (например, нулевые). Само собой разумеется, что при любом распределении значностей должна быть обеспечена электронейтральность каждой молекулы.

По вопросу о фактическом протекании окислительно-восстановительных реакций в растворах имеется монография. *

6) В отдельных редких случаях подбор коэффициентов удобно начинать с атомов элемента, не изменяющего свою значность. Например, при накаливании иодата

* Терни Т. Механизмы реакций окисления-восстановления. Пер. с англ., под ред. А. И. Бусева. М., «Мир», 1968. 238 с.

$$\overset{+5\ -2}{Ba(I\ O_3)_2} \longrightarrow \overset{+7\ -2}{Ba_5(I\ O_6)_2} + \overset{0}{I_2} + \overset{0}{O_2}$$

Уравнивание числа атомов бария дает $5Ba(IO_3)_2 \rightarrow Ba_5(IO_6)_2$. Учитывая затем число атомов иода и кислорода, получаем окончательно: $5Ba(IO_3)_2 = Ba_5(IO_6)_2 + 4I_2 + 9O_2$.

Иногда целесообразно расчленять сложный процесс на более простые. Например, нитрат кобальта распадается при нагревании по схеме

$$\overset{+2\ +5\ -2}{Co(N\ O_3)_2} \longrightarrow \overset{+3\ -2}{Co_2O_3} + \overset{+4\ -2}{N\ O_2} + \overset{0}{O_2}$$

т. е. за счет восстановления азота окисляются и кобальт, и часть кислорода. Ограничиваясь пока кобальтом, получаем $2Co(NO_3)_2 \rightarrow Co_2O_3 + 4NO_2$. Проверяя затем кислород, находим $2Co(NO_3)_2 \rightarrow Co_2O_3 + 4NO_2 + O$ и окончательно: $4Co(NO_3)_2 = 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2$.

7) Ввиду малой полярности связей в органических соединениях часто трудно решить, какие из атомов в молекуле поляризованы положительно и какие отрицательно. Поэтому при составлении уравнений реакций окисления органических соединений основные коэффициенты удобнее находить не по непосредственному подсчету числа электронов, а определяя предварительно число атомов кислорода, необходимое для перевода исходной молекулы в продукты реакции. Зная затем, что каждый пошедший на окисление атом кислорода соответствует переходу двух электронов, легко найти и основные коэффициенты уравнения.

Пример 1. При окислении этилового спирта (C_2H_5OH) до уксусной кислоты (CH_3COOH) в исходную молекулу вводится один лишний атом кислорода и, кроме того, из нее удаляются два атома водорода, для связывания которых необходимо затратить еще один атом кислорода. Таким образом, каждая молекула этилового спирта потребляет два атома кислорода, что соответствует отдаче четырех электронов. В соответствии с этим и находят основные коэффициенты уравнения: $3C_2H_5OH + 4KMnO_4 = 3CH_3COOK + 4MnO_2 + KOH + 4H_2O$.

Пример 2. Действием $KMnO_4$ в кислой среде глюкоза может быть нацело окислена по схеме: $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O$. Подсчитывая число атомов кислорода в глюкозе и продуктах ее окисления, видим, что на каждую молекулу глюкозы нужно затратить 12 атомов кислорода. Это соответствует отдаче 24 электронов, в связи с чем и находим основные коэффициенты уравнения: $5C_6H_{12}O_6 + 24KMnO_4 + 36H_2SO_4 = 12K_2SO_4 + 24MnSO_4 + 30CO_2 + 66H_2O$.

8) Обратными диспропорциями являются процессы, при которых происходит **выравнивание** значностей атомов одного и того же элемента (**реакции конмутации**). Примером может служить термическое разложение азотистокислого аммония:

$$\overset{-3\ +3}{NH_4NO_2} = 2H_2O + \overset{0}{N_2}$$

9) Так как вещества левой части приведенного в основном тексте уравнения почти недиссоциированы, а правой, наоборот, диссоциированы сильно, реакция в ионной форме имеет вид: $3I_2 + 3H_2O \rightleftarrows 6H^+ + IO_3^- + 5I^-$. Отсюда видно, что кислая среда должна благоприятствовать смещению равновесия влево (благодаря увеличению концентрации ионов H^+), а щелочная — вправо (благодаря связыванию ионов H^+ ионами OH^- среды).

10) Интересный пример полного обращения окислительно-восстановительной функции соединения при сравнительно небольшом изменении pH среды дают приводимые ниже реакции перекиси водорода:

$$I_2 + 5H_2O_2 \longrightarrow 2HIO_3 + 4H_2O \qquad \text{при} \quad pH = 1$$
$$2HIO_3 + 5H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 6H_2O + 5O_2 \qquad \text{при} \quad pH = 2$$

В первом из этих процессов H_2O_2 выступает как **окислитель**, во втором — как **восстановитель**.

11) Соотношение между понятиями «окислитель» и «восстановитель» может быть выражено схемой: *окислитель* + электроны $\rightleftarrows$ *восстановитель*. Например, в системе $I_2 + 2e \rightleftarrows 2I'$ свободный иод является окислителем, а ион I' — восстановителем. Подобные системы аналогичны тем, на основе которых устанавливаются электродные потенциалы металлов (V § 8 доп. 3).

12) Если в раствор, содержащий равные единицы активности (V § 5 доп. 26) окислителя и восстановителя, опустить платиновую пластинку и сочетать такой электрод с водородным (рис. V-34), то может быть определен *нормальный окислительно-восстановительный потенциал* (E_0) данной системы. Потенциал этот (для установления которого существуют и другие методы) характеризует относительную — по сравнению с водородом в стандартных условиях — тенденцию данного окислителя к присоединению электронов или восстановителя к их отдаче. При положительном знаке потенциала система имеет преимущественно окислительный, при отрицательном — преимущественно восстановительный характер. Например, нормальные потенциалы систем $F_2 + 2e = 2F^-$ и $H_2 + 2e = 2H^-$ равны соответственно +2,87 и —2,25 *в*. Следовательно, у молекулы F_2 сильно выражена окислительная тенденция, а у иона H^- — восстановительная.

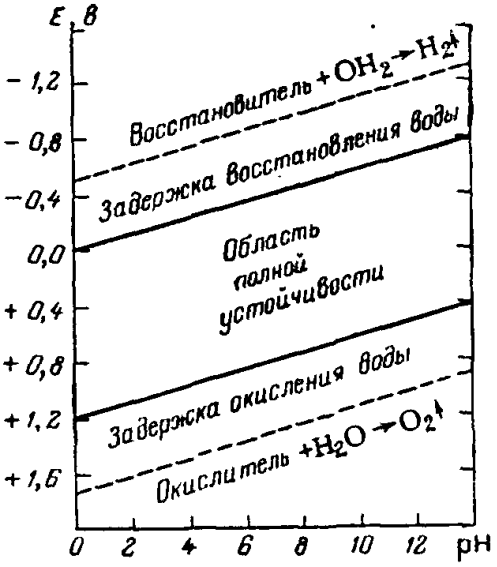


Рис. VII-21. Устойчивость восстановителей и окислителей в водной среде.

Обе приведенные реакции протекают без участия ионов воды, поэтому их потенциалы не зависят от pH среды. Однако в большинстве случаев такая зависимость существует. Например, отвечающий реакции $2H^+ + 2e = H_2$ потенциал водородного электрода при pH = 0 равен 0,00 *в* (по определению), но в общей форме $E_H = -0{,}06$ pH, т. е. становится равным —0,42 *в* при pH = 7 и —0,84 *в* при pH = 14 (рис. V-35). В подобных случаях для рассматриваемых систем часто приводятся два значения потенциала — в кислой (pH = 0) и щелочной (pH = 14) средах. Например, окислительная тенденция различных реакционных форм кислорода характеризуется следующими данными:

Окислитель		O	O_3	H_2O_2	O_2
Потенциал, *в*	в кислой среде	+2,42	+2,07	+1,77	+1,23
	в щелочной среде	+1,59	+1,24	+0,88	+0,40

Из этих данных видно, что наиболее отчетливо окислительная тенденция выражена у атомарного кислорода. Хотя окислительный потенциал H_2O_2 в кислой среде значительно выше, чем в щелочной, ее окислительная активность имеет обратный характер: реакции окисления в кислой среде обычно протекают медленно, а в щелочной — быстро. Восстановительная тенденция H_2O_2 характеризуется потенциалами +0,69 *в* (кислая среда) и —0,05 *в* (щелочная среда).

13) Как правило, окислительно-восстановительные процессы протекают в водных растворах. Однако достаточно энергичными восстановителями (например, H^-) сама вода может быть восстановлена до свободного водорода, а достаточно сильными окислителями (например, F_2) — окислена до свободного кислорода. Поэтому устойчивыми в водных растворах будут не всякие окислители и восстановители, а лишь такие, потенциалы которых лежат в определенных пределах. Из рис. VII-21 видно, что к области полной устойчивости примыкают довольно широкие (и резко не отграниченные) зоны, в которых восстановители или окислители практически устойчивы из-за медленности их взаимодействия с водой.

14) Если элемент имеет несколько различных значностей (степеней окисления), то отвечающие переходам между ними окислительно-восстановительные потенциалы

удобно выражать схематически. При этом, в первом приближении, можно отвлечься от использованных при установлении потенциалов конкретных веществ (обычно — кислородных соединений). Например, для галоидов такая ориентировочная схема потенциалов дается ниже (верхняя цифра относится к кислой среде, нижняя — к щелочной):

Значность Г		−1	0	+1	+3	+4	+5	+7
Нормальные потенциалы	Cl	+1,36 +1,36	+1,63 +0,40	+1,64 +0,66	+1,27 +1,16	+1,15 +0,50	+1,19 +0,36
	Br	+1,09 +1,09	+1,59 +0,45	←	+1,49 +0,54	→	+1,76
	I	+0,54 +0,54	+1,45 +0,45	←	+1,14 +0,14	→	+1,6 +0,6

Потенциалы переходов, не показанных на подобных схемах, часто могут быть рассчитаны по приведенным данным. Например, для перехода $HClO_3 \rightarrow Cl_2$ в кислой среде будем иметь: $(+1{,}15 + 1{,}27 + 1{,}64 \cdot 2 + 1{,}63) : 5 = +1{,}47$ *в*.

Соотношение между окислительными потенциалами различных галоидных соединений наглядно показано на рис. VII-22. Из него вытекает, в частности, энергетическое обоснование приведенного в основном тексте примера зависимости направления процесса от реакции среды: в кислой среде окислительный потенциал I_2 ниже, чем у HIO_3, а в щелочной выше, чем у IO_3'. Для окислительных потенциалов астата при pH = 1 даются значения (*в*):

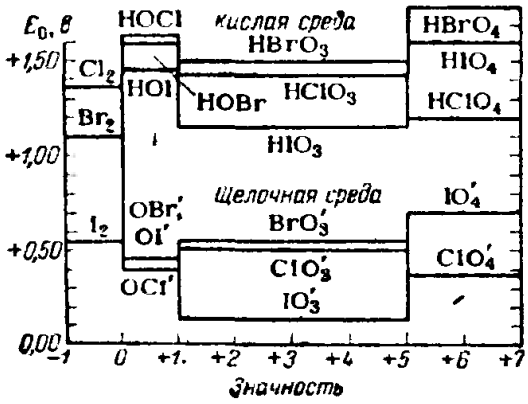


Рис. VII-22. Окислительная диаграмма галоидных соединений.

$$At' \xrightarrow{+0{,}3} At^0 \xrightarrow{+1{,}0} At^x \xrightarrow{+1{,}5} AtO_3'$$

Под At^x следует, по-видимому, понимать OAt'.

15) При пользовании окислительно-восстановительными потенциалами нельзя забывать, что их значения зависят от активностей (в первом приближении — концентраций) окисленной и восстановленной форм данного вещества. Зависимость эта имеет вид

$$E = E_0 + \frac{0{,}06}{n} \lg \frac{(a_{\text{окисл.}})^x}{(a_{\text{восст.}})^y}$$

где x и y — коэффициенты при окислителе и восстановителе, а n — число передаваемых в элементарном процессе электронов. Если $(a_{\text{окисл.}})^x$ не равно $(a_{\text{восст.}})^y$, то фактический потенциал (E) может существенно отличаться от нормального (E_0). Особенно отчетливо подобное смещение потенциала (обычно — в отрицательную сторону) проявляется тогда, когда одна из форм так или иначе связывается. Например, нормальный потенциал системы $Ag^+ + e = Ag$ равен +0,80 *в*, между тем в случае образования труднорастворимых AgCl ($ПР = 1 \cdot 10^{-10}$), AgBr ($ПР = 3 \cdot 10^{-13}$) или AgI ($ПР = 4 \cdot 10^{-17}$) он снижается соответственно до +0,22 *в*, до +0,07 *в* и даже до −0,15 *в*. Последняя цифра показывает, что из раствора HI серебро способно вытеснять водород.

16) Не менее важно то обстоятельство, что возможные по значениям потенциалов процессы далеко не всегда протекают с заметной скоростью. Например, HIO_3 окисляет HI уже в слабокислых средах (при pH < 7), тогда как окислительное действие обладающей более высоким потенциалом $HClO_3$ начинает проявляться лишь в сильно кислых средах (при pH < 1). Другой пример: в щелочной среде ион OCl' является одним из самых энергичных окислителей, тогда как обладающий более высоким потенциалом ион ClO_3' практически ничего не окисляет.

Таким образом, окислительно-восстановительные потенциалы позволяют (при правильном пользовании ими) устанавливать лишь принципиальную возможность

самопроизвольного протекания рассматриваемого процесса. Поэтому практическая окислительно-восстановительная характеристика веществ может существенно отличаться от даваемой значениями потенциалов теоретической. Например, в водных растворах I_2 легко окисляет H_2S, SO_2 и т. д., тогда как $HClO_4$ с ними не реагирует. Следовательно, при этих условиях свободный иод является более сильным (точнее, более энергичным) окислителем, чем хлорная кислота.

Обратная задача — установление невозможности самопроизвольного протекания тех или иных процессов в заданных условиях — может быть решена с помощью окислительно-восстановительных потенциалов вполне определенно. Этим и обусловлено их основное практическое значение. По окислительно-восстановительным потенциалам неорганических соединений имеется монографическая сводка. *

17) Изменение *температуры* обычно сказывается лишь на скорости протекающего в растворе окислительно-восстановительного процесса, но не меняет его направления. Интересным исключением является взаимодействие теллура со щелочью: $3Te + 6KOH = 2K_2Te + K_2TeO_3 + 3H_2O$. При нагревании эта реакция идет слева направо, при охлаждении — справа налево.

18) Хорошим примером протекающего под действием *света* (ультрафиолетовых лучей) окислительно-восстановительного процесса служит реакция по схеме: $Fe^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} + h\nu \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$. Обратная реакция, очень медленно протекающая в темноте, может быть использована для получения электрического тока (с напряжением до 0,1 *в*). Таким образом, рассматриваемая система в целом способна играть роль фотоаккумулятора. Из-за ничтожного коэффициента полезного действия практически она для этой цели непригодна. Однако возможность изыскания других, технически более совершенных процессов подобного типа не исключена.

19) Несколько особняком от рассмотренных выше случаев стоят т. н. *сопряженные* реакции окисления. Сущность их заключается в том, что некоторые окислительные процессы протекают только при одновременном протекании других подобных же процессов с одним общим участником (т. н. актором), которым может быть либо окислитель, либо восстановитель. Вещество, реагирующее с актором непосредственно, носит название индуктора, а реагирующее только в присутствии индуктора — называется акцептором. Например, $HBrO_3$ (в данном случае — актор) непосредственно окисляет H_2SO_3, но не окисляет H_3AsO_3. Однако в смеси этих восстановителей окисляется бромноватой кислотой и H_2SO_3 (индуктор), и H_3AsO_3 (акцептор).

Теория сопряженных реакций окисления исходит из того, что химическое взаимодействие обычно идет не непосредственно по суммарному уравнению реакции, а через ряд промежуточных стадий (элементарных процессов). Например, уравнение

$$HBrO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + HBr$$

отражает общий результат реакции, но ничего не говорит о ее ходе. Очевидно, что нельзя ожидать взаимодействия молекулы $HBrO_3$ сразу с тремя молекулами H_2SO_3, а гораздо вероятнее его развертывание по стадиям:

$$HBrO_3 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HBrO_2$$
$$HBrO_2 + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HOBr$$
$$HOBr + H_2SO_3 = H_2SO_4 + HBr$$

Если актор не способен прямо реагировать с акцептором (H_3AsO_3) в своем исходном состоянии ($HBrO_3$), то такая реакция может стать возможной для состояний промежуточных ($HBrO_2$, $HOBr$). Этим и обусловлено существование сопряженных реакций окисления. Они встречаются в химии значительно чаще, чем то кажется на первый взгляд.

---

* Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ., под ред. К. В. Астахова. М., Издатинлит, 1954. 396 с.

§ 6. Подгруппа марганца. Первый член этой подгруппы — *марганец* — принадлежит к весьма распространенным в природе элементам, составляя около 0,03% от общего числа атомов земной коры. Небольшие количества Mn содержат многие горные породы. Вместе с тем встречаются и скопления его кислородных соединений, главным образом в виде серо-черного минерала пиролюзита ($MnO_2 \cdot xH_2O$).

Содержание *рения* в земной коре весьма мало ($9 \cdot 10^{-9}$ %). Элемент этот чрезвычайно распылен: даже наиболее богатые им минералы (молибдениты) содержат его в количествах, обычно не превышающих 0,1 вес.%. Широкого использования рений и его производные пока не находят.

Промежуточный член подгруппы — *технеций* — в земной коре практически не содержится. Небольшие его количества возникают при некоторых искусственно проводимых ядерных превращениях. По химическим свойствам технеций, в общем, стоит гораздо ближе к рению, чем к марганцу.[1–7]

Около 90% всего добываемого марганца потребляется для изготовления легированных сталей. Поэтому из руд обычно выплавляют не чистый марганец, а высокопроцентный сплав Mn с железом и углеродом — ферромарганец (70—90% Mn). Выплавку его из смеси марганцовых и железных руд ведут в электрических печах, причем марганец восстанавливается углеродом по суммарной реакции

$$MnO_2 + 2C + 72\ ккал = 2CO + Mn$$

Весьма чистый марганец может быть получен электролизом растворов его солей.[8–11]

В виде порошков элементы подгруппы маргаица представляют собой серые, в компактном состоянии — белые металлы, похожие по внешнему виду иа железо (Mn) или платину (Tc, Re). Важиейшие их константы сопоставлены ниже:

	Mn	Tc	Re
Плотность, $г/см^3$	7,4	11,5	21,0
Температура плавления, °C	1244	2200	3180
Температура кипеиия, °C	2120	4600	5640

Механические свойства металлов сильио зависят от способа их получения и предварительной обработки.[12–14]

На воздухе компактный марганец покрывается тончайшей пленкой окисла, которая предохраняет его от дальнейшего окисления даже при нагревании. Напротив, в мелко раздробленном состоянии он окисляется довольно легко. Взаимодействие его с галоидами протекает весьма энергичио и ведет к образованию солей $MnГ_2$. При нагревании марганец соединяется также с другими типичными металлоидами — серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором. Водород довольно хорошо растворим в марганце, ио химически с ним не взаимодействует.

Химическая активность рения иесколько ииже. Например, ои непосредственно ие соединяется ни с иодом, ни с азотом. Водород компактным рением, по-видимому, не поглощается.[15]

В ряду напряжений марганец стоит между Mg и Zn. Порошок его при нагревании разлагает воду. С разбавленными кислотами марганец реагирует весьма энергично, вытесняя водород и образуя катионы Mn^{2+}. Техиеций и рений располагаются в ряду напряжений правее медн и с HCl не взаимодействуют. Азотная кислота легко растворяет их, окисляя по схеме:

$$3Э + 7HNO_3 = 3HЭO_4 + 7NO + 2H_2O$$

Марганец образует соединения, дающие возможность наглядно проследить влияние изменения валентного состояния на свойства. Хорошо изучены его производные, отвечающие следующим окислам:

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	(MnO_3)	Mn_2O_7
закись марганца	окись марганца	двуокись марганца	марганцовистый ангидрид	марганцовый ангидрид

Так как повышение положительной валентности атома связано с увеличением его заряда и уменьшением радиуса, можно ожидать (в соответствии с рис. V-13), что диссоциация марганцовых соединений типа ЭОН будет при разных валентных состояниях марганца протекать различно. Приводимая ниже схема показывает, что это и имеет место в действительности:

усиление основных свойств ←

$$Mn(OH)_2\ Mn(OH)_3\ Mn(OH)_4\ (H_2MnO_4)\ HMnO_4$$

→ усиление кислотных свойств

Тот же, в общем, характер изменения свойств наблюдается у производных рения и технеция. Для обоих этих элементов наиболее характерно семивалентное состояние.[16–18]

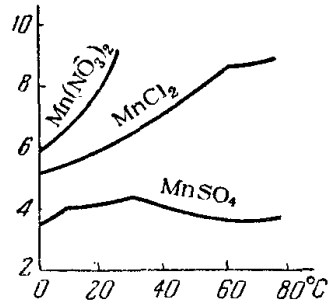


Рис. VII-23. Растворимость солей марганца (*моль/л* H_2O).

Обычным исходным продуктом для получения соединений марганца служит природный пиролюзит. Нагреванием его в струе водорода может быть получен зеленый, нерастворимый в воде, но легко растворяющийся в кислотах порошок *закиси* марганца (MnO). Отвечающие марганецоксиду соли образуются также при растворении в кислотах самого пиролюзита, например, по реакциям

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

При действии на растворы этих солей щелочами осаждается белый *гидрат закиси* марганца [$Mn(OH)_2$]. На воздухе марганецдигидроксид постепенно буреет вследствие окисления, протекающего (в конечном счете) по схеме

$$2Mn(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 2Mn(OH)_4$$

Практически нерастворимый в воде $Mn(OH)_2$ является основанием и при взаимодействии с кислотами легко дает соответствующие соли двухвалентного марганца. Большинство последних имеет розовую окраску иона $Mn^{··}$ и хорошо растворимо в воде (рис. VII-23). Соли двухвалентного марганца являются наиболее устойчивыми производными этого элемента в кислой среде. Для рения двухвалентное состояние нехарактерно.[19–27]

Черная *окись* марганца (Mn_2O_3) может быть получена прокаливанием пиролюзита. Соответствующая димарганецтриоксиду черно-коричневая *гидроокись* $Mn(OH)_3$ почти нерастворима в воде и является очень слабым основанием. Соли трехвалентного марганца, как правило, неустойчивы и практически с ними встречаться не приходится. Последнее относится и к немногим известным пока производным трехвалентного рения.[28–31]

В то время как MnO_2 является наиболее устойчивым при обычных условиях кислородным соединением марганца, ReO_2 легко окисляется до высшего окисла рения (Re_2O_7). Обе *двуокиси* представляют собой

черные, нерастворимые в воде вещества. Практически нерастворимы и отвечающие им темно-бурые гидроокиси $Э(OH)_4$, с химической стороны характеризующиеся амфотерными свойствами. Однако и основная, и кислотная функции обеих гидроокисей выражены очень слабо. Производящиеся от них соли, как правило, малоустойчивы. Существование черной двуокиси (и некоторых других производных значности +4) установлено и для технеция.[32–42]

При сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей (например, кислорода воздуха) образуются соли *марганцовистой* кислоты, в которой марганец шестивалентен, например:

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

Соли H_2MnO_4 (*марганцовистокислые*, или *манганаты*) имеют темно-зеленый цвет. Манганаты Na и K легкорастворимы в воде, барийманганат труднорастворим.

Выделяющаяся при подкислении растворов манганатов свободная H_2MnO_4 неустойчива и тотчас распадается по схеме

$$3H_2MnO_4 = MnO_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

с образованием MnO_2 и свободной *марганцовой* кислоты ($HMnO_4$). Подобный же самопроизвольный распад, например, по схеме

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$$

характерен в растворах и для манганатов, но протекает он лишь по мере их гидролиза, т. е. значительно медленнее (особенно в сильнощелочной среде). Аналогичные по составу манганатам соли *рениевой* кислоты (H_2ReO_4) еще более неустойчивы и практически с ними встречаться не приходится.[43–47]

Все производные шестивалентного марганца являются сильными окислителями и легко восстанавливаются до MnO_2 (в щелочной среде) или солей Mn^{2+} (в кислой). С другой стороны, действием очень сильных окислителей (например, свободного хлора) манганаты могут быть окислены до солей марганцовой кислоты:

$$2K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + 2KMnO_4$$

Приведенная реакция иногда используется для получения $KMnO_4$. Соль эта (т. н. *перманганат*) является одним из наиболее практически важных соединений марганца.

Отвечающие семивалентным элементам окислы $Э_2O_7$ сильно различаются по устойчивости. Марганцовый ангидрид (Mn_2O_7) выделяется в виде темно-зеленой маслянистой жидкости при действии холодной концентрированной серной кислоты на $KMnO_4$. Димангангептоксид медленно разлагается (на MnO_2 и кислород) уже в обычных условиях, а при слабом нагревании или ударе способен распадаться со взрывом (на Mn_2O_3 и кислород). Желтые Tc_2O_7 и Re_2O_7 легко образуются при нагревании металлов в токе кислорода. Соответственно при 120 и 296 °C они плавятся и затем испаряются без разложения.[48–50]

При взаимодействии ангидридов $Э_2O_7$ с водой образуются соответствующие кислоты $НЭO_4$ — *марганцовая*, *технециевая* и *рениевая*. Растворы $HMnO_4$ имеют фиолетово-красную окраску, растворы $HTcO_4$ по мере их разбавления меняют цвет от темно-красного через желтый к бесцветному, а растворы $HReO_4$ бесцветны. Марганцовая кислота по силе примерно равна $HClO_3$, а технециевая и рениевая диссоциированы несколько слабее.[51, 52]

Соли марганцовой кислоты (марганцовокислые, или перманганаты) окрашены, как правило, в фиолетово-красный цвет иона MnO_4^-, соли технециевой (технециевокислые, или пертехнетаты) и рениевой (рениевокислые, или перренаты), подобно самим ионам TcO_4^- и ReO_4^-, бесцветны. Для всех трех кислот (равно как и для сходной с ними по структуре хлорной) характерно образование труднорастворимых солей с катионом Cs^+. Сравнительно малорастворимы также их калийные соли, тогда как соли натрия и двухвалентных металлов легкорастворимы в воде.

По отношению к нагреванию многие перренаты и пертехнетаты весьма устойчивы. Так, $KTcO_4$ разлагается лишь при 1000 °С, а $KReO_4$ выше этой температуры перегоняется без разложения. Напротив, $KMnO_4$ уже около 250 °С разлагается, в основном по схеме

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Реакция эта пригодна для лабораторного получения кислорода.

Окислительные свойства, весьма резко выраженные у марганцовой кислоты и ее солей, для рениевой кислоты и перренатов нехарактерны и переход их в производные низших валентностей рения происходит лишь под воздействием сильных восстановителей. Технеций занимает промежуточное положение, и $HTcO_4$ может быть восстановлена довольно легко.

Из солей $HMnO_4$ особенно часто приходится иметь дело с калийной — $KMnO_4$, представляющей собой темно-фиолетовые кристаллы. В технике перманганат обычно получают электролизом крепкого раствора K_2MnO_4: у анода при этом образуется $KMnO_4$ (по схеме $MnO_4'' - e = MnO_4'$), а на катоде выделяется водород.

Перманганат является очень сильным окислителем и в щелочной, и особенно в кислой среде. Характер его восстановления в кислой (до Mn^{++}) и в щелочной или нейтральной среде (до MnO_2) следует запомнить, так как с окислением перманганатом различных веществ часто приходится встречаться в химической практике.[53–64]

Если теперь, после рассмотрения химии галоидов и элементов подгруппы марганца, сопоставить соединения тех и других, то бросается в глаза полное различие свойств производных их низших валентностей. Однако, как и можно было ожидать исходя из учения об электронных аналогах (VI § 4), при отвечающей номеру группы высшей валентности прямыми аналогами хлора становятся элементы подгруппы марганца. В частности, Re_2O_7, Tc_2O_7 и Mn_2O_7 аналогичны Cl_2O_7, тогда как окисел типа $Э_2O_7$ для брома неизвестен, а существование его у иода сомнительно.

Дополнения

1) Маргапец известен с 1774 г. Существование его аналогов было предсказано Д. И. Менделеевым в 1870 г. Из них рений (№ 75) открыт в 1925 г., а технеций (№ 43) впервые получен в 1937 г.

2) Природный маргапец состоит только из атомов ^{55}Mn, а рений — из двух изотопов — ^{185}Re (37,1%) и ^{187}Re (62,9%). Для технеция известны лишь радиоактивные изотопы, из которых наиболее обычен ^{99}Tc (средняя продолжительность жизни атома $3 \cdot 10^5$ лет).

3) В основном состоянии атомы марганца и его аналогов имеют структуру внешних электронных слоев типа $nd^5(n+1)s^2$ (соответственно — $3d^54s^2$, $4d^55s^2$, $5d^56s^2$) и потенциально пятиковалентны. Перевод одного s-электрона на p-уровень (с возбуждением семиковалентного состояния) требует затраты 53 *ккал/г-атом* (Mn),

47 *ккал/г-атом* (Tc) и 54 *ккал/г-атом* (Re). Последовательные энергии ионизации (*эв*) атомов всех трех элемеитов сопоставлеиы ниже:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Mn	7,43	15,64	33,69	(53,4)	76	(100,7)	119,24
Tc	7,28	15,26	(29,3)	(43,5)	(59,2)	(76,2)	(94,1)
Re	7,87	(13,2)	(26,0)	(37,7)	(50,6)	(64,5)	(79,0)

Сродство к электроиу атома рения оценивается в 3 *ккал/моль*, а работа выхода электрона из металла равна 4,80 *эв*.

4) Марганец весьма иитересеи в биохнмическом отношении. Точиые аиализы показывают, что он имеется в организмах всех растений и животных. Содержание его обычно не превышает тысячных долей процента, ио иногда значительно повышается. Например, в листьях свеклы содержится до 0,03%, в органиэме рыжих муравьев — до 0,05%, а в иекоторых бактериях даже до иескольких процентов Мп. Опыты с кормлением мышей показали, что марганец является иеобходимой составной частью их пищи. В оргаиизме человека больше всего Мп (до 0,0004%) содержат сердце, печень и надпочечникн. Влияиие его иа жизиедеятельиость, по-виднмому, очень разнообразно и сказывается главным образом на росте, образоваиии крови и функции половых желез.

5) Небольшие добавки марганцовых соединений к обычным удобрениям во многих случаях заметио повышают урожайность иекоторых важных сельскохозяйственных культур (кукурузы, сахарной свеклы, картофеля и др.). Особенно эффективны подобные «маргаицовые удобреиия» на тех почвах нечериоземиой полосы, где применяется известкование.

6) В избыточных против иормы количествах марганцовые соединения действуют как яды, вызывая хроннческое отравление. Последнее может быть обусловлеио вдыханием содержащей эти соединения пыли. Проявляется оно в различных расстройствах нервной системы, причем развивается болезнь очень медленно. Предельно допустимым содержанием марганца в воздухе производственных помещений считается 0,0003 *мг/л*.

7) Чрезвычайио распылеиный по горным породам марганец вымывается водой и сотиями тысяч тонн ежегодио выносятся реками в океан. Между тем содержание Мп в морской воде очень мало (10^{-7}—10^{-6}%), тогда как нл глубоких мест океана содержит его зиачительно больше (до 0,3%). Обусловлено это постоянио протекающим окнслеиием (за счет растворенного в воде кислорода) растворимых производиых двухвалентного марганца до практически нерастворимого гидрата двуокиси ($MnO_2 \cdot xH_2O$), который и осаждается на дио. В отдельных местах океанского дна обнаружены камнеподобные образования («конкреции»), содержащне иногда до 45% марганца (а также примеси кобальта, иикеля и меди). Возможно, что богатые месторождеиия подобиых конкреций стаиут объектом промышлеииой эксплуатации. Ежегодная мировая добыча марганцовых руд исчисляется миллионами тони.

8) Сплавы железа с маргаицем очень тверды и прочны. Наиболее важный из них марганцовистая сталь (83—87% Fe, 12—15% Мп, 1—2% C), примеияемая для изготовления деталей, от которых требуется высокое сопротивление ударам и изнашиванию: из нее обычио делают работающие части дробильных машин, шаровых мельниц и т. д. Большое колнчество марганцовистой стали идет для изготовления железнодорожных рельсов. Из других сплавов марганца особенно часто применяются зеркальный чугун (15—20% Мп) и марганцовистая бронза (95% Cu и 5% Мп).

9) В лабораторных условнях маргаиец обычно получают по реакции $3Mn_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Mn + 602$ *ккал*, начинающейся при поджигании смеси порошкообразиых исходных веществ горящей магниевой лентой. Этот алюмотермический метод находит примененне и в технике. Полученный металл может быть очищен перегонкой в электрической печи под уменьшенным давлением. При электролитическом выделении маргаица обычио исходят нз растворов $MnSO_4$. По маргаицу имеется моиография.*

* Салли А. Х. Марганец. М., Металлургиздат, 1959.

10) Добыча рения из содержащего его примесь молибденита (MoS_2) проводится параллельно с получением молибдена: после окислительного обжига руды Re_2O_7 отделяется от гораздо менее летучего MoO_3 отгонкой и переводится затем в рениевую кислоту. Для ее очистки от примесей существенно то, что $HReO_4$ может быть извлечена из сернокислого водного раствора некоторыми органическими жидкостями (например, амиловым спиртом). Металлический Re получают обычно нагреванием NH_4ReO_4 (или $KReO_4$) выше 500 °С в токе водорода. Реакция идет по уравнению: $2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 8H_2O + N_2 + 2Re$ (или $2KReO_4 + 7H_2 = 6H_2O + 2KOH + 2Re$). Ежегодная мировая выработка рения и его производных исчисляется тоннами. По рению имеется монография. *

11) Разделение Tc и Re хорошо достигается пропусканием влажного HCl сквозь нагретый до 200 °С их раствор в 80%-ной H_2SO_4; рений переходит в дистиллят, а технеций сохраняется в остатке. Металлический Tc был впервые получен нагреванием его сульфида (Tc_2S_7) до 1100 °С в токе водорода. Он может быть выделен на катоде электролитически. Технеций нерастворим в смеси H_2O_2 и NH_4OH (отличие от Re). С хлором он реагирует значительно труднее рения. По технецию имеются обзорная статья ** и монография ***.

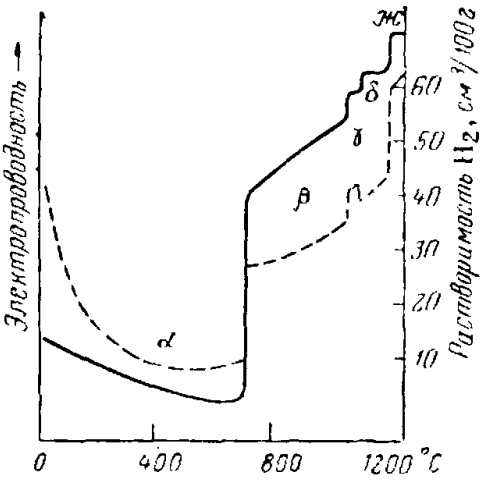


Рис. VII-24. Зависимость электропроводности марганца (сплошная линия) и растворимости в нем водорода (пунктирная линия) от температуры.

12) Теплоты плавления (первая цифра) и испарения (вторая цифра) в *ккал/г-атом* по ряду Mn (3,5 и 52,5) — Tc (5,5 и 138,0) — Re (7,9 и 169,0) последовательно повышаются. Перевод при обычных условиях твердых металлов в парообразное состояние требовал бы затраты следующих теплот сублимации: 69,3 (Mn), 155 (Tc) и 186 (Re) *ккал/г-атом*.

13) Для марганца известны четыре аллотропические модификации (α-, β-, γ- и δ-), точки перехода между которыми лежат при 727, 1101 и 1137 °С. Из них устойчивая при обычных температурах α-форма (плотность 7,4 *г/см*^{3}) отличается твердостью и хрупкостью, тогда как высокотемпературные модификации гораздо более мягки и пластичны. При алюмотермическом получении марганца образуется смесь α- и β-форм, а при электролитическом его выделении первоначально осаждается γ-форма (плотность 7,2 *г/см*^{3}), которая затем постепенно переходит в α-форму. В отличие от марганца, рений и технеций аллотропических модификаций не имеют.

14) Электропроводность α-марганца примерно в 3 раза ниже, а жидкого — примерно в 2,5 раза выше, чем у ртути (при обычных условиях). Как видно из рис. VII-24, аллотропия марганца отчетливо сказывается на характере изменения его электропроводности (и на растворимости в нем водорода).

Электропроводность рения в 4,5 раза выше, чем у ртути, и при обычных температурах в 4 раза меньше, чем у вольфрама (при 2500 °С — в 1,6 раза меньше). Металл этот пригоден для изготовления нитей электроламп, более прочных и долговечных, чем обычные вольфрамовые. Рений является также хорошим катализатором некоторых органических реакций. В виде сплава с платиной он применяется для изготовления термоэлементов.

15) На воздухе рений при обычных условиях не изменяется. При нагревании компактный металл начинает окисляться около 300 °С. Загрязнение и измельчение существенно снижают его коррозионную стойкость. Порошок рения уже выше 150 °С начинает окисляться до Re_2O_7, который весьма летуч, а потому не предохраняет металл от

* Лебедев К. Б. Рений. Изд. 2-е. М., Металлургиздат, 1963. 208 с.

** Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Рюхин Ю. А., Торопова М. А., Успехи химии, 1961, № 2, 274.

*** Котегов К. В., Павлов О. Н., Шведов В. П. Технеций. М., Атомиздат, 1965. 120 с.

дальнейшего окисления. Рений не взаимодействует не только с HCl, но и с HF (даже при нагревании).

Типичные окислители более или менее легко переводят Re в $HReO_4$ или ее соли. Щелочная среда сама по себе на Re не действует, но сильно способствует его окислению. Взаимодействие металлического рения с фтором и хлором начинается уже выше 100 °C, с бромом — выше 300 °C. При избытке галоида образуются соответственно ReF_6, $ReCl_5$ и малоустойчивый $ReBr_5$. Образование ReS_2 при взаимодействии рения с серой начинается около 400 °C.

16) Суммарным переходам по схеме $Э^{+7} + 7e = Э$ отвечают следующие окислительно-восстановительные потенциалы в кислой (первая цифра) и щелочной (вторая цифра) средах: +0,74 *в* и —0,21 *в* (Mn); +0,47 *в* и —0,48 *в* (Tc); +0,37 *в* и —0,58 *в* (Re). Из этих данных видно, что окисление до максимальной валентности по ряду Mn—Tc—Re последовательно облегчается (и в щелочной среде осуществляется легче, чем в кислой). Наиболее типичные для марганца валентные переходы характеризуются приводимыми ниже значениями потенциалов (*в*):

Значность	0	+2	+4	+7
Кислая среда		−1,19	+1,23	+1,69
Щелочная среда . . .		−1,55	−0,05	+0,59

Валентные переходы $Э^{+7} + 3e = Э^{+4}$ аналогов марганца в кислой среде характеризуются потенциалами +0,74 (Tc) и +0,51 *в* (Re).

17) Для марганца и рения известны производные, отвечающие всем значностям от 0 до 7. Однако некоторые из них представлены лишь неустойчивыми или сложными по составу соединениями. Вероятно, то же относится и к технецию, не все валентные состояния которого пока изучены.

18) Теплоты образования из элементов некоторых производных марганца, технеция и рения сопоставлены ниже (*ккал/г-экв*):

MnO	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7	Tc_2O_7	Re_2O_7	MnS	MnSe	MnF_2	$MnCl_2$	$MnBr_2$	MnI_2
46	88	31	12	19	21	25	14	95	56	45	29

19) Взаимодействие MnO_2 с соляной кислотой идет в две стадии: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_4 + 2H_2O$ (реакция нейтрализации) и $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$ (окислительно-восстановительная реакция). Последняя реакция протекает с промежуточным образованием $MnCl_3$. Разбавленная H_2SO_4 на двуокись марганца не действует (в отсутствие восстановителей), а с кипящей концентрированной серной кислотой MnO_2 реагирует по приведенному в основном тексте уравнению.

20) Помимо нагревания MnO_2 в токе водорода, MnO удобно получать прокаливанием щавелевокислого марганца (реакция идет по уравнению $MnC_2O_4 = CO_2 + CO + MnO$). Перекристаллизовывая MnO из расплавленного KCl, можно выделить ее в кристаллическом состоянии. Такая закись марганца устойчива на воздухе, тогда как мелкий ее порошок довольно легко окисляется. Чистая MnO плавится при 1780 °C.

21) Из растворов солей двухвалентного марганца $Mn(OH)_2$ ($ПР = 2 \cdot 10^{-13}$) осаждается при $pH \approx 8{,}7$. Под действием кислорода воздуха окисление этой гидроокиси практически идет по уравнению $6Mn(OH)_2 + O_2 = 2Mn_3O_4 + 6H_2O$, дальнейшее же окисление до $MnO_2 \cdot H_2O$ протекает крайне медленно. Вторая константа диссоциации $Mn(OH)_2$ по основному типу равна $5 \cdot 10^{-4}$.

22) При нагревании $Mn(OH)_2$ с очень концентрированным раствором NaOH (в отсутствие окислителей) образуются красные кристаллы состава $2NaOH \cdot Mn(OH)_2$. Были выделены также аналогичные производные Ba и Sr типа $2Э(OH)_2 \cdot Mn(OH)_2$. Существование этих соединений указывает на намечающиеся у $Mn(OH)_2$ признаки амфотерности. Первая константа ее диссоциации по кислотному типу оценивается значением $1 \cdot 10^{-19}$.

23) Галоидные соли двухвалентного марганца ($MnГ_2$) в безводном состоянии образуют розовые кристаллы, хорошо растворимые в воде (за исключением плавяще-

гося при 930 °С MnF_2, растворимость которого составляет около 10 *г/л*). Важнейшей из них является $MnCl_2$ (т. пл. 650 °С, т. кип. 1231 °С), выделяющийся обычно в виде кристаллогидрата $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Пропитанная раствором $MnCl_2$ бумажка иногда используется для открытия озона, под действием которого она буреет (вследствие реакции по схеме $MnCl_2 + 3H_2O + O_3 = Mn(OH)_4 + 2HCl + O_2$). Совместной кристаллизацией галогенидов марганца с соответствующими галогенидами некоторых других металлов могут быть получены двойные соли состава, например, $MnF_2 \cdot KF$, $MnCl_2 \cdot KCl$, $MnCl_2 \cdot 2KCl$. По ряду $MnCl_2$—$MnBr_2$ (т. пл. 698 °С) — MnI_2 (т. пл. 638 °С) тенденция к образованию подобных соединений ослабевает.

24) Азотнокислый марганец выделяется обычно в виде кристаллогидрата $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В воде он легкорастворим. Разложением $Mn(NO_3)_2$ при нагревании [по схеме $Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2$] удобно пользоваться для получения чистой двуокиси марганца.

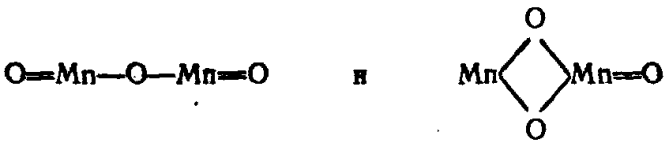
25) Сернокислый марганец технически получают обработкой MnO_2 горячей концентрированной серной кислотой. Продается он обычно в виде легкорастворимого розового кристаллогидрата $MnSO_4 \cdot 4H_2O$. В безводном состоянии $MnSO_4$ (т. пл. 700 °С) почти бесцветен. Он применяется в сельском хозяйстве как средство, стимулирующее прорастание семян.

26) Из малорастворимых солей Mn^{2+} следует отметить $MnCO_3$ ($ПР = 9 \cdot 10^{-11}$) и MnS ($ПР = 7 \cdot 10^{-16}$). Углекислый марганец встречается в природе в виде минерала марганцового шпата. Чистый $MnCO_3$ представляет собой белый порошок и используется для изготовления масляной краски (марганцовые белила). Уже около 100 °С он начинает распадаться на MnO и CO_2.

Для качественного анализа марганцовых сплавов имеет значение водный сернистый марганец ($MnS \cdot xH_2O$), образующийся в виде аморфного осадка розоватого цвета при действии на соли Mn^{2+} сернистого аммония. Осадок этот при продолжительном стоянии в отсутствие воздуха (быстрее — при кипячении или растирании в ступке) переходит в зеленый MnS (т. пл. 1615 °С). Переход ускоряется в присутствии избытка $(NH_4)_2S$. При стоянии на воздухе осадок постепенно буреет вследствие окисления по схеме: $MnS + O_2 + 2H_2O = Mn(OH)_4 + S$.

27) Отвечающее значности +2 валентное состояние рения возникает в результате взаимодействия при 300 °С смеси $KReO_4$ и избытка концентрированной HCl с водородом под давлением в 100 *ат*. Из соединений двухвалентного рения были описаны главным образом темно-синий $ReCl_2 \cdot 4H_2O$, темно-зеленый $ReCl_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$ и некоторые другие производные последнего. Водный раствор $ReCl_2$ имеет кислую реакцию и в отсутствие окислителей довольно устойчив. Был также получен черный рентгеноаморфный ReS, в присутствии влаги легко окисляющийся на воздухе. Из производных двухвалентного технеция описаны лишь сложные по составу двойные соединения.

28) Окислу состава Mn_2O_3 могут отвечать две структурные формулы



с различными валентностями марганца. В действительности существуют обе формы. Первая из них образуется, например, при длительном нагревании пиролюзита до 700 °С, вторая — при окислении MnO кислородом воздуха. Природный минерал состава Mn_2O_3 (браунит) является производным двух- и четырехвалентного марганца. При нагревании выше 300 °С в токе водорода Mn_2O_3 восстанавливается до MnO.

29) Красный фторид трехвалентного марганца может быть получен действием фтора на MnF_2 при 250 °С. Накаливание выше 600 °С вызывает распад MnF_3 на исходные вещества. Водой он разлагается по уравнению $2MnF_3 + 2H_2O = MnO_2\downarrow + MnF_2 + 4HF$, но при избытке HF может быть выделен в виде красного кристаллогидрата $MnF_3 \cdot 2H_2O$. В присутствии фтористых солей калия и некоторых других металлов выделяются темно-красные двойные соли состава $MnF_3 \cdot MF$, $MnF_3 \cdot 2MF$ и

$MnF_3 \cdot 3MF$ (где M — одновалентный металл). Аналогичный MnF_3 треххлористый марганец устойчив лишь в виде подобных двойных соединений (например, черного $MnCl_3 \cdot 3KCl$), а $MnBr_3$ и MnI_3 вообще не получены. Следует отметить, что при наличии избытка ионов фтора $KMnO_4$ восстанавливается в кислой среде не до двухвалентного (как обычно), а лишь до трехвалентного состояния.

30) Взаимодействием Mn_2O_3 с очень крепкой (выше 75%) серной кислотой может быть получен зеленый $Mn_2(SO_4)_3$, в сухом состоянии начинающий разлагаться лишь около 300 °С. При пользовании 70%-ной кислотой выпадает коричневый осадок состава $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, а снижение концентрации H_2SO_4 до 50% сопровождается полным гидролизом соли. С сульфатами некоторых других металлов $Mn_2(SO_4)_3$ способен образовывать двойные соединения, примером которых могут служить темно-красные кристаллы состава $Cs_2SO_4 \cdot Mn_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Известны также производные трехвалентного марганца от фосфорной и некоторых органических кислот. Наиболее обычен из них коричневый ацетат $Mn(CH_3COO)_3 \cdot 2H_2O$. Действием на него HCl при —100 °С может быть, по-видимому, получен устойчивый лишь ниже —40 °С коричневый $MnCl_3$.

31) Из производных трехвалентного рения изучены главным образом $ReCl_3$, $ReBr_3$, $Re_2O_3 \cdot xH_2O$ и некоторые двойные соли. Треххлористый рений может быть получен нагреванием $ReCl_5$ в токе азота и очищен перегонкой в вакууме. Он представляет собой темно-фиолетовые кристаллы, растворимые в воде с образованием темно-красного раствора. Последний в свежеприготовленном состоянии не дает осадка с $AgNO_3$, что указывает на практическое отсутствие электролитической диссоциации $ReCl_3$. В твердом состоянии и в парах (300 °С) он тримерен, а определение его молекулярного веса в уксусной кислоте приводит к формуле Re_2Cl_6. Производными димера являются темно-зеленые двойные соли состава $Re_2Cl_6 \cdot 2MCl$. Из водного раствора треххлористый рений хорошо извлекается эфиром.

По отношению к окислителям $ReCl_3$ в сильнокислой среде устойчив. Напротив, в нейтральной среде он довольно быстро окисляется до $HReO_4$ уже кислородом воздуха. Нагревание в токе водорода при 300 °С ведет к восстановлению $ReCl_3$ до металла, причем низшие хлориды рения не образуются. Весьма похож на $ReCl_3$ по свойствам возгоняющийся при 450 °С без разложения темно-коричневый $ReBr_3$ и в меньшей степени — черный ReI_3. Для первых двух галидов получены довольно устойчивые красные двойные соединения типа $ReГ_3 \cdot MГ$, где M — Cs, Rb, K. На хлоридах было показано, что их строение отвечает димерной формуле $M_2[Cl_4ReReCl_4]$ с прямой валентной связью между атомами рения. В форме двойных галогенидов более сложного состава известен и трехвалентный технеций.

Нейтрализуя холодный кислый раствор $ReCl_3$ щелочью в отсутствие кислорода воздуха и других окислителей, удается выделить черный осадок гидроокиси трехвалентного рения — $Re_2O_3 \cdot xH_2O$. Осадок этот растворим в горячей концентрированной HCl (или HBr), а на воздухе легко окисляется до $HReO_4$.

32) Пиролюзит был известен человечеству еще в глубокой древности. Двуокись марганца находит довольно разнообразные технические применения. При нагревании выше 500 °С она начинает отщеплять кислород и переходить в Mn_2O_3 (с промежуточным образованием окислов типа $xMn_2O_3 \cdot yMnO_2$). На этом основано использование MnO_2 в стекольной промышленности для окисления различных сернистых соединений и производных железа, придающих стеклу темную окраску. Примешанная к льняному маслу, двуокись марганца каталитически ускоряет его окисление на воздухе, обусловливающее высыхание масла. Поэтому MnO_2 часто вводят в состав олифы, на которой готовятся масляные краски. На каталитическом действии MnO_2 основано также ее применение в специальных противогазах для защиты от окиси углерода. Как сильный окислитель в кислой среде MnO_2 часто используется при различных химических работах. С этим же свойством связано ее применение в электротехнической промышленности при изготовлении некоторых типов гальванических элементов, причем роль двуокиси марганца заключается в окислении водорода, образующегося при работе элемента. Значительное количество MnO_2 потребляется в спичечном производстве.

33) Соли, отвечающие кислотной функции гидрата двуокиси марганца, носят название марганцоватистокислых, или манганитов. Выделить их в чистом состоянии весьма трудно, так как и при синтезе сухим путем (накаливанием окислов металлов с MnO_2), и при осаждении из растворов получаются смеси продуктов различного состава. Синий раствор MnO_2 в концентрированном KOH также содержит, по-видимому, смесь производных трех- и пятивалентного марганца.

34) Производным марганцоватистой кислоты (и гидрата закиси марганца как основания) является встречающийся в природе темно-красный минерал гаусманит: $2Mn(OH)_2 + H_4MnO_4 = Mn_3O_4 + 4H_2O$. Таким образом, гаусманит (Mn_3O_4) с химической точки зрения следует считать марганцоватистокислым марганцем. В лабораторных условиях Mn_3O_4 удобно получать окислением свежеосажденного $Mn(OH)_2$ током воздуха при кипячении жидкости, в которой производилось осаждение. Гаусманит (т. пл. 1590 °C) образуется также при накаливании MnO_2 (или Mn_2O_3) выше 1000 °C.

35) Из солей, отвечающих основной функции $Mn(OH)_4$, ранее других был получен малоустойчивый черный $Mn(SO_4)_2$. Его раствор в крепкой серной кислоте при разбавлении водой разлагается с выделением осадка $Mn(OH)_4$. Нагревание MnF_2 в токе фтора до 500 °C ведет к образованию синего возгона, который представляет собой MnF_4. Вещество это медленно разлагается на воздухе и бурно (со вспышкой) — водой. Для него известны двойные соли типов $MnF_4 \cdot MF$ и $MnF_4 \cdot 2MF$, где M — щелочной металл. Четыреххлористый марганец ($MnCl_4$) образуется в качестве нестойкого промежуточного продукта при взаимодействии MnO_2 с крепкой соляной кислотой (и может быть извлечен эфиром). Значительно устойчивее четырехвалентный марганец в виде красных смешанных периодатов — $ЭMnIO_6$ (где Э — K, Na). Коричневый MnS_2 начинает отщеплять серу уже при слабом нагревании. Были описаны также сернистые производные смешанных типов — MnOS и $MnSГ_2$.

36) Двуокись рения удобно получать термическим разложением NH_4ReO_4 при 600 °C (по схеме $2NH_4ReO_4 = 4H_2O + N_2 + 2ReO_2$). При 650 °C в отсутствие кислорода она распадается по схеме $7ReO_2 = 2Re_2O_7 + 3Re$. Хотя кислотная функция характерна для $Re(OH)_4$ еще менее, чем для $Mn(OH)_4$, однако сплавлением ReO_2 со щелочами в отсутствие воздуха все же могут быть получены нерастворимые в воде коричневые рениты Na и K общей формулы M_2ReO_3. Были описаны также Ca_2ReO_4 и Ca_3ReO_5.

37) Из соединений, отвечающих основной функции $Re(OH)_4$, известны немногие: темно-синий ReF_4 (т. пл. 125 °C), черные $ReCl_4$, $ReBr_4$ и малоустойчивый ReI_4. При нагревании $ReCl_4$ выше 300 °C он диспропорционирует на $ReCl_3$ и $ReCl_5$, а термическим разложением ReI_4 при определенных условиях могут быть, по-видимому, получены черные ReI_2 и ReI. Галиды $ReГ_4$ растворимы в воде и гидролизуются ею с выделением осадка $Re(OH)_4$. Нерастворимый в воде черный ReS_2 образуется при нагревании смеси порошка рения с серой (теплота образования 43 *ккал/моль*). Выше 1000 °C он возгоняется с частичным разложением.

38) Двуокись технеция может быть получена разложением NH_4TcO_4 при нагревании. В отличие от MnO_2 и ReO_2 она термически устойчива и около 1000 °C перегоняется без разложения.

Взаимодействием Tc_2O_7 с CCl_4 при 400 °C был в виде красных кристаллов получен $TcCl_4$ (рений в тех же условиях образовывал $ReCl_5$). Известен также TcS_2.

39) Значительно устойчивее простых солей четырехвалентных Mn, Tc и Re оказываются их двойные соединения с соответствующими солями некоторых одновалентных металлов. Основными типами таких производных являются $ЭГ_4 \cdot 2МГ$ и $ЭГ_4 \cdot МГ$, где Э — Mn, Tc или Re, M — одновалентный металл и Г — галоид. Примерами могут служить желтые $MnF_4 \cdot 2KF$ и $TcCl_4 \cdot 2KCl$, зеленые $ReF_4 \cdot 2KF$ и $ReCl_4 \cdot 2KCl$, красные $MnF_4 \cdot KF$ и $ReBr_4 \cdot 2KBr$. Кристалл $MnCl_4 \cdot 2KCl$ слагается из ионов K^+ и октаэдрических анионов $MnCl_6^{2-}$ с $d(MnCl) = 2{,}28$ Å. Подобное же строение имеют и другие приведенные соединения типа $ЭГ_4 \cdot 2МГ$. Для галидов технеция характерны переходы по схеме

$$K_2TcCl_6 \xrightarrow{HBr} K_2TcBr_6 \xrightarrow{HI} K_2TcI_6$$

40) Производные пятивалентных элементов рассматриваемой подгруппы лучше изучены для рения. Желто-зеленый ReF_5 (т. пл. 48, т. кип. 221 °С) в парах бесцветен и имеет тенденцию к диспропорционированию на ReF_6 и ReF_4. Отвечающие ему бесцветные двойные фториды типа $MF \cdot ReF_5$, где M—Na, K, Rb или Cs, были получены взаимодействием ReF_6 в жидкой SO_2 с соответствующими иодидами по схеме: $2ReF_6 + 2MI = I_2 + 2(MF \cdot ReF_5)$. Известен и черный нелетучий оксофторид $ReOF_3$.

Коричнево-черный $ReCl_5$ является основным продуктом взаимодействия рения с хлором при нагревании и может быть очищен возгонкой в вакууме. Водой он разлагается на производные четырех- и семивалентного рения; напротив, в присутствии концентрированной HCl образуется, по-видимому, из смеси тех и других. Известны также желтые двойные соединения состава $ReOCl_3 \cdot 2MCl$ (где M—K, Cs или NH_4), являющиеся производными продукта частичного разложения $ReCl_5$ водой — оксохлорида $ReOCl_3$. Нагревание $ReCl_5$ в смеси с KCl ведет к частичному отщеплению хлора с образованием желто-зеленой двойной соли $ReCl_4 \cdot 2KCl$. Аналогичная по составу темно-красная соль марганца образуется при взаимодействии $KMnO_4$ с концентрированной HCl.

Синевато-зеленый $ReBr_5$ был получен действием насыщенного парами Br_2 азота на рений при 650 °С. В отсутствие избытка брома он имеет тенденцию к распаду на $ReBr_3$ и Br_2. Из производных невыделенного $ReOBr_3$ получен красный $ReOBr_3 \cdot CsBr$. Кристалл этого вещества содержит ионы $OReBr_4^-$, имеющие строение квадратной пирамиды с атомом Re около центра, атомом O в вершине и 4 атомами Br в основании [d(ReO) = 1,72, d(ReBr) = 2,48 Å].

Сине-черный Re_2O_5 образуется при электрохимическом восстановлении $KReO_4$ в 12 *М* серной кислоте. Водой он разлагается на ReO_2 и $HReO_4$. Длительным нагреванием при 700 °С смеси NaOH, ReO_2 и $NaReO_4$ был получен гипоренат натрия вероятного состава $NaReO_3$. Эта бледно-желтая соль легко разлагается водой на производные четырех- и семивалентного рения. Был получен также $Cd_2Re_2O_7$.

41) Для технеция известны TcF_5 (т. пл. 50 °С) и двойные фториды $MF \cdot TcF_5$ (где M — Cs ÷ Na), $TcOCl_3 \cdot 2NH_4Cl$. В водной среде производные пятивалентного технеция диспропорционируют по схеме: $3Tc^{V} = 2Tc^{IV} + Tc^{VII}$.

42) Из производных пятивалентного марганца известны лишь соли H_3MnO_4 (гипоманганаты) некоторых наиболее активных металлов — Li, Na, K, Sr, Ba. Лучше других охарактеризован Na_3MnO_4, который может быть получен выдерживанием при 800 °С смеси MnO_2 с NaOH (1 : 3) в атмосфере кислорода. Безводная соль имеет темно-зеленую окраску, а ее кристаллогидрат $Na_3MnO_4 \cdot 7H_2O$ — синюю. На воздухе сухой Na_3MnO_4 не изменяется, но в растворе происходит диспропорционирование по схеме: $2Na_3MnO_4 + 2H_2O = MnO_2 + Na_2MnO_4 + 4NaOH$. Как видно из изложенного, пятивалентное состояние, сравнительно мало характерное для рения и технеция, еще менее характерно для марганца.

43) Из окислов шестивалентных Mn и Re известна только трехокись рения, которая может быть получена по реакции $Re_2O_7 + CO = CO_2 + 2ReO_3$ слабым нагреванием ренниевого ангидрида в атмосфере окиси углерода. Промежуточно возникающая при этом синяя окраска обусловлена, вероятно, образованием нестойкого смешанного окисла типа $Re_2O_7 \cdot ReO_3$ [т. е. $ReO_2(ReO_4)_2$]. Трехокись рения представляет собой красный (в очень тонких слоях — зеленый) кристаллический порошок с металлическим блеском, нерастворимый в воде, HCl, H_2SO_4 и разбавленных щелочах. При слабом нагревании на воздухе ReO_3 (т. пл. 160 °С) не изменяется, при более сильном — окисляется до Re_2O_7. Нагревание в вакууме выше 300 °С ведет к диспропорционированию по схеме $3ReO_3 = Re_2O_7 + ReO_2$. Аналогичная диспропорционирование (на $NaReO_4$ и ReO_2) происходит при действии на ReO_3 горячего раствора NaOH. Азотная кислота окисляет ReO_3 до $HReO_4$. Восстановлением Re_2S_7 водородом был получен ReS_3.

44) При техническом получении манганата калия тонко размолотый пиролюзит смешивают с 50%-ным раствором KOH и проводят окисление кислородом воздуха при 250 °С. Термическое разложение K_2MnO_4 начинается выше 500 °С и протекает в основном по уравнению $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$ (частично образуются также

K_2MnO_3 и продукты термической диссоциации MnO_2). Этот процесс может быть использован для получения K_3MnO_4. Сине-зеленый $BaMnO_4$ (ПР $= 2 \cdot 10^{-10}$) осаждается при осторожном восстановлении щелочного раствора $KMnO_4$ в присутствии солей бария. Для Na_2MnO_4 известны кристаллогидраты с 4, 6 и 10 молекулами воды. Имеется указание на устойчивость свободной H_2MnO_4 в эфирном растворе. Сообщалось также о получении взрывчатого коричневого оксохлорида MnO_2Cl_2.

45) Образование зеленых р е н а т о в (т. е. солей H_2ReO_4) при сплавлении Re или ReO_2 со щелочами в присутствии окислителей обычно имеет место лишь в качестве промежуточной стадии окисления, тогда как конечным устойчивым продуктом является красный сплав, содержащий соответствующую соль *мезорениевой* кислоты — H_3ReO_5. Тем не менее ренаты щелочных металлов были получены, причем наиболее интересны из них соли лития, производящиеся от орто-форм ренистой кислоты — Li_4ReO_5 и Li_6ReO_6. Водой ренаты Na и K тотчас разлагаются на $Re(OH)_4$ и перренат. Несколько медленнее идет тот же процесс в случае труднее растворимого $BaReO_4$. Полностью до солей $HReO_4$ ренаты окисляются в растворе уже под действием кислорода воздуха. В связи с этим для ренатов характерны скорее не окислительные (как у манганатов), а в о с с т а н о в и т е л ь н ы е свойства.

46) Помимо ReO_3 и ренатов, для шестивалентного рения известен ряд других производных. Бледно-желтый ReF_6 (т. пл. 19, т. кип. 35 °C) образуется при 125 °C из элементов со значительным выделением тепла (273 *ккал/моль*). Его молекула имеет структуру правильного октаэдра [d(ReF) = 1,83 Å, κ(ReF) = 4,8]. Он представляет собой весьма реакционноспособное вещество (в частности, разъедает стекло). Молярная растворимость ReF_6 в жидком фтористом водороде равна при обычных условиях 3,5 : 100. С водой он реагирует по уравнению $3ReF_6 + 12H_2O = 2HReO_4 + Re(OH)_4 + 18HF$. Производящиеся от него солеобразные соединения известны двух типов — $ReF_6 \cdot MF$ (желтые) и $ReF_6 \cdot 2MF$ (розовые). По отношению к нагреванию вторые гораздо устойчивее первых.

Из оксофторидов шестивалентного рения получен синий $ReOF_4$ (т. пл. 108, т. кип. 172 °C) и выделены его двойные соединения типа $ReOF_4 \cdot MF$ (где M — K, Rb, Cs). Под сомнением находится существование бесцветного ReO_2F_2 (т. пл. 156 °C). Были описаны также малоустойчивый темно-зеленый $ReCl_6$ (т. пл. 22 °C), коричнево-красный $ReOCl_4$ (т. пл. 29, т. кип. 228 °C), его желтое двойное соединение $ReOCl_4 \cdot 2CsCl$ и синий твердый $ReOBr_4$.

47) Для шестивалентного технеция известны золотисто-желтый TcF_6 (т. пл. 37, т. кип. 55 °C), отвечающий ему оксофторид $TcOF_4$ (т. пл. 134 °C), неустойчивый темно-зеленый $TcCl_6$ и розовый $BaTcO_4$. В водной среде для шестивалентного технеция характерна дисмутация по схеме: $2TcO_4^{2-} = TcO_4^- + TcO_4^{3-}$.

48) Теплоты образования ангидридов $Э_2O_7$ из элементов равны соответственно 177 (Mn), 266 (Tc) и 296 (Re) *ккал/моль*. Взрывной распад Mn_2O_7 (т. пл. 6 °C) наступает уже около 90 °C, тогда как Tc_2O_7 начинает разлагаться только выше 260 °C и может быть очищен возгонкой, а Re_2O_7 при 362 °C кипит без разложения, которое становится заметным лишь выше 600 °C. Все три ангидрида весьма гигроскопичны. В обычных условиях Mn_2O_7 медленно разлагается на MnO_2 и кислород (содержащий примесь озона), но под уменьшенным давлением может быть перегнан без разложения. При —10 °C и полном отсутствии влаги он сохраняется длительное время.

Марганцовый ангидрид обладает чрезвычайно сильными окислительными свойствами. Так, эфир и спирт при соприкосновении с ним воспламеняются. Окислительные свойства менее выражены у Tc_2O_7 и еще менее у Re_2O_7 (например, спирт им не окисляется). Для кристаллов Tc_2O_7 вероятна молекулярная структура $[O_3TcOTcO_3]$, а для кристаллов Re_2O_7 — ионная $ReO_3^+ReO_4^-$. Твердый Tc_2O_7 гораздо лучше проводит электрический ток, чем расплавленный, тогда как Re_2O_7 — наоборот. Ионы $ЭO_4^-$ представляют собой тетраэдры с атомом Э в центре и расстояниями Э—O, равными 1,63 Å (Mn), 1,75 Å (Tc) и 1,77 Å (Re).

49) Если при образовании Re_2O_7 из элементов присутствуют даже следы влаги, то в меру их наличия получается трудно улавливаемый белый туман $HReO_4$ (который ранее принимали за окисел Re_3O_8 или другую форму Re_2O_7). При охлаждении до —80 °С рениевый ангидрид обесцвечивается, а при сильном нагревании темнеет. Водородом он восстанавливается при 300 °С до ReO_2, а при 500 °С — до металла.

50) При взаимодействии $KMnO_4$ с холодной концентрированной серной кислотой по суммарной схеме $2KMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$ вероятно промежуточное образование MnO_3HSO_4. Аналогичный оксофторид (MnO_3F) получен по реакции $KMnO_4 + IF_5 = KF + IOF_3 + MnO_3F$ и представляет собой темно-зеленую жидкость (т. пл. —38 °С), неустойчивую уже выше 0 °С. Он является очень энергичным окислителем, а водой тотчас разлагается на HF и $HMnO_4$. Молекула $FMnO_3$ полярна ($\mu = 1{,}5$) и имеет структуру тетраэдра с марганцем около центра [d(MnO) = 1,59, d(MnF) = 1,72 Å]. Аналогичный хлорид — MnO_3Cl — был получен пропусканием сухого HCl в содержащую растворенный $KMnO_4$ концентрированную серную кислоту и описывается как взрывчатый фиолетово-зеленый газ, сжижающийся при —30 °С.

51) При обычных условиях раствор $HMnO_4$ выдерживает сгущение лишь до 20%-ного содержания, после чего начинается разложение кислоты (с образованием MnO_2 и выделением кислорода). При низких температурах свободная марганцовая кислота была получена как в форме кристаллогидрата $HMnO_4 \cdot 2H_2O$, так и в безводном состоянии. Темно-фиолетовые гигроскопичные кристаллы $HMnO_4$ быстро разлагаются с выделением кислорода уже выше 3 °С, а кристаллогидрат при обычных температурах устойчив около 15 *мин*. Безводная марганцовая кислота настолько сильный окислитель, что при соприкосновении с ней воспламеняются почти все органические вещества (и часто происходят взрывы).

52) В результате концентрирования раствора технециевой кислоты остаются красновато-черные кристаллы $HTcO_4$, а рениевая кислота отщепляет воду и при 160 °С дает в остатке Re_2O_7. Следует отметить, что с водяным паром Re_2O_7 заметно летуч. По-видимому, то же относится и к Tc_2O_7.

53) Растворимость $KMnO_4$ в воде составляет при обычных условиях около 60 *г/л* (а перманганатов Rb и Cs — соответственно — около 10 и 2 *г/л*). Термическое разложение $KMnO_4$ протекает на самом деле сложнее, чем это схематически показано в основном тексте. При умеренном нагревании оно приближенно описывается уравнением: $5KMnO_4 = K_2MnO_4 + K_3MnO_4 + 3MnO_2 + 3O_2$.

54) Восстановление $KMnO_4$ протекает различно в зависимости от реакции среды, как это видно, например, из приводимого ниже хода окисления сернистокислого калия:

в кислой среде: $5K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 6K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$

в нейтральной среде: $3K_2SO_3 + 2KMnO_4 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$

в щелочной среде: $K_2SO_3 + 2KMnO_4 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$

Однако по последнему уравнению реакция идет только при недостатке восстановителя и концентрации щелочи, обеспечивающей достаточное замедление гидролиза K_2MnO_4. Так как окислительные процессы чаще всего проводят в разбавленных растворах, продуктом восстановления $KMnO_4$ в щелочной среде, как и в нейтральной, является обычно MnO_2. Следует отметить, что в щелочной среде $KMnO_4$ имеет тенденцию к самопроизвольному восстановлению по схеме: $4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2 + 2H_2O$.

55) Щелочным раствором перманганата удобно пользоваться для очистки лабораторной посуды от жиров и других органических веществ (выделяющуюся на стенках MnO_2 удаляют затем промыванием сосуда крепкой соляной кислотой). Содержащий $AgMnO_4$ насыщенный раствор $KMnO_4$ может быть использован для поглощения водорода, а $Ca(MnO_4)_2$ находит применение в реактивной технике (как катализатор разложения перекиси водорода). Разбавленные (порядка 0,1%) растворы $KMnO_4$ применяются в медицине для полоскания горла, промывания ран и приема внутрь при некоторых отравлениях. При небольших ожогах рекомендуется сразу смочить обожженное место 4%-ным раствором $KMnO_4$ — под его действием кожа подсушивается

и пузырь обычно не образуется. Следует отметить, что $KMnO_4$ довольно хорошо растворяется в ацетоне (2 : 100). Аналогичный перманганату $KTcO_4$ (т. пл. 540 °С) оказался очень хорошим ингибитором коррозии железа и малоуглеродистых сталей (его защитное действие сказывается уже при концентрации $5 \cdot 10^{-5}$ *моль/л* и сохраняется до 250 °С). Ни $KMnO_4$, ни $KReO_4$ таким защитным действием не обладают.

56) Для химии марганца весьма характерно легко протекающее взаимодействие $KMnO_4$ с солями двухвалентного марганца по реакции, например: $3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$. Эта реакция конмутации в принципе обратна дисмутации K_2MnO_4 на MnO_2 и $KMnO_4$.

57) Перренат калия плавится при 555 °С и кипит при 1370 °С (по-видимому, без разложения). Строение его молекулы в парах отвечает структурной формуле: атом рения приблизительно тетраэдрически окружен тремя атомами кислорода [$d(ReO) = 1{,}75$ Å] и группой OK[$d(ReO) = 1{,}95$], $d(OK) = 2{,}20$ Å, $\angle OReO = 95°$, $\angle KORe = 105°$].

Как видно из рис. VII-25, перренаты одновалентных металлов в общем (кроме таллия) похожи по растворимости на соответствующие перхлораты (рис. VII-5). Однако $AgClO_4$ очень легкорастворим (27 *моль/л*), тогда как бесцветный $AgReO_4$ малорастворим (0,03 *моль/л*). Последнее относится и к черному $AgMnO_4$ (растворимость 0,04 *моль/л*), обменным разложением которого с хлоридами других металлов удобно пользоваться для получения их пермангинатов. Соли $HTcO_4$, как правило, бесцветны.

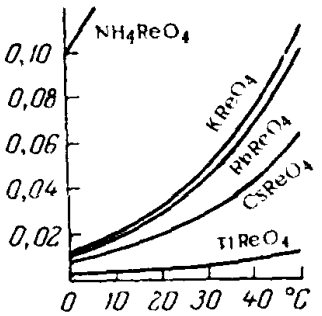


Рис. VII-25. Растворимость некоторых перренатов (*моль/л* H_2O).

58) Помимо нормальных перренатов известны желтые или оранжевые соли некоторых щелочных и щелочноземельных металлов, производящиеся от более богатых водой форм рениевой кислоты — H_3ReO_5 (мезоперрениаты) и H_5ReO_6 (ортоперрениаты). По составу и те и другие аналогичны соответствующим солям иодных кислот (§ 4 доп. 54). Получают их обычно сухим путем (совместным нагреванием перрениатов с окислами или карбонатами), но лимонно-желтый $Ba_3(ReO_5)_2$ может быть получен также упариванием раствора $Ba(ReO_4)_2$ с большим избытком $Ba(OH)_2$ (в отсутствие CO_2). Водой все орто- и мезоперренаты легко разлагаются с образованием нормальных перренатов. Некоторые аналогичные соли известны и для технеция.

59) Кислород $HReO_4$ может быть частично или полностью замещен серой с образованием различных тиокислот, вплоть до $HReS_4$. Соли этих кислот в растворе неустойчивы и постепенно разлагаются с выделением Re_2S_7. Еще менее устойчивы сами свободные тиокислоты. Поэтому действием сероводорода на кислый раствор перрената может быть легко получен черный осадок Re_2S_7. Осаждение этого сульфида медленно идет даже в растворах 10 н. относительно HCl, тогда как коричневый Tc_2S_7 осаждается сероводородом лишь из менее кислых растворов. Оба сульфида в водной среде легко окисляются до кислот HEO_4. При нагревании Re_2S_7 (теплота образования из элементов 108 *ккал/моль*) начинает отщеплять серу и постепенно переходит в ReS_2.

60) Самыми интересными производными семивалентного рения являются *рениогидриды*, из которых наиболее известен K_2ReH_9 (ранее его принимали за $KReH_4 \cdot 2H_2O$, а еще ранее — за $KRe \cdot 4H_2O$). Он был впервые получен восстановлением $KReO_4$ металлическим калием в водно-этилендиаминовой среде и представляет собой белое кристаллическое вещество. Аналогичная соль натрия синтезирована взаимодействием $NaReO_4$ и Na в спиртовой среде (Na_2ReH_9 разлагается в вакууме лишь при 245 °С). Известен и $BaReH_9$, обменным разложением которого с сульфатами других металлов могут быть, вероятно, получены их рениогидриды.

Ион ReH_9^{2-} имеет структуру трехгранной призмы с атомом рения в центре, 6 атомами H в основаниях и 3 атомами H против центров граней. Все связи ReH одинаковы [$d(ReH) = 1{,}68$ Å, $\angle HReH = 94°$]. Менее изучены гидридные производные рения состава $ReH_7(PR_3)_2$ и $ReH_5(PR_3)_3$, где R — органический радикал.

Рениогидрид калия растворим в воде и разлагается ею тем медленнее, чем выше pH среды. Кислотами K_2ReH_9 разлагается тотчас же (по схеме: $ReH_9'' + 2H^+ = 5H_2 + Re\downarrow$). Как производное отрицательного водорода, он является сильным восстановителем. Аналогичное по составу, строению и свойствам, но менее устойчивое соединение известно для технеция.

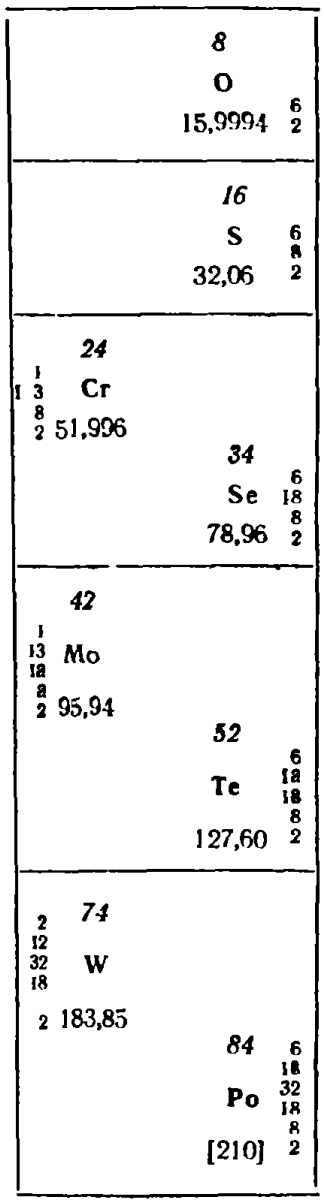
61) Действием фтора при 400 °C под давлением на ReF_6 был получен бледно-желтый ReF_7 (т. пл. 48, т. кип. 72 °C). Молекула рений гептафторида имеет строение несколько искаженной пентагональной бипирамиды с $d(ReF) = 1{,}83$ Å в плоскости кольца и 1,84 Å перпендикулярно к ней. Известны также три оксофторида — $ReOF_5$ (т. пл. 41, т. кип. 73 °C), ReO_2F_3 (т. пл. 90, т. кип. 185 °C) и ReO_3F (т. пл. 147, т. кип. 164 °C). Лучше других изучен желтый $FReO_3$, который может быть получен взаимодействием $KReO_4$ и IF_5. Молекула его полярна ($\mu = 0{,}85$) и представляет собой тетраэдр с рением около центра [$d(ReO) = 1{,}69$, $d(ReF) = 1{,}86$ Å]. Для ReO_2F_3 были получены двойные соединения с фторидами ряда одновалентных и двухвалентных металлов. Из аналогичных оксофторидам производных других галоидов известны бесцветные ReO_3Cl (т. пл. 5, т. кип. 131 °C) и ReO_3Br (т. пл. 40, т. кип. 163 °C). От первого из них производится желтый $Cs_2[ReO_3Cl_3]$. Как и в случае $FReO_3$ молекула $ClReO_3$ имеет структуру тетраэдра с рением около центра [$d(ReO) = 1{,}76$, $d(ReCl) = 2{,}23$ Å]. Исходя из этого хлорида (и N_2O_5), был получен бледно-желтый оксонитрат ReO_3NO_3, в отсутствие влаги ниже 70 °C довольно устойчивый. Все оксосоединения рения легко разлагаются водой.

62) Для технеция установлено существование оксогалидов TcO_3Cl и TcO_3F. Бесцветный TcO_3Cl был получен экстракцией хлороформом из смеси $KTcO_4$, H_2SO_4 (18 *М*) и HCl (12 *М*) с последующим испарением $CHCl_3$. Лучше изучен желтый TcO_3F (т. пл. 18, т. кип. 100 °C), который был получен взаимодействием TcO_2 с фтором при 150 °C. Он активно реагирует с кварцем, а водой гидролизуется до $HTcO_4$ и HF.

63) Перекисные производные марганца известны в виде коричнево-черных солей надкислоты H_4MnO_7 [т. е. $HOMn(OOH)_3$], содержащей в своем составе четырехвалентный марганец. Они могут быть получены действием H_2O_2 на сильно охлаждаемый щелочной раствор $KMnO_4$. При меньших концентрациях KOH образуется $K_2H_2MnO_7$, при бо́льших — K_3HMnO_7. Оба соединения очень неустойчивы.

64) Для рения определенные перекиси или надкислоты неизвестны. Однако при действии на твердый Re_2O_7 очень крепкий H_2O_2 образуется растворимое в эфире красное вещество, которое представляет собой, по-видимому, перекисное производное рения. При добавлении воды красная окраска исчезает.

Шестая группа периодической системы



Атомы элементов VI группы характеризуются двумя различными структурами внешнего слоя с наличием в нем либо шести, либо одного или двух электронов. К первому типу, помимо рассмотренного ранее кислорода, относятся сера и элементы подгруппы селена (Se, Te, Po), ко второму — элементы подгруппы хрома (Cr, Mo, W).

Структура внешнего слоя атомов серы, селена и его аналогов обусловливает их преимущественно металлоидный характер с максимальной отрицательной валентностью, равной двум. При этом рассматриваемые элементы должны быть менее активными металлоидами, чем стоящие с ними в одном горизонтальном ряду галоиды (так как последним не хватает до устойчивой конфигурации лишь по одному электрону). Максимальную положительную валентность серы, селена и его аналогов можно ожидать равной шести, причем электроны должны отдаваться ими легче, чем стоящими в том же горизонтальном ряду галоидами.

Наличие во внешнем слое атомов лишь одного или двух электронов обусловливает металлический характер элементов подгруппы хрома. Вместе с тем их максимальная положительная валентность также должна быть равна шести.

§ 1. Сера. Элемент этот был известен еще древним египтянам. В теоретических представлениях алхимиков сера играла большую роль, так как считалась наиболее совершенным выразителем одного из «основных начал» природы — горючести.

По содержанию в земной коре (0,03%) она относится к весьма распространенным элементам. Формы нахождения серы в природе многообразны. Сравнительно редко встречаются ее самородные месторождения, основная же масса серы связана с металлами в составе различных минералов, которые могут быть разбиты на две большие группы: сернистых и сернокислых соединений. Из минералов первого типа

особое значение для технологии серы имеет пирит (FeS_2). К минералам второго типа относится, например, гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Кроме того, соединения серы обычно присутствуют в вулканических газах и воде некоторых минеральных источников. Сера входит также в состав белковых веществ и поэтому содержится в организмах животных и растений.[1–4]

Свободная сера может быть получена либо из ее самородных месторождений, либо из соединений. Почти вся мировая выработка осуществляется по первому варианту, причем технологический процесс сводится к отделению серы от смешанных с нею пород (песка, глины и т. п.), что может быть проще всего достигнуто выплавлением серы.[5, 6]

Получаемая из природных месторождений сера обычно содержит примеси. Для очистки ее подвергают перегонке в специальных печах (рис. VIII-1). Пары нагреваемой в чаше *А* серы, попадая в камеру *Б*, быстро охлаждаются и оседают на стенках в виде мельчайших пылинок («серного цвета»). Если камера *Б* нагрета выше 120 °С, получается жидкая сера, которая затем затвердевает. Такая переплавленная сера обычно и поступает в продажу.[7]

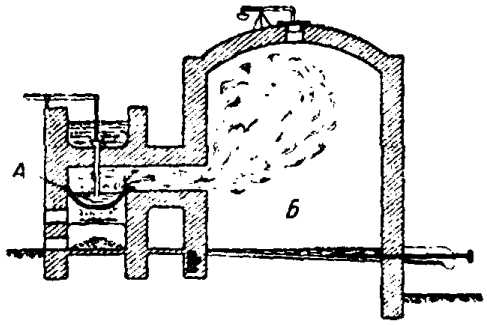


Рис. VIII-1. Печь для перегонки серы.

Ежегодное мировое потребление серы составляет около 20 млн. *т*. Ее промышленными потребителями являются самые различные производства: сернокислотное, бумажное, резиновое, спичечное и др. Сера широко используется также для борьбы с вредителями сельского хозяйства, в пиротехнике и отчасти в медицине.

Чистая сера представляет собой желтое кристаллическое вещество с плотностью 2,1 *г/см*^{3}, плавящееся при 119 °С и кипящее при 445 °С. Она очень плохо проводит тепло и электричество. В воде сера нерастворима. Лучшим ее растворителем является сероуглерод (CS_2).[8–19]

На холоду сера сравнительно инертна (энергично соединяется только с фтором), но при нагревании становится весьма химически активной — реагирует с хлором и бромом (но не с иодом), кислородом, водородом и металлами. В результате реакций последнего типа образуются соответствующие сернистые соединения, например:

$$Fe + S = FeS + 23\ ккал$$

С водородом сера в обычных условиях не соединяется. Лишь при нагревании наступает обратимая реакция

$$H_2 + S \rightleftharpoons H_2S + 5\ ккал$$

равновесие которой около 350 °С смещено вправо, а при повышении температуры смещается влево. Практически *сероводород* получают обычно действием разбавленных кислот на сернистое железо:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Молекула H_2S имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в центре [$d(HS) = 1{,}33$ Å, $\alpha = 92°$]. Сероводород представляет собой бесцветный и весьма ядовитый газ, уже 1 часть которого на 100 000 частей воздуха обнаруживается по его характерному запаху (тухлых яиц).

Один объем воды растворяет в обычных условиях около 3 объемов H_2S (с образованием приблизительно 0,1 *М* раствора — т. н. сероводородной воды). При нагревании растворимость понижается (рис. VIII-2). Подожженный на воздухе сероводород сгорает по одному из следующих уравнений:

$$2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2 + 269\ ккал \text{ (при избытке кислорода)}$$

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + 127\ ккал \text{ (при недостатке кислорода)}$$

Легко окисляется H_2S и в растворе: уже при стоянии на воздухе сероводородная вода постепенно мутнеет вследствие выделения серы (по второй из приведенных выше реакций). Бром и иод восстанавливаются сероводородом до HBr и HI. Аналогично действует он и на многие другие вещества. Сероводород является, таким образом, сильным восстановителем.

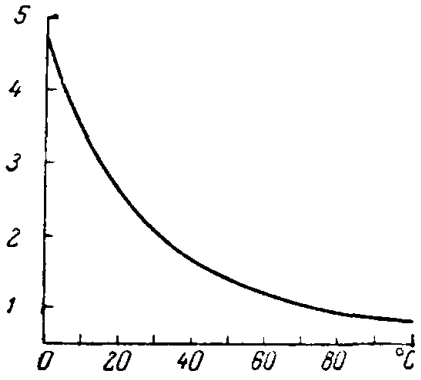


Рис. VIII-2. Растворимость сероводорода (объемы на 1 объем H_2O).

В водном растворе H_2S ведет себя как весьма слабая кислота. Средние соли *сероводородной кислоты* (с анионом S^{2-}) называются сернистыми или сульфидами, кислые соли (с анионом HS^-) — кислыми сернистыми или гидросульфидами. Несмотря на бесцветность самих ионов S^{2-} и HS^-, многие соли сероводородной кислоты окрашены в характерные цвета. Подавляющее большинство сульфидов практически нерастворимо в воде. Напротив, бо́льшая часть гидросульфидов хорошо растворима (и известна лишь в растворе).[20—36]

Сродство серы к галоидам по ряду F—Cl—Br—I настолько быстро уменьшается, что ее иодистое производное получить вообще не удается. С остальными галоидами она соединяется более или менее легко. Из образующихся соединений наиболее интересна газообразная при обычных условиях шестифтористая сера (SF_6). Она бесцветна, не имеет запаха и не ядовита. От других галогенидов серы SF_6 отличается своей исключительной химической инертностью. Как очень хороший газообразный изолятор, она находит применение в высоковольтных установках. Жидкая при обычных условиях хлористая сера (S_2Cl_2) используется в резиновой промышленности.[37—48]

Заметное взаимодействие серы с кислородом наступает лишь при повышенных температурах. Будучи подожжена на воздухе, она сгорает синим пламенем с образованием *двуокиси* по реакции

$$S + O_2 = SO_2 + 71\ ккал$$

Молекула O=S=O имеет структуру равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине [$d(SO) = 1{,}43$ Å, $\alpha = 120°$]. Двуокись серы. (иначе, сернистый газ) представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Растворимость ее весьма велика и составляет при обычных условиях около 40 объемов на 1 объем воды.[38—42]

Двуокись серы химически весьма активна. Характерные для нее реакции можно разбить на три группы: а) протекающие без изменения валентности серы, б) связанные с ее понижением и в) идущие с ее повышением.

Прцессом первого типа является прежде всего взаимодействие SO_2 с водой, ведущее к образованию *сернистой кислоты* (H_2SO_3).

Последняя, будучи кислотой средней силы, вместе с тем неустойчива. Поэтому в водном растворе двуокиси серы одновременно имеют место следующие равновесия:

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$$

Постоянное наличие очень большой доли химически не связаиной с водой двуокиси серы обусловливает резкий запах растворов сернистой кислоты. В свободном состоянии она не выделена.

При нагревании растворов сернистой кислоты двуокись серы улетучивается, вследствие чего приведенные выше равновесия смещаются влево. Напротив, при добавлении щелочей равновесия смещаются вправо (вследствие связывания ионов H^+), и жидкость, содержащая теперь уже соответствующие соли сернистой кислоты (называемые сернистокислыми), перестает пахнуть двуокисью серы.

Будучи двухосновной, сернистая кислота дает два ряда солей: средние (сульфиты) и кислые (бисульфиты). Подобно самим ионам SO_3^{2-} и HSO_3^-, те и другие, как правило, бесцветны. Почти все бисульфиты устойчивы только в растворах, а из сульфитов хорошо растворимы главным образом соли натрия и калия.[49–64]

Химические процессы, сопровождающиеся понижением валентности серы, для двуокиси серы малохарактерны. Практически важно быстро идущее в присутствии катализатора (боксит) при 500 °С восстановление SO_2 окисью углерода

$$SO_2 + 2CO = 2CO_2 + S + 64\ ккал$$

используемое иногда для извлечения серы из отходящих газов металлургических заводов.

Другим интересным примером является взаимодействие SO_2 с сероводородом по уравнению:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S + 56\ ккал$$

Реакция эта самопроизвольно протекает уже при обычных условиях, однако с заметной скоростью лишь в присутствии следов (т. е. очень малых количеств) воды.[65–71]

Наиболее характерны для производных четырехвалентной серы реакции (связанные с повышением ее валентности: и сама сернистая кислота, и ее соли являются сильными восстановителями. Растворы их уже при стоянии на воздухе постепенно (очень медленно) присоединяют кислород:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Несравненно быстрее (практически — моментально) протекает окисление сернистой кислоты и сульфитов при действии таких окислителей, как $KMnO_4$, Br_2, I_2 и т. п. В результате окисления образуется серная кислота или ее соль.[72, 73]

Наряду с кислородом сульфиты способны присоединять также серу, переходя при этом в соли *серноватистой* (иначе — тиосерной) кислоты, например, по реакции:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Как и в случае кислорода, присоединение серы идет медленно и для получения серноватистокислых солей (иначе — тиосульфатов) приходится подвергать реакционную смесь кипячению.

Серноватистой кислоте отвечает структурная формула

Какая из них более правильна, пока неясно. И в той, и в другой формуле атомы серы имеют разную значность (+6 и —2). Это следует учитывать при составлении уравнений реакций, протекающих с участием $H_2S_2O_3$ или ее солей.

По силе серноватистая кислота близка к серной, но в свободном состоянии она неустойчива и при выделении (путем подкисления растворов солей) распадается на сернистую кислоту и серу. Напротив, многие ее соли (из которых известны лишь средние) устойчивы. Как правило, они бесцветны и хорошо растворимы в воде. Наибольшее значение имеет $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (т. н. гипосульфит). Соль эта используется главным образом в фотографии и как сильный восстановитель, легко окисляющийся, например, по реакции:

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 2NaCl + 6HCl$$

Гипосульфит используется также в медицине.[74–79]

Для самого сернистого газа процессы, ведущие к повышению валентности серы, протекают значительно труднее, чем для сернистой кислоты и ее солей. Наиболее важными из подобных реакций являются взаимодействия SO_2 с хлором и кислородом.

С хлором двуокись серы непосредственно соединяется (на прямом солнечном свету) по реакции

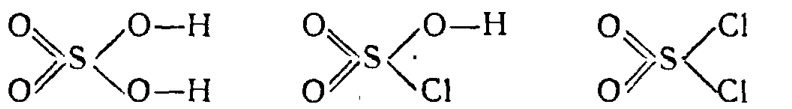
$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 + 22\ ккал$$

Образующийся *хлористый сульфурил* представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Холодная вода действует на него лишь медленно, но горячей он быстро разлагается с образованием серной и соляной кислот:

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

Вещество, дающее при взаимодействии с водой смесь галоидоводородной и какой-либо другой кислоты, называется *галоидангидридом* последней. Хлористый сульфурил является, следовательно, хлорангидридом серной кислоты.

Если хлористый сульфурил можно рассматривать как серную кислоту, в которой на хлор заменены оба гидроксила, то продуктом подобного же замещения только одного из них является *хлорсульфоновая кислота:*



серная кислота | хлорсульфоновая кислота | хлористый сульфурил

Она может быть получена прямым соединением SO_3 с HCl и, подобно хлористому сульфурилу, представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом. Водой хлорсульфоновая кислота [HSO_3Cl или $SO_2(OH)Cl$] бурно разлагается на HCl и H_2SO_4. Как и хлористый сульфурил, она находит применение при органических синтезах.[80–86]

Труднее, чем с хлором, идет соединение SO_2 с кислородом, хотя сама по себе реакция эта сильно экзотермична:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 + 47\ ккал$$

Процесс с заметной скоростью протекает только при достаточно высоких температурах и в присутствии катализаторов.

При быстром сгущении пара *трехокиси серы* образуется бесцветная, похожая на лед масса, которая затем медленно (быстрее — под действием следов воды) переходит в белые шелковистые кристаллы. Обе модификации очень гигроскопичны и дымят на воздухе. Как видно из рис. VIII-3, заметное разложение SO_3 при нагревании (по реакции, обратной ее образованию) наступает лишь выше 400 °С.[87–89]

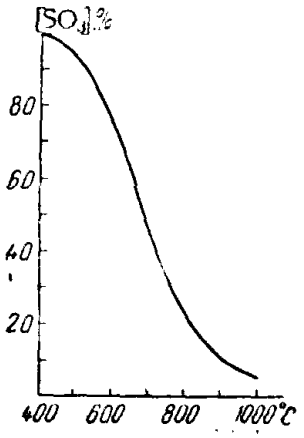


Рис. VIII-3. Равновесие термической диссоциации SO_3.

Трехокись серы характеризуется сильными окислительными свойствами (восстанавливается обычно до SO_2). С другой стороны, она является кислотным ангидридом, причем образование H_2SO_4 из серного ангидрида (SO_3) и воды сопровождается большим выделением тепла:

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4 + 15\ ккал$$

Чистая 100%-ная *серная кислота* (т. н. моногидрат) представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, застывающую в кристаллическую массу при +10 °С. Реактивная концентрированная кислота имеет обычно плотность 1,84 *г/см*^{3} и содержит около 95% H_2SO_4. Затвердевает она лишь ниже —20 °С.[90–92]

Концентрированная H_2SO_4 является довольно сильным окислителем, особенно при нагревании (восстанавливается обычно до SO_2). Например, она окисляет HI и частично HBr (но не HCl) до свободных галоидов. Окисляются ею и многие металлы — Cu, Hg и др. (тогда как золото и платина по отношению к H_2SO_4 устойчивы). Так, взаимодействие с медью идет по уравнению

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Практически важно то обстоятельство, что очень крепкая (выше 75%) серная кислота не действует на железо. Это позволяет хранить и перевозить ее в стальных цистернах. Напротив, разбавленная H_2SO_4 легко растворяет железо с выделением водорода. Окислительные свойства для нее вовсе не характерны.[93]

Крепкая серная кислота энергично поглощает влагу и поэтому часто применяется для осушки газов. От многих органических веществ, содержащих в своем составе водород и кислород, она отнимает воду, что нередко используется в технике. С этим же (а также с окислительными свойствами крепкой H_2SO_4) связано ее разрушающее действие на растительные и животные ткани. Случайно попавшую при работе на кожу или платье серную кислоту следует тотчас же смыть большим количеством воды, затем смочить пострадавшее место разбавленным раствором аммиака и вновь промыть водой.

Растворение концентрированной серной кислоты в воде сопровождается значительным выделением тепла (и некоторым уменьшением

общего объема системы). Моногидрат почти не проводит электрического тока. Напротив, водные растворы серной кислоты являются хорошими проводниками. Как видно из рис. VIII-4, максимальной электропроводностью обладает приблизительно 30%-ная кислота. Минимум на кривой соответствует гидрату состава $H_2SO_4 \cdot H_2O$.[94–98]

Как сильная двухосновная кислота, H_2SO_4 дает два ряда солей: средние (сульфаты) и кислые (бисульфаты), причем последние в твердом состоянии выделены лишь для немногих самых активных металлов (Na, K и др.). Большинство сернокислых солей бесцветно, хорошо кристаллизуется и легкорастворимо в воде. Из производных наиболее обычных металлов малорастворим $CaSO_4$, еще менее $PbSO_4$ и практически нерастворим $BaSO_4$.

По отношению к нагреванию сульфаты можно грубо подразделить на две группы. Одни из них (например, соли Na, K, Ba) не разлагаются даже при 1000 °C, другие (например, соли Cu, Al, Fe) распадаются на окисел металла и SO_3 при гораздо более низких температурах. Некоторые содержащие кристаллизационную воду сульфаты иногда называют купоросами, например $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — медный купорос, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — железный купорос.[99–101]

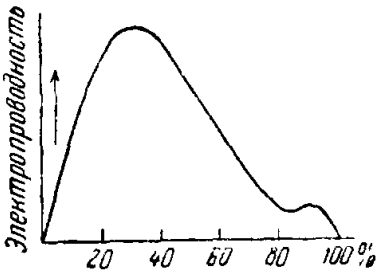


Рис. VIII-4. Электропроводность растворов серной кислоты.

Многие соли H_2SO_4 находят широкое техническое применение. Особенно велико оно для самой серной кислоты, громадные количества которой потребляются в промышленности — химической, нефтяной, металлургической и др. Выработка серной кислоты в СССР за 1972 г. составила 13,7 млн. *т* (против 1,5 млн. *т* в 1940 г. и 0,12 млн. *т* в 1913 г.).

Для промышленного получения серной кислоты применяются два метода: *нитрозный* и *контактный*. Основным исходным продуктом в обоих случаях является сернистый газ, получаемый сжиганием на воздухе серы (в США) или пирита — FeS_2 (в большинстве европейских стран, в том числе и СССР). Частично используется также SO_2 отходящих газов, образующихся при выплавке металлов (Cu, Zn, Pb и др.) из их сернистых руд.[102–106]

Нитрозный метод получения H_2SO_4 был впервые применен в середине XVIII века. Его химическая сущность может быть выражена следующими реакциями:

$$\text{I. } SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO \qquad \text{II. } 2NO + O_2 = 2NO_2$$

Из первого уравнения видно, что являющаяся окислителем двуокись азота (NO_2) восстанавливается до окиси азота (NO), а последняя при взаимодействии с кислородом воздуха по второму уравнению вновь превращается в двуокись. Таким образом, NO играет роль переносчика кислорода, т. е. является по существу катализатором реакции окисления SO_2 кислородом воздуха.

До 20-х годов текущего века процесс получения серной кислоты нитрозным методом проводился в больших свинцовых камерах (камерный способ). Теперь он осуществляется в специальных башнях (башенный способ). Получаемая по башенному способу кислота, как правило, содержит 76% H_2SO_4 и несколько загрязнена различными примесями. Основным потребителем этой кислоты является промышленность минеральных удобрений.[107]

Другой современный метод получения серной кислоты — *контактный* — освоен промышленностью лишь в конце прошлого столетия. Основой его является упоминавшаяся выше реакция:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 + 47\ ккал$$

В присутствии платинового катализатора она около 400 °С протекает слева направо практически нацело. Образующийся SO_3 улавливают крепкой серной кислотой. Стоимость производства по контактному способу несколько выше, чем по нитрозному, зато серная кислота получается сколь угодно крепкой и очень чистой. Последнее обусловлено тщательной предварительной очисткой образующихся при сжигании пирита газов, что необходимо для обеспечения нормальной работы катализатора. Основными потребителями контактной серной кислоты являются различные химические производства и нефтепромышленность (для очистки нефтепродуктов). Доля контактного метода в общей продукции серной кислоты с каждым годом все более возрастает.[108]

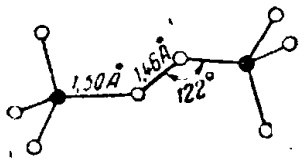


Рис. VIII-5. Строение иона $S_2O_8^{2-}$.

Растворы SO_3 в серной кислоте дымят на воздухе вследствие выделения паров серного ангидрида. Поэтому содержащая растворенный SO_3 серная кислота называется «дымящей» (иначе — «олеумом»). Так как H_2SO_4 растворяет серный ангидрид в любых соотношениях, выражаемый формулой $H_2SO_4 \cdot xSO_3$ состав олеума может быть различным. При $x = 1$ образуются бесцветные кристаллы *пиросерной* кислоты ($H_2S_2O_7$), строение которой сокращенно выражается формулой: $HO—SO_2—O—SO_2—OH$. Соли ее (пиросернокислые, или пиросульфаты) могут быть получены нагреванием соответствующих бисульфатов, например, по реакции

$$2KHSO_4 = H_2O\uparrow + K_2S_2O_7$$

Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, под действием воды переходящие обратно в бисульфаты.[109–112]

Если насыщенный раствор бисульфата калия подвергнуть электролизу, то на катоде происходит выделение водорода и накопление KOH, а на аноде по схеме $2HSO_4^- - 2e = H_2S_2O_8$ образуется *надсерная* кислота. Получающийся в результате последующей нейтрализации $K_2S_2O_8$ (надсернокислый калий или персульфат калия) малорастворим и поэтому осаждается в виде бесцветных кристаллов. Большинство других солей надсерной кислоты хорошо растворимо в воде. Все персульфаты являются сильными окислителями. Например, серебро может быть окислено по уравнению

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2Ag = Ag_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

Реакция эта используется в фотографии.

Свободная надсерная кислота представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы. Строение ее молекулы выражается формулой $HO—SO_2—O—O—SO_2—OH$, т. е. она содержит перекисную цепочку. Пространственная структура отвечающего ей иона $S_2O_8^{2-}$ показана на рис. VIII-5. Каждая половина этого рисунка в отдельности соответствует строению сульфат-иона.[113–119]

Дополнения

1) Сера метеоритного происхождения состоит из четырех изотопов: ^{32}S (95,0%), ^{33}S (0,76%), ^{34}S (4,22%) и ^{36}S (0,02%). Изотопный состав серы различных земных объектов очень близок к приведенному, но не вполне постоянен. В этом отношении сера подобна кислороду, состав которого в воздухе (99,76% ^{16}O; 0,04% ^{17}O; 0,20% ^{18}O) и других природных объектах обнаруживает ничтожные, но все же заметные расхождения.

2) В основном состоянии атом серы имеет структуру внешнего электронного слоя $3s^23p^4$ и, подобно кислороду, двухвалентен. Возбуждение четырехвалентного состояния ($3s^23p^34s$) требует затраты 150 *ккал/г-атом*, что приблизительно на 60 *ккал/г-атом* меньше, чем у кислорода (VI § 3 доп. 12). Последовательные энергии ионизации атомов кислорода и серы сопоставлены ниже (*эв*):

	I	II	III	IV	V	VI
O	13,61	35,11	54,89	77,39	113,87	138,08
S	10,36	23,4	35,0	47,29	72,5	88,03

На высоте около 200 *км* ионы O^+ становятся основной формой существования свободного кислорода в атмосфере.

3) Сродство нейтрального атома серы к одному электрону положительно (+48 *ккал/г-атом*), к двум электронам — отрицательно (—80 *ккал/г-атом*). Аналогичные значения для атома кислорода составляют около +34 и —156 *ккал/г-атом*. Такое их снижение обусловлено, по-видимому, более высокой плотностью отрицательного заряда на поверхности атома кислорода (ср. VII § 4 доп. 14). С точки зрения представлений Косселя, большая затрата энергии на переходы $Э + 2e = Э^{2-}$ при образовании химических соединений перекрывается энергиями взаимодействия ионов $Э^{2-}$ и соответствующих положительных ионов. Фактически ни сера, ни кислород чисто ионных связей не образуют.

④ Растения накапливают серу главным образом в семенах и листьях. Например, капуста содержит около 0,8% серы (по расчету на сухое вещество). У животных особенно велико ее содержание в волосах (до 5%), когтях, рогах и копытах. Интересно, что состав золы волос существенно зависит от их цвета.

Рис. VIII-6. Добыча серы в средние века.

⑤ В древности и в средние века серу добывали из ее самородных месторождений весьма примитивным способом (рис. VIII-6). В землю вкапывали глиняный горшок, на который ставили другой горшок с отверстиями в дне. Последний заполняли содержащей серу породой и затем нагревали снаружи. При этом сера плавилась и стекала в нижний горшок.

В настоящее время выплавка самородной серы производится обычно путем обработки исходной (или предварительно обогащенной) руды нагретым до 140—150 °C водяным паром. Реже применяется нагревание руды за счет сжигания части содержащейся в ней серы. Много серы получают в настоящее время из металлургических и нефтяных газов, а также при очистке нефти от примеси сернистых соединений.

⑥ Некоторые очень богатые месторождения серы долгое время не находили промышленного использования из-за особых условий их залегания — под толстыми слоями песка, на глубине 200—300 *м*. Этот песок и выделяющийся из серосодержащих пластов сероводород не давали возможности проложить шахты и вести работу в них.

Положение изменилось лишь в начале текущего столетия, когда был изобретен способ выплавки серы под землей и извлечения ее на поверхность в жидком состоянии.

Способ этот основан на легкоплавкости серы и ее сравнительно небольшой плотности. Сущность технологического процесса состоит в следующем. В серный слой вводится специальная система труб, схематически показанная на рис. VIII-7. По

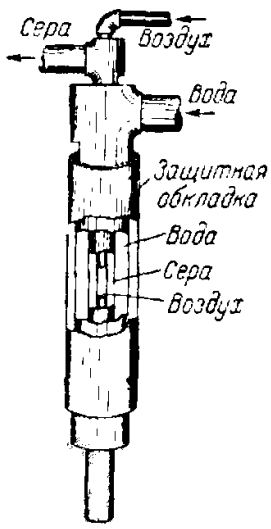


Рис. VIII-7. Схема установки для подземной выплавки серы.

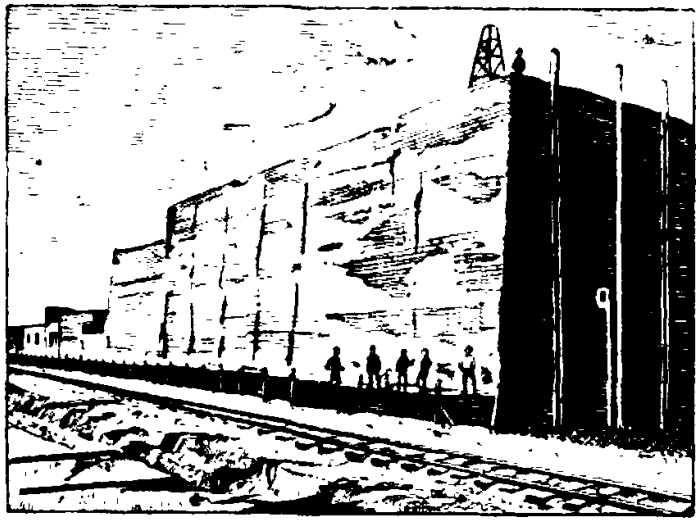


Рис. VIII-8. Массив серы, полученной путем подземной выплавки.

внешней трубе пускается вода, нагретая до 170 °С (под давлением). Попадая в руду, она расплавляет серу, которая собирается в образующемся под трубами углублении. Нагнетаемый по внутренней трубе горячий воздух вспенивает жидкую серу и по средней трубе гонит ее на поверхность, где она вытекает в огороженное досками пространство, постепенно образуя громадные массивы (рис. VIII-8).

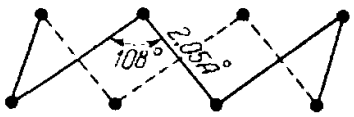


Рис. VIII-9. Строение молекулы S_8.

Метод подземной выплавки применим только к достаточно мощным и богатым месторождениям. Требуя большого расхода воды и топлива, он вместе с тем позволяет извлекать лишь около 50% всей имеющейся в руде серы.

7) И плавленая сера, и серный цвет всегда несколько загрязнены различными примесями. Для очистки серы ее часто перекристаллизовывают из сероуглерода. Следует отметить, что подобная сера обычно содержит примесь включенного в кристаллы растворителя. Глубокая очистка серы может быть достигнута многократно повторенным длительным нагреванием ее расплава в присутствии окиси магния. Очень чистая сера совершенно не имеет запаха и весьма склонна к переохлаждению.

8) Элементарная сера существует при обычных условиях в виде показанных на рис. VIII-9 восьмиатомных кольцевых молекул (энергия связи S—S оценивается в 62 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 2$). Для образованных этими молекулами кристаллов серы типичны две формы. Как видно из схематически приведенной на рис. VIII-10 диаграммы состояния, ниже 95,4 °С устойчива обычная желтая сера (т. н. S_α) с плотностью 2,07 *г/см*^{3}, кристаллизующаяся в ромбической системе и имеющая т. пл. 112,8 °С (при быстром нагревании). Напротив, выше 95,4 °С устойчивы бледно-желтые кристаллы моноклинной системы с плотностью 1,96 *г/см*^{3} и т. пл. 119,3 °С (т. н. S_β). Теплота превращения одной формы в другую составляет лишь 0,7 *ккал/моль*. Характерный для них внешний вид кристаллов показан на рис. VIII-11. Интересно, что при трении сера приобретает сильный отрицательный заряд, а при охлаждении ниже —50 °С обесцвечивается.

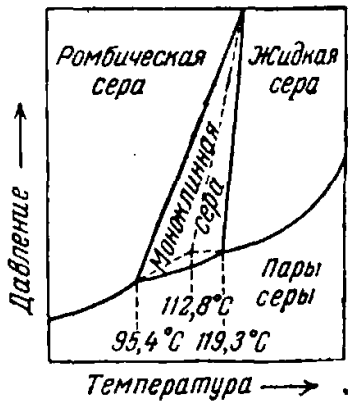


Рис. VIII-10. Диаграмма состояния серы.

9) В особых условиях удавалось получать для серы малоустойчивые разновидности и иных типов. Например, при замораживании (жидким азотом) сильно нагретых паров серы получается ее устойчивая лишь ниже —80 °С пурпурная модификация, по-видимому, образованная молекулами S_2. Лучше других изучена форма, извлекаемая толуолом из подкисленного раствора $Na_2S_2O_3$. Ее оранжево-желтые кристаллы образованы кольцеобразными молекулами S_6 [с параметрами $d(SS) = 2{,}06$ Å и $\angle SSS = 102°$]. Резким охлаждением насыщенного раствора серы в бензоле может быть получена состоящая из молекул S_8 метастабильная «перламутровая» модификация (S_γ). Довольно сложным путем была получена форма, слагающаяся из циклических молекул S_{12} [$d(SS) = 2{,}06$ Å, $\angle SSS = 106{,}5°$]. Известны также формы, образованные молекулами S_7 и S_{10}.

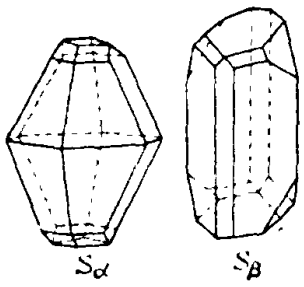


Рис. VIII-11. Характерные формы кристаллов серы.

10) Имеющиеся пока сведения о поведении серы при высоких давлениях неполны и отчасти противоречивы. Так, по одним данным, в области около 30 тыс. *ат* и 300 °С устойчива кубическая фаза с плотностью 2,18 *г/см*^{3}, по другим — в той же области устойчива обладающая ромбической решеткой «волокнистая» сера, слагающаяся из десятиатомных спиралей (с тремя оборотами на период 13,8 Å). Тройные точки указывались отдельными исследователями при 19 тыс. *ат* и 290 °С, при 28 тыс. *ат* и 300 °С, при 94 тыс. *ат* и 666 °С. Отмечалось, что кривая плавления имеет максимум при 16 тыс. *ат* и 310 °С, а также, что существует фазовый переход (характер которого не выяснен) при 22,5 тыс. *ат* и 20 °С. В общем, с ростом давления температура плавления серы довольно последовательно повышается, достигая при 100 тыс. *ат* примерно 700 °С. Предполагается, что давлением выше 200 тыс. *ат* сера может быть переведена в металлическое состояние.

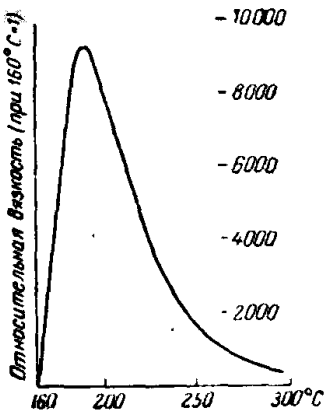


Рис. VIII-12. Изменение вязкости серы с температурой.

11) Теплота плавления серы составляет 0,3 *ккал/г-атом*. Плавление сопровождается заметным увеличением объема (примерно на 15%). Расплавленная сера представляет собой желтую легкоподвижную жидкость, которая выше 160 °С превращается в очень вязкую темно-коричневую массу. Как видно из рис. VIII-12, около 190 °С вязкость серы примерно в 9000 раз больше, чем при 160 °С. Затем она начинает уменьшаться, и выше 300 °С расплавленная сера, оставаясь темно-коричневой, вновь становится легко подвижной.

Эти переходы свойств при нагревании обусловлены изменением внутреннего строения серы. Выше 160 °С кольца S_8 начинают разрываться, причем концевые атомы возникающих открытых структур сцепляются друг с другом, образуя цепи с длиной до миллиона атомов, что сопровождается резким повышением вязкости (и изменением цвета). Дальнейшее нагревание ведет к быстрому уменьшению средней длины цепей, вследствие чего вязкость уменьшается (хотя все же остается значительно большей, чем ниже 160 °С). Работа разрыва цепи оценивается в 33 *ккал/моль*.

12) Температура кипения серы (444,7 °С) является одной из вторичных стандартных точек международной шкалы (IV § 3 доп. 34). Теплота испарения серы составляет 2,2 *ккал/г-атом*. В парах имеет место равновесие главным образом между молекулами S_8, S_6, S_4 и S_2, причем переход от S_8 к S_2 осуществляется эндотермически:

$$^1/_4S_8 \xrightarrow{+2\ ккал} {}^1/_3S_6 \xrightarrow{+7\ ккал} {}^1/_2S_4 \xrightarrow{+14\ ккал} S_2$$

Поэтому по мере повышения температуры равновесие все более смещается вправо. Внешним признаком этого служит изменение цвета паров, которые вблизи точки

кипения имеют оранжево-желтую окраску, при дальнейшем нагревании сначала краснеют, а затем начинают бледнеть и при 650 °С становятся соломенно-желтыми. Пары кипящей серы содержат (*по объему*) приблизительно 59% S_8, 34% S_6, 4% S_4 и 3% S_2 с небольшими примесями нечетных молекул (S_3, S_5, S_7). По-видимому, все эти молекулы S_n (кроме S_2) имеют циклическое строение. Около 900 °С пары серы состоят практически только из молекул S_2 [с расстоянием $d(SS) = 1{,}89$ Å]. Энергия их диссоциации на атомы равна 100 *ккал/моль* и заметной эта диссоциация становится приблизительно с 1500 °С. Теплота атомизации серы (при 25 °С) равна 65 *ккал/г-атом*.

13) По электронному строению молекула S_2 подобна молекуле O_2. Магнитные свойства последней указывают на наличие в ней двух неспаренных электронов. При четном числе внешних электронов в атоме кислорода (6) это возможно лишь для связи простой (:$\dot{O}$—$\dot{O}$:) или тройной (:$\dot{O}\equiv\dot{O}$:). Так как длина простой связи O—O составляет около 1,50 Å, а в молекуле O_2 она равна 1,21 Å, связь должна быть тройной. Возникновение структуры :$\dot{O}\equiv\dot{O}$: связано с затратой энергии для перевода неспаренных электронов на более высокий энергетический уровень (3*s*) и преодоления их взаимного отталкивания (из-за параллельности спинов). Однако такая затрата перекрывается энергией образования тройной связи. Как следует из спектральных данных, переход от приведенной выше к обычно принимаемой для молекулы кислорода электронной структуре $\ddot{O}{=}\ddot{O}$ требует затраты 22 *ккал/моль*. Эта структура является, следовательно, не основной для молекулы кислорода, а возбужденной (с энергией диссоциации 97 *ккал/моль*).

Силовая константа связи в молекуле O_2 равна 11,4, энергия ее диссоциации на атомы 119 *ккал/моль*. сродство к электрону 12 *ккал/моль*, а ионизационный потенциал 12,2 *в* (у молекулы O_3 он равен 12,8 *в*). Термическая диссоциация кислорода под обычным давлением становится заметной приблизительно с 2000 °С, достигает 1% около 2300 °С и проходит почти нацело при 5000 °С. Как уже отмечалось (IV § 1 доп. 19), атомарный кислород значительно активнее молекулярного. То же относится и к атомарной сере.

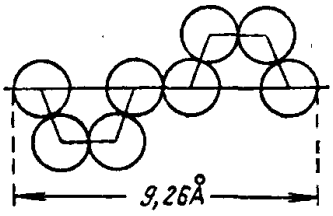


Рис. VIII-13. Вероятное строение цепи S_μ.

14) При быстром охлаждении жидкой серы или ее пара существующие в них равновесия не успевают сместиться. Образующаяся твердая фаза (т. пл. около 110 °С) содержит серу двух типов — растворимую (т. н. S_λ) и нерастворимую (т. н. S_μ) в сероуглероде. Примесью S_μ обусловлена, в частности, неполная растворимость в CS_2 серного цвета. Еще гораздо больше S_μ содержит похожая по тягучести на резину коричневая «пластическая» сера, получаемая выливанием ее нагретого выше 300 °С расплава в холодную воду. Вытянутые нити пластической серы слагаются из цепей S_μ строение которых показано на рис. VIII-13. При хранении пластическая сера быстро твердеет, но полностью переходит в S_λ крайне медленно.

15) Данные по растворимости серы (S_α) в сероуглероде и бензоле приводятся ниже (*г* серы в 100 *г* насыщенного раствора):

Температура, °С	0	20	40	60	80	100
Растворимость:						
в CS_2	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0
в C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

Хорошо растворяется сера в скипидаре. Более или менее растворима она и во многих других органических жидкостях. Например, 100 *г* эфира растворяют при обычных условиях около 0,2 *г* серы.

16) Чистая сера не ядовита. Прием внутрь небольших ее количеств способствует рассасыванию нарывов и полезен, в частности, при геморрое. В дозах порядка 1 *г* она иногда назначается как слабительное. Организм человека не обнаруживает при-

выкаиия к сере, ио длительиое ее потребление может иеблагоприятио отразиться иа работе печени и кишечника. Очень мелко раздробленная (осажденная) сера входит в состав ряда мазей, предназначаемых для ухода за кожей и лечения кожных заболеваний.

17) Интересны опыты использования серы в строительстве. Расплавленную серу смешивают со стекляиным волокном и охлаждают. Получается прочный строительный материал, ие пропускающий влагу и холод.

18) Сера может служить простейшим примером электрета, т. е. вещества, способного длительно сохранять электрнческнй заряд (в том числе разного знака на противоположных поверхностях) и создавать электрическое поле в окружающем пространстве. Электретное состояние обычно достигается нагреванием и последующим охлаждением пластин из подходящего вещества в достаточно сильном электрическом поле. Электреты являются как бы электрическими аналогами постоянных магнитов и находят разнообразное практическое использование.

19) Наиболее характерным для серы валентным состояниям отвечают значности −2, 0, +4 и +6. Схема окислительно-восстановительных потенциалов, соответствующих переходам между ними, дается ниже:

Значность	−2		0		+4		+6
Кислая среда		+0,14		+0,45		+0,17	
Щелочная среда . . .		−0,48		−0,61		−0,91	

20) Удобиый способ получения H_2S состоит в нагревании выше 170 °С сплава порошкообразиой серы с парафином и измельченным асбестом (приблизительно 3 : 5 : 2 по массе). При охлаждении реакция прекращается, но вновь вызывается нагреванием. Исходный сплав может заготовляться впрок и расходоваться по мере иадобиости (один грамм дает около 150 *мл* H_2S).

21) Очень чистый сероводород (т. пл. −86, т. кип. −60 °С) может быть получен пропусканием смеси H_2 с парами серы над нагретыми до 600 °С кусками пемзы. Критическая температура H_2S равна 100 °С при критическом давлении 89 *атм*. Термическая диссоциация H_2S начинается приблизительно с 400 °С и становится практически полной около 1700 °С.

22) Молекула H_2S имеет треугольную структуру [d(HS) = 1,33 Å, ∠ HSH = 92°] и полярна ($\mu = 0{,}93$). Средняя энергия связи HS равна 87 *ккал/моль* (отрыв первого атома водорода 91, второго — 83 *ккал/моль*), силовая константа связи $k = 4{,}3$. Иоиизациоиный потеициал молекулы H_2S составляет 10,5 *в*. Ее сродство к электрону оценивается в 26 *ккал/моль*, а к протоиу — в 178 *ккал/моль* (ср. V § 5 доп. 5). Сульфгидрильные группы (SH) входят в состав иекоторых биологически важиых органических соединений. Сродство радикала SH к электрону равно 53 *ккал/моль*, а для его дипольного момента дается зиачение $\mu = 1{,}47$.

23) В жидком состоянии H_2S проводит электрический ток несравненно хуже, чем вода, так как собственная его электролитическая диссоциация ничтожно мала: $[SH_3^+][SH^-] = 3 \cdot 10^{-33}$. Жидкий сероводород имеет иизкую диэлектрическую проиицаемость ($\varepsilon = 6$ при 0 °С) и как растворитель похож скорее иа органические жидкости, чем на воду. В частиости, он практически ие растворяет лед. Твердый H_2S имеет строеиие плотной упаковки с 12 ближайшими соседями у каждой молекулы (т. е. совершеиио иное, чем лед). Теплота плавления сероводорода равна 0,6 *ккал/моль*, а теплота испареиия 4,5 *ккал/моль*.

24) На воздухе сероводород воспламеняется около 300 °С. Взрывоопасны его смеси с воздухом, содержащие от 4 до 45 объеми.% H_2S. Ядовитость сероводорода часто иедооценивают и работы с иим ведут без соблюдения достаточных мер предосторожности. Между тем уже 0,1% H_2S в воздухе быстро вызывает тяжелое отравление. При вдыхаиии сероводорода в значительных концентрациях может мгиовеино иаступить обморочное состояние или даже смерть от паралича дыхания (если пострадав-

ший не был своевременно вынесен из отравленной атмосферы). Первым симптомом острого отравления служит потеря обоняния. В дальнейшем появляются головная боль, головокружение и тошнота. Иногда через некоторое время наступают внезапные обмороки. Противоядием служит прежде всего чистый воздух. Тяжело отравленным сероводородом дают вдыхать кислород. Иногда приходится применять искусственное дыхание. Хроническое отравление малыми количествами H_2S обусловливает общее ухудшение самочувствия, исхудание, появление головных болей и т. д. Предельно допустимой концентрацией H_2S в воздухе производственных помещений считается 0,01 *мг/л*. Содержащие его баллоны должны иметь белую окраску с красной надписью «Сероводород» и красной чертой под ней.

25) Охлаждением насыщенного водного раствора сероводорода может быть получен кристаллогидрат $H_2S \cdot 6H_2O$. Растворимость H_2S в органических растворителях значительно выше, чем в воде. Например, один объем спирта поглощает при обычной температуре 7 объемов сероводорода. Растворимость его в расплавленной сере резко возрастает выше 130 °С и достигает максимума около 350 °С. По-видимому, это связано с образованием полисульфидов.

26) В водном растворе сероводород легко окисляется иодом до свободной серы: $I_2 + H_2S = 2HI + S$. Напротив, в газовой фазе сера окисляет иодистый водород до свободного иода: $S + 2HI = H_2S + I_2 + 6$ *ккал*. Ниже —50 °С может существовать молекулярное соединение состава $H_2S \cdot I_2$.

27) Сероводородная кислота характеризуется константами диссоциации $K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$, т. е. она несколько слабее угольной. Децинормальный раствор H_2S имеет pH = 4,1.

28) Помимо прямого соединения металла с серой и реакции нейтрализации, многие сульфиды (малорастворимые) могут быть получены обменным разложением в растворе солей соответствующего металла с H_2S или $(NH_4)_2S$. Часто применяемый в лабораториях раствор последней соли готовят обычно, насыщая сероводородом раствор NH_4OH (что дает NH_4SH) и смешивая затем полученную жидкость с равным объемом NH_4OH.

Раствор $(NH_4)_2S$ характеризуется значением pH около 9,3. В нем имеет место гидролитическое равновесие: $S'' + HOH \rightleftarrows SH' + OH'$. Так как оно смещено вправо, раствор содержит очень мало ионов S''. Поэтому образование малорастворимых сернистых металлов при обменном разложении их солей с сернистым аммонием идет в основном по схеме (для двухвалентного катиона): $M^{2+} + SH^- \rightleftarrows MSH^+ \rightleftarrows MS + H^+$. Очевидно, что равновесие должно смещаться вправо тем сильнее, чем менее растворим сульфид и меньше концентрация водородных ионов.

29) На различной растворимости в воде сернистых соединений отдельных металлов основан систематический ход качественного анализа катионов. Часть последних (Na^+, K^+, Ba^{2+} и т. д.) образует сульфиды, растворимые в воде, другая часть (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и т. д.) — нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в разбавленной HCl, и, наконец, третья часть (Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} и т. д.) — нерастворимые ни в воде, ни в разбавленных кислотах. Поэтому, действуя на раствор смеси катионов сероводородом сначала в кислой среде, затем в нейтральной или слабощелочной, можно отделить группы катионов друг от друга и дальше вести анализ уже в пределах каждой из них отдельно.

30) По отношению к нагреванию в отсутствие воздуха большинство сульфидов весьма устойчиво. Накаливание их на воздухе сопровождается переходом сульфида в окисел или сульфат. При температурах порядка 1200 °С многие сульфиды восстанавливаются до металла углем (по схеме $2ЭS + C = CS_2 + 2Э$). По реакционной способности сульфидов имеется обзорная статья *.

31) При внесении в крепкий раствор сульфида мелко растертой серы она растворяется с образованием соответствующего *полисульфида* (многосернистого соединения), например: $(NH_4)_2S + (n-1)S = (NH_4)_2S_n$. Обычно образуется смесь

* Чаус И. С., Шека И. А., Успехи химии, 1969, № 5, 797.

полисульфидов с различным содержанием серы. По мере увеличения n цвет соединения меняется от желтого через оранжевый к красному. Интенсивно красную окраску имеет и самое богатое серой из соединений этого типа — $(NH_4)_2S_9$.

Полисульфиды аммония применяются для воронения стали. Смесью полисульфидов натрия в виде т. н. серной печени пользуются в кожевенной промышленности для снятия волоса со шкур. Серную печень для этой цели готовят сплавлением серы с содой. Получающаяся зеленовато-коричневая масса растворяется в воде с сильнощелочной реакцией и при стоянии раствора постепенно разлагается с выделением сероводорода. Некоторые органические производные полисульфидного типа находят применение в качестве горючего твердых реактивных топлив.

32) Некоторые полисульфиды хорошо кристаллизуются (часто с кристаллизационной водой). В твердом состоянии они очень гигроскопичны и во влажном воздухе легко окисляются. Образование полисульфидов имеет место также при медленном окислении растворов сернистых солей кислородом воздуха, например, по схеме: $4HS' + O_2 = 2H_2O + 2S_2''$. Для предохранения растворов $(NH_4)_2S$ от образования полисульфидов рекомендуется добавлять к ним немного Zn или Cu.

33) Если крепкий раствор полисульфида небольшими порциями вылить в избыток раствора HCl, на дне сосуда собирается тяжелое желтое масло, представляющее собой смесь *сульфанов* (многосернистых водородов) общей формулы H_2S_n. Они более или менее устойчивы лишь в сильнокислой среде, а при других условиях разлагаются с выделением серы. Существовать могут, по-видимому, сульфаны с очень большими значениями n. В индивидуальном состоянии получены все члены ряда вплоть до H_2S_8. Они являются маслянистыми желтыми жидкостями с резким запахом. Лучше других охарактеризованы H_2S_2 (т. пл. —88, т. кип. 75 °C, $\mu = 1{,}17$), H_2S_3 (т. пл. —52 °C), H_2S_4 (т. пл. —85 °C) и H_2S_5 (т. пл. —50 °C).

34) Молекулы многосернистых водородов образованы зигзагообразными цепями из атомов серы с атомами водорода на концах. По-видимому, такие цепи никогда не бывают разветвленными (отличие от углерода). Энергии связей S—S (63 *ккал/моль*) и S—H (83 *ккал/моль*) довольно постоянны для всех сульфанов. Последние являются кислотами и тем более сильными, чем больше в них атомов серы. Это доказывается уменьшением в том же направлении степени гидролиза их солей, как видно из приводимых ниже данных для Na_2S_n (в 0,1 н. растворах при 25 °C):

n	1	2	3	4	5
Степень гидролиза, %	86,4	64,6	37,6	11,8	5,7

Значения констант диссоциации определены для H_2S_4 ($K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-7}$) и H_2S_5 ($K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-6}$). Водой и спиртом сульфаны более или менее легко разлагаются, а в эфире и бензоле растворяются без разложения.

35) Дисульфан по строению подобен перекиси водорода (IV § 5 доп. 7). Его молекула характеризуется следующими параметрами: $d(HS) = 1{,}35$, $d(SS) = 2{,}06$ Å, $\angle HSS = 92°$ при угле 91° между связями H—S. Барьер свободного вращения по связи S—S равен 3 *ккал/моль*. Жидкий двусернистый водород хорошо растворяет серу, причем растворение не сопровождается образованием высших сульфанов. Из природных многосернистых соединений наиболее известен минерал пирит (FeS_2), представляющий собой железную соль двусернистого водорода. Подобную же структуру имеет и MnS_2 (VII § 6 доп. 35).

36) Взаимодействие H_2S с бромом в хлороформе может быть проведено по схеме $Br_2 + H_2S \rightleftarrows HBr + HSBr$ с образованием бромистого водорода и тиобромноватистой кислоты. Введение в систему сухого аммиака смещает равновесие вправо, так как получаются NH_4Br и NH_4SBr. Последняя соль устойчива лишь при низких температурах, а в обычных условиях постепенно разлагается на NH_4Br и S. По-видимому, аналогично брому ведет себя и иод. Это особенно интересно потому, что непосредственно с серой иод не соединяется.

37) Некоторые свойства *галоидных* соединений серы сопоставлены ниже:

	SF_6	S_2F_{10}	SF_5Cl	SF_4	S_2F_2	SCl_4	SCl_2	S_2Cl_2	S_2Br_2
Агрегатное состояние	газ	жидкость	газ	газ	газ	неустойчива	жидкость	жидкость	жидкость
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	красный	бесцв.	красный
Температура плавления, °С	−50 (давл.)	−53	−64	−121	−133	−30	−121	−77	−40
Температура кипения, °С	−64 (возг.)	+29	−19	−37	+15	(разл.)	+60	+138	+57 (0,2 *мм рт. ст.*)

Большинство этих соединений образуется при взаимодействии элементов и легко разлагается водой.

38) Шестифтористая сера образуется из элементов с большим выделением тепла (289 *ккал/моль*) и термически устойчива до 800 °С. Ее критическая температура равна 46 °С при критическом давлении 38 *атм*. Молекула SF_6 неполярна и характеризуется высоким значением потенциала ионизации (19,3 *в*). Ее сродство к электрону оценивается в 34 *ккал/моль*. По строению она представляет собой октаэдр с серой в центре [$d(SF) = 1{,}56$ Å]. Средняя энергия связи S—F равна 77 *ккал/моль*, но отрыв первого атома фтора требует затраты 86 *ккал/моль* (а второго — лишь 35 *ккал/моль*). Силовая константа $k(SF) = 3{,}6$ (по другим данным — 6,7).

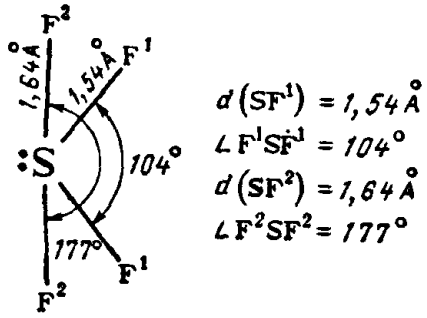


Рис. VIII-14. Строение молекулы SF_4.

Будучи менее всех других газов растворима в воде (примерно 1:200 по объему), серагексафторид не реагирует не только с ней, но и с растворами NaOH или HCl. Металлическим натрием она разлагается лишь при повышенных температурах (но быстро реагирует при −64 °С с его растворами в жидком аммиаке). С водородом и кислородом SF_6 не взаимодействует, но при нагревании ее с H_2S до 400 °С идет реакция по схеме: $SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$. Иодистым водородом SF_6 легко разлагается по схеме $SF_6 + 8HI = 6HF + H_2S + 4I_2$ уже при 30 °С.

39) Фторид S_2F_{10} образуется при взаимодействии элементов (теплота образования 510 *ккал/моль*) в качестве примеси к SF_6. Для связей в неполярной ($\mu = 0$) молекуле $F_5S—SF_5$ даются следующие значения длин и силовых констант: S—S (2,21 Å и 2,2), S—F (1,56 Å и 4,3). По химическим свойствам S_2F_{10} в общем похож на SF_6, но отличается меньшей инертностью и очень ядовит (более, чем фосген). Взаимодействием S_2F_{10} с Cl_2 при нагревании может быть получен фторохлорид SF_5Cl [$d(SF) = 1{,}58$, $d(SCl) = 2{,}03$ Å, $\mu = 0{,}51$]. Он медленно гидролизуется водой и быстро — щелочами.

40) Четырехфтористая сера (теплота образования из элементов 184 *ккал/моль*, энергия связи SF 81 *ккал/моль*) может быть получена, например, по проводимой при 200—300 °С под давлением реакции: $S + 2Cl_2 + 4NaF = 4NaCl + SF_4$. Ее молекула полярна ($\mu = 0{,}63$) и имеет схематически показанное на рис. VIII-14 строение деформированной тригональной бипирамиды, одна из позиций основания которой как бы заполнена свободной электронной парой атома серы. В отличие от инертной SF_6 сератетрафторид способен образовывать продукты присоединения, является хорошим фторирующим агентом, легко разлагается под действием воды и сильно ядовит. Совместным нагреванием CsF и SF_4 (под давлением) был получен $CsSF_5$. Строение его не установлено.

41) Общим методом получения низших фторидов серы является ее взаимодействие при определенных условиях с AgF. О синтезе при очень низких температурах крайне нестойкого синего газообразного дифторида сообщалось и некоторые параметры молекулы SF_2 были определены [$d(SF) = 1{,}59$ Å, $\angle FSF = 98°$, $\mu = 1{,}05$], но в индивидуальном состоянии это соединение не выделено. Напротив, бесцветный монофторид (S_2F_2) известен даже в двух изомерных формах. Менее устойчивой из них

(т. пл. —165, т. кип. —11 °С, $\mu = 1{,}45$) отвечают формула FSSF и строение гош-формы с параметрами $d(SS) = 1{,}89$, $d(SF) = 1{,}64$ Å, $\angle SSF = 108°$, угол между плоскостями $SSF = 88°$. Более устойчивой форме отвечают формула $S = SF_2$ и пирамидальное строение с параметрами $d(SS) = 1{,}86$, $d(SF) = 1{,}60$ Å, $\angle SSF = 108°$, $\angle FSF = 93°$. Оба изомера химически очень активны.

42) Хлористую серу (S_2Cl_2) получают в больших масштабах прямым действием сухого хлора на избыток серы (теплота образования из элементов 14 *ккал/моль*). Двухлористая сера образуется при пропускании хлора в S_2Cl_2 по обратимой реакции: $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2SCl_2$. В обычных условиях она медленно разлагается на хлористую серу и хлор. Молекула SCl_2 имеет форму равнобедренного треугольника с атомом серы в вершине [$d(SCl) = 2{,}00$ Å, $\alpha = 103°$]. Четыреххлористая сера может быть получена действием на S_2Cl_2 жидкого хлора. Соединение это устойчиво лишь в твердом состоянии, а при плавлении распадается на SCl_2 и Cl_2. Значительно устойчивее некоторые продукты присоединения SCl_4, например $SCl_4 \cdot SbCl_5$ (возг. при 125 °С). Водой четыреххлористая сера разлагается с образованием SO_2 и HCl.

43) Бромистая сера образуется из элементов (теплота образования 4 *ккал/моль*) лишь при нагревании (в запаянной трубке). Под действием воды она разлагается, в основном по уравнениям: $S_2Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2S_2O_2$ и $H_2S_2O_2 + S_2Br_2 = 2HBr + SO_2 + 3S$ (промежуточно возникающая и тотчас же разлагающаяся тиосернистая кислота — $H_2S_2O_2$ — сама по себе и в виде солей неизвестна, но некоторые ее органические производные были получены). Аналогично протекает взаимодействие с водой и хлористой серы. Последняя при хранении постепенно разлагается и сначала желтеет, а затем становится красно-бурой. Бромистая сера еще менее устойчива (а при нагревании разлагается уже выше 90 °С). Интересно, что элементарная сера хорошо растворима в S_2Cl_2 (около 1 : 4 по массе при обычных условиях), но почти нерастворима в S_2Br_2. Получить в индивидуальном состоянии какое-либо соединение серы с иодом не удается. При совместном нагревании обоих элементов происходит лишь понижение температуры плавления системы (вплоть до 65 °С при 80% серы).

44) Строение молекул хлорида и бромида серы типа $S_2Г_2$ долго оставалось спорным, причем обсуждению подвергались формулы $S = SГ_2$ и $Г — S — S — Г$. Результаты структурного анализа говорят в пользу второй трактовки: и S_2Cl_2 ($\mu = 1{,}06$), и S_2Br_2 по строению подобны перекиси водорода (IV § 5 доп. 7) и имеют параметры $d(SS) = 1{,}97$, $d(SCl) = 2{,}07$ Å, $\angle SSCl = 107°$ — для S_2Cl_2 и $d(SS) = 1{,}98$, $d(SBr) = 2{,}24$ Å, $\angle SSBr = 105°$ — для S_2Br_2. Угол между плоскостями S—S—Cl составляет 88°, а энергетический барьер свободного вращения равен 17 *ккал/моль*. Энергия связи S—Cl оценивается в 61 *ккал/моль*. Для силовых констант связей даются значения $k(SS) = 2{,}50$, $k(SCl) = 1{,}99$, $k(SBr) = 1{,}43$.

45) Хлористая сера является хорошим растворителем многих химических соединений. Высокие значения ее криоскопической (5,36 *град*) и эбулиоскопической (5,02 *град*) констант благоприятны для определения молекулярных весов растворенных веществ. Сама хлористая сера диссоциирована (вероятно, по схеме $S_2Cl_2 + S_2Cl_2 \rightleftarrows S_2Cl^+ + S_2Cl_3^-$) лишь ничтожно мало, но в ее растворах иногда происходит заметное образование солеобразных продуктов (по схемам, например, $HgCl_2 + S_2Cl_2 \rightleftarrows HgCl^+S_2Cl_3^-$ или $S_2Cl_2 + SbCl_3 \rightleftarrows S_2Cl^+SbCl_4^-$). Были получены и некоторые твердые сольваты (например, розовый $2CdO \cdot S_2Cl_2$ и серый $Fe_2(SO_4)_3 \cdot S_2Cl_2$).

46) В резиновой промышленности хлористая сера используется (как растворитель серы) при холодной вулканизации каучука, применяемой к различным мелким изделиям. Гораздо большее значение имеет горячая вулканизация, осуществляемая около 150 °С с помощью элементарной серы.

Сущность процесса вулканизации заключается главным образом в том, что атомы серы, присоединяясь к нитевидным молекулам каучука по имеющимся в них двойным связям, как бы «сшивают» эти молекулы друг с другом. В результате вулканизации липкий и легко теряющий заданную форму сырой каучук превращается в упругую и эластичную резину.

47) Помимо рассмотренных выше галоидных производных, для серы известны подобные по строению многосернистым водородам (т. е. содержащие цепи из атомов серы) *галогенсульфаны* общего типа $S_nГ_2$, где Г — Cl или Br. Получают их обычно взаимодействием при низких температурах сульфанов с избытком галогенида серы или быстрым охлаждением продуктов взаимодействия при нагревании паров $S_2Г_2$ с водородом. Существовать могут, по-видимому, молекулы $S_nГ_2$ с очень большими значениями n. По мере роста этих значений теплоты образования хлорсульфанов последовательно снижаются (от 12 *ккал/моль* для S_3Cl_2 до 4 *ккал/моль* для S_8Cl_2). В индивидуальном состоянии были выделены члены ряда вплоть до $S_8Г_2$. Они представляют собой маслянистые жидкости различных оттенков оранжевого или красного цвета, обладающие неприятным запахом и в обычных условиях медленно разлагающиеся на $S_2Г_2$ и серу.

48) Конденсацией очень чистых хлорсульфанов S_nCl_2 и сульфанов H_2S_m в особых условиях (разбавленные растворы, отсутствие света) могут быть, по-видимому, синтезированы циклические молекулы элементарной серы различной атомности. Например, S_6 образуется из H_2S и S_2Cl_2 по схеме: $HSH + ClSSCl + HSH + ClSSCl = 4HCl + S_6$.

49) Из соединений серы с кислородом низший окисел — *закись серы* (S_2O) образуется при действии тлеющего электрического разряда на смесь SO_2 с парами серы под уменьшенным давлением (реакция идет по суммарной схеме: $SO_2 + 3S = 2S_2O$). Удобнее получать S_2O (теплота образования из элементов 23 *ккал/моль*) проводимой при 160 °C и под давлением в 0,5 *мм рт. ст.* реакцией по схеме: $SOCl_2 + Ag_2S = 2AgCl + S_2O$. То же соединение частично образуется при сжигании серы в токе кислорода под сильно уменьшенным давлением или при нагревании в вакууме тонко растертой смеси CuO с серой (1 : 5 по массе). Ранее его считали окисью серы (SO или S_2O_2).

Молекула закиси серы отвечает формуле S=S=O и имеет строение неравностороннего треугольника [d(SS) = 1,88, d(SO) = 1,46 Å, $\angle SSO = 118°$]. Она полярна ($\mu = 1,47$), причем средний атом, по-видимому, положителен по отношению к обоим крайним. Ионизационный потенциал молекулы S_2O равен 10,3 *в*.

Закись серы представляет собой желтый газ, который может несколько часов сохраняться при комнатной температуре (в чистом и сухом сосуде) лишь под давлением не выше 40 *мм рт. ст.* При повышении концентрации быстро идет реакция: $2S_2O = SO_2 + 3S$. Сильное охлаждение переводит закись серы в оранжево-красное твердое вещество, при нагревании до —30 °C распадающееся на SO_2 и серу (в соотношении 1 : 3).

Молекулярным кислородом S_2O при обычных температурах не окисляется, а водой легко разлагается, причем первичным продуктом гидролиза является $H_2S_2O_2$, вступающая затем во вторичные реакции. Более или менее легко реагирует S_2O с большинством металлов. При низких температурах для нее были получены некоторые продукты присоединения [например, желтый $S_2O \cdot N(CH_3)_3$].

50) Структурные параметры молекулы SO_2 ($\mu = 1,63$) известны с очень большой точностью: d(SO) = 1,4321 Å и $\alpha = 119,536°$. Приведенные числа наглядно показывают возможности использованного для их установления метода микроволновой спектроскопии (III § 6 доп. 9). Энергия связи S = O оценивается в 128 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 10,0$. Ионизационный потенциал молекулы SO_2 равен 12,7 *в*, а для ее сродства к электрону дается значение 64 *ккал/моль*.

51) Двуокись серы имеет точку плавления —75 °C (теплота плавления 1,8 *ккал/моль*) и точку кипения —10 °C (теплота испарения 6,0 *ккал/моль*). Критическая температура SO_2 равна 157 °C при критическом давлении 78 *атм*. Термическая устойчивость SO_2 весьма велика (по крайней мере до 2500 °C). Жидкая SO_2 имеет диэлектрическую проницаемость $\varepsilon = 13$ (при обычных температурах) и смешивается в любых соотношениях с рядом органических жидкостей (эфиром, бензолом, сероуглеродом и др.). Она является очень плохим проводником электрического тока. Наблюдающаяся ничтожная электропроводность обусловлена, вероятно, незначительной диссоциацией по схеме: $3SO_2 \rightleftarrows S_2O_3^{2+} + SO_3^{2-}$.

52) Как растворитель двуокись серы обладает интересными особенностями. Например, галоидоводороды в ней практически нерастворимы, а свободный азот растворим довольно хорошо (причем с повышением температуры растворимость его возрастает). Элементарная сера в жидкой SO_2 нерастворима. Растворимость в ней воды довольно велика (около 1 : 5 по массе при обычных температурах), причем раствор содержит в основном индивидуальные молекулы H_2O, а не их ассоциаты друг с другом или молекулами растворителя. По ряду Cl—Br—I растворимость галогенидов фосфора быстро уменьшается, а галогенидов натрия быстро возрастает. Фториды лития и натрия (но не калия) растворимы лучше их хлоридов и даже бромидов. Хорошо растворим XeF_4, причем образующийся бесцветный раствор не проводит электрический ток. Напротив, растворы солей обычно имеют хорошую электропроводность (например, для NaBr при 0 °C имеем $K = 5 \cdot 10^{-5}$). Для некоторых из них были получены кристаллосольваты [например, желтый $KI \cdot (SO_2)_4$]. Подавляющее большинство солей растворимо в жидкой SO_2 крайне мало (менее 0,1%). То же относится, по-видимому, и к свободным кислотам.

53) Уже при очень малых концентрациях двуокись серы создает неприятный вкус во рту и раздражает слизистые оболочки. Вдыхание воздуха, содержащего более 0,2% SO_2, вызывает хрипоту, одышку и быструю потерю сознания. Чувствительность отдельных людей к сернистому газу весьма различна, причем по мере привыкания к нему она заметно понижается. Хроническое отравление сернистым газом ведет к потере аппетита, запорам и воспалению дыхательных путей. Максимально допустимой концентрацией SO_2 в воздухе производственных помещений считается 0,01 *мг/л*. Содержащие SO_2 баллоны должны иметь черную окраску с белой надписью «Сернистый ангидрид» и желтой чертой под ней.

54) Интересно отношение к двуокиси серы растительных организмов. Очень малое ее содержание в воздухе (порядка 0,1 *мг/м*^{3}), по-видимому, необходимо для нормального развития растений, тогда как более высокие концентрации оказываются очень вредными. Отдельные растения обладают разной чувствительностью по отношению к SO_2. Так, из деревьев она наибольшая у ели и сосны, наименьшая — у березы и дуба. Из цветов особенно чувствительны к SO_2 розы.

55) Помимо громадных количеств SO_2, используемых для выработки серной кислоты, газ этот находит непосредственное применение в бумажном и текстильном производствах, при консервировании плодов и ягод, для предохранения вин от скисания (оптимальное содержание SO_2 около 20 *мг/л*), дезинфекции помещений и т. д. Получают его для всех этих целей чаще всего сжиганием серы. Последняя загорается на воздухе около 300 °C.

56) Дезинфекция жилищ сернистым газом практиковалась еще очень давно. Любопытно даваемое этому объяснение, которое приводит в своей книге Плиний (I § 1 доп. 9): «Сера применяется для очищения жилищ, так как многие держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранить от всяких чародейств и прогнать всякую нечистую силу».

57) Давление двуокиси серы над ее водным раствором очень значительно, и содержание в нем недиссоциированных молекул H_2SO_3, по-видимому, невелико (для отношения $[H_2SO_3]/[SO_2]$ дается значение $5 \cdot 10^{-2}$). Путем охлаждения концентрированного раствора может быть выделен кристаллогидрат $SO_2 \cdot 7H_2O$ (т. пл. 12 °C), имеющий характер аддукта (V § 2 доп. 4). При нагревании SO_2 с водой до 150 °C (в запаянной трубке) происходит диспропорционирование по схеме: $3SO_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + S$.

58) Сернистая кислота характеризуется константами диссоциации $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$ и $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$. Для нее считают возможным существование двух структур:

Какова структура самой кислоты, пока не ясно. Большинству ее средних солей отвечает, по-видимому, первая из них, солям некоторых малоактивных металлов — вторая.

Последняя вероятна также для кислых солей. Органические производные известны для обеих форм сернистой кислоты. Ион SO_3^{2-} имеет структуру треугольной пирамиды с атомом S в вершине [d(SO) = 1,53 Å, ∠OSO = 105°].

59) Соли H_2SO_3 получают обычно взаимодействием SO_2 с гидроокисями или карбонатами металлов в водной среде. Наибольшее практическое значение из них имеет известный только в растворе бисульфит кальция [$Ca(HSO_3)_2$], который под названием «сульфитного щелока» потребляется целлюлозной промышленностью для извлечения из древесины лигнина.

60) При кристаллизации раствора бисульфита натрия происходит отщепление воды (по схеме: $2NaHSO_3 = H_2O + Na_2S_2O_5$) с образованием натриевой соли неизвестной в свободном состоянии *пиросернистой* кислоты ($H_2S_2O_5$). Удобнее получать пиросульфит натрия сухим путем (по реакции $2SO_2 + 2NaHCO_3 = Na_2S_2O_5 + 2CO_2 + H_2O$). Разложение его начинается уже при 100 °С и идет в основном по схеме: $Na_2S_2O_5 = Na_2SO_3 + SO_2$. Пиросульфит натрия находит применение в качестве консерванта (т. е. вещества, обеспечивающего сохранность) влажного зерна и винограда. Аналогичная соль калия ($K_2S_2O_5$) может быть получена в виде твердых, бесцветных и лишь медленно растворяющихся в воде кристаллов путем насыщения сернистым газом раствора $KHSO_3$. Под названием «метабисульфита» калия она применяется в фотографии и при крашении тканей. В ее водных растворах имеет место равновесие $S_2O_5'' + H_2O \rightleftarrows 2HSO_3'$ с приблизительно равной концентрацией обоих ионов. Для калия, рубидия и цезия в твердом состоянии были получены не только пиросульфиты, но и бисульфиты.

61) При накаливании сульфиты наиболее активных металлов разлагаются при температуре около 600 °С с образованием соответствующих солей серной и сероводородной кислот, например: $4K_2SO_3 = 3K_2SO_4 + K_2S$. Процесс этот аналогичен образованию перхлоратов и хлоридов при накаливании хлоратов.

62) Из процессов, не сопровождающихся изменением валентности серы, практическое значение имеют реакции присоединения SO_2, H_2SO_3 и ее солей к некоторым органическим веществам. В частности, это относится ко многим красителям, причем образующиеся продукты присоединения большей частью либо бесцветны, либо слабо окрашены. На этом основано применение SO_2 (обычно в растворе) для беления шерсти, шелка, соломы и т. п., т. е. таких материалов, которые не выдерживают отбелки при помощи сильных окислителей.

63) Значность серы не изменяется также при переходе от SO_2 к *галоидным тионилам* ($SOГ_2$). Важнейшим из них является хлористый тионил, который может быть получен, например, по реакции: $SO_3 + SCl_2 = SOCl_2 + SO_2$. Молекула $OSCl_2$ полярна ($\mu = 1{,}44$) и имеет форму треугольной пирамиды с атомом серы в вершине [d(SO) = 1,44, d(SCl) = 2,08 Å, ∠OSCl = 107°, ∠ClSCl = 96°]. Для силовых констант связей даются значения $k = 11{,}0$ (SO) и $k = 3{,}8$ (SCl). Хлористый тионил представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом (т. пл. —100, т. кип. 76 °С). Нагревание выше температуры кипения ведет к его распаду на SO_2, S_2Cl_2 и Cl_2.

Жидкий $SOCl_2$ имеет значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 9$ (при обычных температурах) и лишь в ничтожной степени диссоциирован (вероятно, по схеме: $SOCl_2 + SOCl_2 \rightleftarrows SOCl^+ + SOCl_3^-$). Он является плохим растворителем типичных солей, но хорошим для многих менее полярных веществ. При действии воды хлористый тионил нацело разлагается с образованием сернистой и соляной кислот: $SOCl_2 + 2H_2O = H_2SO_3 + 2HCl$. Он применяется при изготовлении красителей, фармацевтических препаратов и т. д. Им удобно пользоваться для получения безводных хлоридов металлов из их кристаллогидратов (например, по схеме $CuCl_2 \cdot 2H_2O + 2SOCl_2 = 4HCl\uparrow + 2SO_2\uparrow + CuCl_2$).

Кроме $SOCl_2$ получены следующие соединения этого типа: бесцветные SOF_2 ($\mu = 1{,}62$, т. пл. —129, т. кип. —44 °С) и SOFCl (т. пл. —137, т. кип. 12 °С) и оранжевый $SOBr_2$ ($\mu = 1{,}47$, т. пл —52, т. кип. 138 °С). Для фтористого тионила приводятся параметры d(OS) = 1,41, d(SF) = 1,59 Å, ∠OSF = 107°, ∠FSF = 93°, а SOFCl

существует, по-видимому, в двух изомерных формах. При обычных температурах он медленно распадается на SOF_2 и $SOCl_2$.

64) При длительном взаимодействии жидкой двуокиси серы с фторидами Cs, Rb, K и Na (но не Li) по схеме $MF + SO_2 = MSO_2F$ образуются соответствующие фторсульфинаты, по строению подобные хлоратам. Теплоты образования по приведенной реакции солей цезия, рубидия и калия равны соответственно 23, 21 и 18 *ккал/моль*. Свободная фторсульфиновая кислота (HSO_2F) характеризуется точкой плавления —84 °С, но существует лишь в смеси жидких SO_2 и HF (полностью смешивающихся друг с другом). При нагревании или под действием воды фторсульфинаты разлагаются.

65) В присутствии больших количеств воды взаимодействие SO_2 и H_2S идет весьма сложно: кроме свободной серы образуется смесь сульфандисульфоновых кислот общей формулы $H_2S_nO_6$, обычно называемых *политионовыми*. Атомы серы в них непосредственно связаны друг с другом, образуя цепочку. В соответствии с этим, например, тетратионовой кислоте отвечает структурная формула HO—SO_2——S—S—SO_2—OH. Пространственное строение иона $S_4O_6^{2-}$ показано на рис. VIII-15.

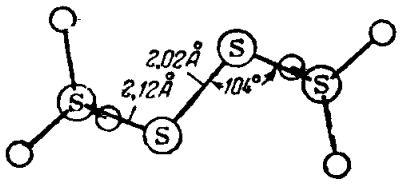


Рис. VIII-15. Строение иона $S_4O_6^{2-}$.

В водных растворах политионовые кислоты сильно диссоциированы и постепенно (при обычных температурах очень медленно) гидролитически разлагаются с образованием H_2SO_4, H_2SO_3 и свободной серы. Сами по себе они совершенно неустойчивы, но их бесцветные диэфираты могут быть получены взаимодействием сульфанов с серным ангидридом в эфирной среде при —78 °С по общей схеме: $H_2S_n + 2SO_3 + 2(C_2H_5)_2O = H_2S_{n+2}O_8 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

В отличие от свободных кислот вполне устойчивы изученные лучше других солей политионаты калия (с $n = 3-6$). Все они хорошо растворимы в воде (примерно 1 : 4 по массе), но нерастворимы в спирте. При последовательном переходе n по ряду 3—6 устойчивость политионатов в кислой среде возрастает, а в щелочной среде быстро уменьшается.

66) Основные процессы взаимодействия SO_2 и H_2S в водной среде могут быть описаны следующими схемами:

$$SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S \qquad SO_2 + H_2O + S = H_2S_2O_3$$
$$3SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6 \qquad 3SO_2 + H_2S + S = H_2S_5O_6$$

В качестве первоначально возникающего промежуточного продукта принимают образование тиосернистой кислоты, которая может быть получена по схеме $H_2S + SO_2 = H_2S_2O_2$ при —70 °С, но в обычных условиях разлагается на исходные газы. Обмен группами SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ по общей схеме $H_2S_nO_5 + H_2S_2O_3 \rightleftarrows H_2S_{n+1}O_6 + H_2SO_3$ может повести к образованию политионатов с различными значениями n. Следует отметить, что имеются и другие трактовки процесса образования политионовых кислот. По данному вопросу имеется монография *.

67) При получении растворов отдельных политионовых кислот исходят обычно из калийных солей, разлагая последние точно рассчитанным количеством какой-либо кислоты, образующей трудиорастворимую соль калия (например, $HClO_4$). Общим исходным сырьем для получения самих политионатов калия служит его тиосульфат — $K_2S_2O_3$. Реакции их образования протекают по уравнениям:

$$2K_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2K_2S_3O_6 + S \qquad 2K_2S_2O_3 + I_2 = K_2S_4O_6 + 2KI$$
$$2K_2S_2O_3 + SCl_2 = K_2S_5O_5 + 2KCl \qquad 2K_2S_2O_3 + S_2Cl_2 = K_2S_5O_6 + 2KCl$$

* Волынский Н. П. Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера. М., «Наука», 1971, 79 с.

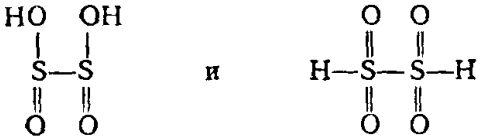
Для получения тетра- и пентатионата калия удобнее исходить непосредственно из смеси политионовых кислот, образующейся в результате взаимодействия SO_2 и H_2S. После отфильтровывания серы к жидкости добавляют CH_3COOK и подвергают ее кристаллизации. При этом сначала выделяется $K_2S_4O_5$ (призматические кристаллы), а затем $K_2S_5O_6$ (кристаллы в форме табличек). Очень чистые соли при хранении устойчивы, тогда как загрязненные примесями разлагаются.

68) Высшие политионовые кислоты (с $n > 6$) менее устойчивы и хуже изучены. Для некоторых из них (например, $H_2S_{18}O_6$) были выделены соли сложных по составу объемистых катионов. Длина зигзагообразных цепей серы в политионовых кислотах, так же как в сульфанах и галогенсульфанах, принципиально не ограничена. Однако по мере возрастания n устойчивость их уменьшается.

69) Несколько особняком от рассмотренных выше политионовых кислот стоит дитионовая кислота ($H_2S_2O_6$), также известная лишь в растворе. Среди продуктов взаимодействия SO_2 и H_2S она не содержится, получают же ее обычно исходя из марганцовой соли. Последняя образуется по уравнению $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$ при пропускании сернистого газа в воду, содержащую взвешенный гидрат двуокиси марганца. После обменного разложения с $Ba(OH)_2$ и отделения осадка ($BaSO_3$ и образующегося параллельно с основной реакцией $BaSO_4$) из раствора могут быть выделены бесцветные кристаллы $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$. Действуя на последнюю соль точно рассчитанным количеством H_2SO_4, легко получить раствор свободной дитионовой кислоты. При попытке сильного концентрирования происходит ее распад по уравнению: $H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$. По отношению к окислителям дитионовая кислота значительно устойчивее остальных членов ряда. Соли ее большей частью хорошо кристаллизуются и все растворимы в воде. Строение дитионовой кислоты отвечает формуле $HO—SO_2—SO_2—OH$ с расстоянием $d(SS) = 2{,}15$ Å.

70) При обработке сернистым газом водной суспензии цинка по схеме $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$ образуется цинковая соль не выделенной в свободном состоянии *дитионистой* (иначе — гидросернистой) кислоты ($H_2S_2O_4$). После осаждения цинка при помощи Na_2CO_3 и добавления к фильтрату NaCl выделяется бесцветный кристаллогидрат $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$. Так как водная соль неустойчива, ее обезвоживают нагреванием со спиртом. Сравнительно устойчивый безводный дитионит (иначе — гидросульфит) натрия хорошо растворим в воде (1 : 5 по массе). Раствор сильно поглощает кислород и применяется при крашении тканей в качестве сильного восстановителя (окисляется до сульфита или сульфата). Дитионит натрия может быть получен также взаимодействием амальгамы натрия с насыщенным спиртовым раствором SO_2 при температурах ниже 10 °С. Подобно $Na_2S_2O_4$, другие соли дитионистой кислоты и активных металлов бесцветны, хорошо кристаллизуются, легкорастворимы в воде (за исключением CaS_2O_4) и характеризуются сильными восстановительными свойствами. В растворах (и в виде кристаллогидратов) все они неустойчивы. Распад идет в основном по схеме: $2S_2O_4^{2-} = S_2O_3^{2-} + S_2O_5^{2-}$.

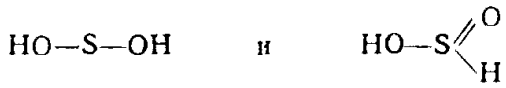
Свободная $H_2S_2O_4$ является кислотой средней силы ($K_1 = 5 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$) и крайне неустойчива — постепенно разлагается даже в разбавленных растворах и легко окисляется кислородом воздуха. По-видимому, как и в случае сернистой кислоты, возможно существование двух ее форм:



Ион $S_2O_4^{2-}$ слагается из двух групп SO_2^-, соединенных очень длинной — 2,39 Å — связью S—S.

71) Исходя из гидросульфита кобальта по реакции $CoS_2O_4 + 2NaHCO_3 = Na_2SO_3 + CoSO_2 + 2CO_2 + H_2O$ может быть получен в виде бурого кристаллогидрата сульфоксилат кобальта $CoSO_2 \cdot 3H_2O$ [вероятнее, $Co_2(SO_2)_2 \cdot 6H_2O$], являющийся солью

сульфоксиловой кислоты (H_2SO_2). Для последней возможны следующие структурные формулы:



Сама кислота образуется в качестве промежуточного продукта при гидролизе SCl_2 и крайне неустойчива (распадается в основном по схеме $2H_2SO_2 = H_2O + H_2S_2O_3$). Существование других ее солей, помимо приведенной выше кобальтовой, с достоверностью не установлено.

Вместе с тем были получены некоторые органические производные сульфоксиловой кислоты. Из них кристаллическое соединение с формальдегидом состава $NaHSO_2 \cdot HCHO \cdot 2H_2O$ (т. пл. 63 °С), известное под техническим названием «ронгалит», применяется в качестве сильного восстановителя (обычно — для снятия красителей с тканей). Вещество это хорошо растворимо в воде (1 : 2 по массе), устойчиво к действию щелочей и в нейтральной среде проявляет свои восстановительные свойства лишь около 100 °С. С точки зрения структуры ронгалит производится от второй из приведенных выше форм сульфоксиловой кислоты путем замещения гидроксильного водорода на натрий, а водорода, связанного с серой, на радикал CH_2OH.

72) Окисление растворов H_2SO_3 и ее солей кислородом воздуха сопровождается ультрафиолетовым излучением с длиной волны около 2200 Å. Данный процесс является, по-видимому, цепной реакцией, причем возникновение цепей связано с каталитическим влиянием примесей. В пользу этого говорит то обстоятельство, что скорость окисления тем меньше, чем тщательнее очищена взятая для растворения вода. Напротив, при прибавлении к раствору следов солей Fe, Cu и т. д. она сильно возрастает. С другой стороны, окисление сульфитов кислородом воздуха может быть сведено почти на нет добавкой к раствору незначительных количеств спирта, глицерина, $SnCl_2$ и т. п. Задерживающее влияние небольших добавок некоторых веществ на окисление других кислородом воздуха носит название «антиокислительного катализа». Явление это иногда практически используется в производстве органических препаратов.

73) Из отдельных процессов окисления сернистой кислоты заслуживает специального упоминания ее реакция с HIO_3, позволяющая наглядно наблюдать зависимость скорости химического взаимодействия от концентрации и температуры. Суммарно она может быть выражена уравнением $HIO_3 + 3H_2SO_3 = 3H_2SO_4 + HI$. На самом деле реакция идет этим прямым путем лишь в первый момент, а после появления в растворе HI параллельно протекают следующие процессы:

$$HIO_3 + 5HI = 3I_2 + 3H_2O \qquad \text{и} \qquad 3I_2 + 3H_2SO_3 + 3H_2O = 3H_2SO_4 + 6HI$$

Из них второй осуществляется быстрее первого. Поэтому иод может появиться в растворе лишь после полного окисления сернистой кислоты. Момент этот определяется по синему окрашиванию прибавляемого к смеси крахмала.

Рассматриваемая реакция интересна во многих отношениях. Прежде всего она дает пример протекающей в растворе цепной реакции: процесс по первому уравнению создает цепь, процессы по обоим следующим участвуют в ее развертывании. Затем она может служить примером аутокаталитической реакции (VII § 1 доп. 22), так как образующийся при ее протекании ион I' ускоряет весь процесс (что легко установить, добавив к исходной смеси немного KI). Наконец, на ней же удобно проследить действие так называемых отрицательных катализаторов — веществ, добавка которых в небольших количествах существенно уменьшает скорость реакций. Таким веществом является в данном случае $HgCl_2$, добавка которой к смеси заметно замедляет процесс.

74) Свободная серноватистая кислота может быть получена взаимодействием при —78 °С хлорсульфоновой кислоты с сероводородом по схеме: $HSO_3Cl + H_2S = HCl\uparrow + H_2S_2O_3$. Она представляет собой маслянистую жидкость, при охлаждении жидким воздухом застывающую в стеклообразную массу. Заметное разложение серноватистой кислоты (по схеме: $2H_2S_2O_3 = H_2S\uparrow + H_2S_3O_6$) идет даже при —78 °С. Значительно устойчивее ее диэфират — $H_2S_2O_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$, разлагающийся (на H_2S, SO_3 и эфир)

лишь выше —5 °С. Ион $S_2O_3^{2-}$ имеет структуру тетраэдра с одним атомом серы около центра и другим на периферии [d(SO) = 1,48, d(SS) = 1,97 Å]. Для силовых констант связей в нем даются значения κ(SO) = 7,0 и κ(SS) = 2,9.

Результаты определения второй константы диссоциации сероватистой кислоты ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$) говорят о том, что она даже несколько сильнее серной ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$). При подкислении раствора $Na_2S_2O_3$ распад по схеме $HS_2O_3' \longrightarrow HSO_3' + S$ наступает уже около pH = 4,5. Если раствор $Na_2S_2O_3$ вводить по каплям в кипящую концентрированную HCl, то происходит распад сероватистой кислоты по схеме: $H_2S_2O_3 + H_2O = H_2S + H_2SO_4$.

75) Интересен химизм получения гипосульфита путем взаимодействия серы со щелочью. Реакция эта в первой стадии протекает с одновременным окислением и восстановлением серы, т. е. аналогично соответствующим реакциям галоидов: $3S + 6NaOH = Na_2SO_3 + 2Na_2S + 3H_2O$. Находящаяся в избытке сера присоединяется затем к Na_2SO_3, образуя гипосульфит. Параллельно происходит и образование полисульфидов натрия, сообщающих раствору желтый цвет. Для их разрушения с образованием гипосульфита в раствор пропускают SO_2 до исчезновения желтой окраски жидкости.

76) Другой интересный способ получения гипосульфита основан на непосредственном взаимодействии SO_2 и H_2S в щелочной среде. Если смесь обоих газов пропускать при сильном размешивании в раствор NaOH до его нейтрализации, то образуется гипосульфит: $4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH = 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$.

При 48,5 °С гипосульфит плавится в своей кристаллизационной воде, а около 100 °С теряет воду. Дальнейшее нагревание соли выше 220 °С сопровождается ее распадом, который идет в основном по схемам: $4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$ и $Na_2S_5 = Na_2S + 4S$. Расплавленный гипосульфит очень склонен к переохлаждению. Иногда им пользуются как средой для определения молекулярных весов по понижению точки замерзания (криоскопическая константа 4,26 *град*). Из других тиосульфатов наиболее интересен малорастворимый (2 *г/л*) BaS_2O_3, обменным разложением которого с сульфатами различных металлов удобно пользоваться для получения их тиосульфатов.

77) Подобно свободному хлору, другие сильные окислители (HOCl, Br_2 и т. п.) окисляют гипосульфит до серной кислоты и ее солей. Иначе, а именно с образованием соли тетратионовой кислоты, протекает окисление гипосульфита сравнительно слабыми (или медленно действующими) окислителями, в частности иодом: $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$. Эта реакция имеет большое значение для аналитической химии, так как служит основой одного из важнейших методов объемного анализа — так называемой *иодометрии*. Следует отметить, что в щелочной среде окисление гипосульфита иодом может протекать и до сульфата.

78) Медицинское применение гипосульфита довольно разнообразно. Его принимают внутрь (или вводят внутривенно) при отравлениях тяжелыми металлами, мышьяком и цианидами, а также для дезинфекции кишечника. Наружное (или внутреннее) применение показано при тяжелых ожогах и воспалениях кожи. Для лечения чесотки кожу больного повторно натирают концентрированным раствором $Na_2S_2O_3$ и затем разбавленным раствором соляной кислоты.

79) Ближайшими аналогами $H_2S_2O_3$ являются *политиосерные* кислоты $H_2S_nO_3$ (где $n = 3$—7), которые могут быть получены в эфирной среде при —78 °С по общей схеме: $H_2S_n + SO_3 + (C_2H_5)_2O = H_2S_{n+1}O_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Они хорошо растворимы в эфире и обладают сильно выраженными кислотными свойствами, но лишь одноосновны (в отличие от $H_2S_2O_3$), что соответствует строению сульфаминосульфоновых кислот $H—S_{n-1}—SO_2OH$. И сами кислоты, и их соли разлагаются водой.

80) Хорошим катализатором при синтезе хлористого сульфурила (т. пл. —54, т. кип. 69 °С) является камфора. Молекула O_2SCl_2 полярна ($\mu = 1{,}80$), а ее пространственное строение отвечает неправильному тетраэдру с параметрами d(SO) = = 1,41 Å, $\angle OSO = 123°$, d(SCl) = 2,01 Å, $\angle ClSCl = 100°$. При нагревании выше 300 °С хлористый сульфурил распадается на SO_2 и Cl_2. Он является хорошим растворителем для SO_3 и большинства хлоридов многовалентных металлов. Взаимодействие

подобных растворов может служить удобным методом получения соответствующих безводных сульфатов. Известны также полисульфурилхлориды общей формулы $S_nO_{3n-1}Cl_2$ с $n = 2$ (т. пл. —37, т. кип. 152 °С), $n = 3$ (т. пл. —19 °С) и $n = 4$ (бесцветная жидкость).

81) Соответствующие оксохлоридам серы бромистые и иодистые производные неизвестны; напротив, фтористые хорошо изучены. Фтористый сульфурил (SO_2F_2) образуется при непосредственном взаимодействии SO_2 и F_2, однако для начала реакции ей должен быть дан толчок (например, путем введения в смесь газов накаленной платиновой проволоки). Удобнее получать его действием фтора при температурах выше 100 °С на безводный сульфат натрия (реакция идет по уравнению $Na_2SO_4 + 2F_2 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2$). Молекула O_2SF_2 полярна ($\mu = 1{,}11$) и имеет структуру тетраэдра с атомом серы около центра [$d(SO) = 1{,}41$ Å, $\angle OSO = 124°$, $d(SF) = 1{,}53$ Å, $\angle FSF = 96°$]. Фтористый сульфурил представляет собой бесцветный газ (т. пл. —136 °С, т. кип. —55 °С), химически довольно инертный. Так, он не взаимодействует ни с водой (даже при 140 °С), ни с расплавленным металлическим натрием. Однако растворами щелочей SO_2F_2 разлагается. Растворимость его в воде сравнительно невелика (1 : 10 по объему), в спирте — значительно больше. Термическое разложение SO_2F_2 начинается лишь выше 400 °С.

82) Известны также оксофториды: SOF_4 (т. пл. —100, т. кип. —49 °С), $(SF_5)_2O$ (т. пл. —115, т. кип. 31 °С), $S_2O_5F_2$ (т. пл. —48, т. кип. 51 °С) и другие полисульфурилфториды общего типа $SO_2F_2 \cdot nSO_3$ (вплоть до $n = 6$), SO_3F_2 (т. пл. —158, т. кип. —31 °С), SOF_6 (т. пл. — 86, т. кип. —35 °С). Два последних являются производными фторноватистой кислоты, водород которой замещен на радикал SO_2F или SF_5. Для SF_5OF даются следующие значения длин связей: $d(SF) = 1{,}53$, $d(SO) = 1{,}64$, $d(OF) = 1{,}43$ Å. Интересен летучий сульфат $(F_5S)_2SO_4$ (т. кип. 94 °С). Получены были и смешанные оксогалогениды: SO_2FCl (т. пл. —125, т. кип. 7 °С), S_2O_5FCl (т. пл. —65, т. кип. 100 °С), SO_2FBr (т. пл. —86, т. кип. 40 °С).

83) Молекула OSF_4 по строению подобна SF_4 (рис. VIII-14), причем место свободной электронной пары занимает атом кислорода [$d(SO) = 1{,}42$, $d(SF) = 1{,}55$ (2) и 1,58 (2) Å, $\angle FSF = 123°$ и 181°]. Контакт OSF_4 с избытком CsF при 100 °С в течение часа приводит к образованию $CsOSF_5$. Характеристики этой интересной соли пока неизвестны. Под действием F_2 она легко переходит в CsF и $FOSF_5$. При 210 °С этот оксофторид разлагается на SF_6 и кислород.

84) *Хлорсульфоновая* кислота (т. пл. —80 °С) малоустойчива и получить ее в чистом состоянии весьма трудно. Технический продукт обычно имеет темную окраску. Для иона SO_3Cl^- даются следующие значения силовых констант: $\kappa(SO) = 8{,}0$ и $\kappa(SCl) = 2{,}8$.

Соли хлорсульфоновой кислоты могут быть получены действием SO_3 на растворы или взвеси хлоридов металлов в жидкой SO_2. Такая обработка взвесей NaCl и KCl дает бесцветные кристаллы $NaCl \cdot 3SO_3$ и $KCl \cdot 2SO_3$, которые после нагревания до 170 °С имеют состав $MCl \cdot SO_3$, т. е. представляют собой хлорсульфонаты MSO_3Cl. При добавлении жидкого SO_3 к раствору $AlCl_3$ в SO_2 выпадают белые кристаллы $AlCl_3 \cdot 3SO_3$, вероятно, представляющие собой хлорсульфонат алюминия — $Al(SO_3Cl)_3$.

85) Аналогичная хлорсульфоновой, *фторсульфоновая* кислота представляет собой подвижную бесцветную жидкость (т. пл. —87, т. кип. 163 °С), дымящую на воздухе. Она легко образуется при взаимодействии SO_3 и HF (в газовой фазе $HF + SO_3 = HSO_3F + 23$ *ккал*), а водой медленно гидролизуется по схеме: $SO_2(OH)F + H_2O \rightleftarrows HF + H_2SO_4$. Ввиду обратимости этой реакции (для ее константы равновесия дается значение 0,12) значительные количества HSO_3F содержатся в смеси концентрированных HF и H_2SO_4. При полном отсутствии влаги фторсульфоновая кислота не действует на стекло и большинство металлов, но энергично реагирует со многими органическими веществами. Она растворяет AgF и фториды некоторых других элементов.

Кислотный характер выражен у фторсульфоновой кислоты сильнее, чем у серной. Для нее известны соли многих металлов, которые, как правило, легкорастворимы в воде (но растворимость $CsSO_3F$ при 0 °С равна лишь 0,1 *моль/л*). Получают их обычно

прямым присоединением SO_3 к соответствующим фторидам (при нагревании). Из них производные наиболее активных одновалентных металлов плавятся без разложения (например, KSO_3F при 311 °С), тогда как фторсульфонат бария около 500 °С распадается по уравнению: $Ba(SO_3F)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2$. Реакция эта может служить удобным методом получения фтористого сульфурила. Для иона SO_3F^- даются следующие значения длин связей и силовых констант: $d(SO) = 1{,}43$, $d(SF) = 1{,}58$ Å, $\kappa(SO) = 8{,}0$ и $\kappa(SF) = 4{,}7$.

Из других фторсульфонатов следует прежде всего отметить $FXeOSO_2F$, в кристалле которого $d(FXe) = 1{,}94$, $d(XeO) = 2{,}16$, $d(OS) = 1{,}51$, $d(SO) = 1{,}42$, $d(SF) = 1{,}53$ Å, $\angle FXeO = 178°$, $\angle XeOS = 123°$. Интересны производные положительных галоидов, образующиеся при взаимодействии молекул $Г_2$ с $S_2O_6F_2$ (см. доп. 119). Были получены черные ISO_3F (т. пл. 52 °С) и I_3SO_3F (т. пл. 92 °С с разл.), жидкий при обычных условиях красновато-черный $BrSO_3F$ (т. кип. 120 °С), светло-желтый $ClSO_3F$ (т. пл. —84, т. кип. 45 °С), оранжевый $Br(SO_3F)_3$ (т. пл. 59 °С), желтые $I(SO_3F)_3$ (т. пл. 32 °С), IO_2SO_3F, $IF_3(SO_3F)_2$, бесцветные $KI(SO_3F)_4$ и $KBr(SO_3F)_4$. К производным иода примыкают желтый нелетучий ReO_3SO_3F (т. пл. —33 °С). Интересны также имеющие ковалентный характер производные серы — $SF_4(OSO_2F)_2$ и $SF_4(OSF_5)_2$. Сообщалось и о получении светло-желтого $S_4(SO_3F)_2$. Все эти вещества гигроскопичны и тотчас разлагаются водой.

Фторсульфоновая кислота используется главным образом при органических синтезах. Взаимодействие ее с перхлоратом калия при нагревании (по уравнению $KClO_4 + HSO_3F = KHSO_4 + FClO_3$) может служить методом получения фторхлортриоксида (VII § 2 доп. 68).

86) Другой аналог HSO_3Cl — б р о м с у л ь ф о и о в а я кислота (HSO_3Br) была получена насыщением раствора SO_3 в жидкой SO_2 сухим HBr при —35 °С. Она представляет собой бледно-желтое вещество, плавящееся около —7 °С с разложением (на H_2SO_4, SO_2 и Br_2).

87) При сжигании серы на воздухе, наряду с SO_2, образуется и SO_3, но в него переходит менее 4% от взятой серы. Помимо приведенной в основном тексте реакции, трехокись серы может быть получена термическим разложением $Na_2S_2O_7$ или безводного $Fe_2(SO_4)_3$. Очень чистая SO_3 образуется при взаимодействии SO_2 с озоном.

88) Молекула SO_3 неполярна и имеет структуру плоского треугольника с атомом серы в центре [$d(SO) = 1{,}41$ Å]. Для энергии и силовой константы связи S=O даются значения 113 *ккал/моль* и $\kappa = 10{,}8$.

Пар серного ангидрида (и раствор его в SO_2) состоит преимущественно из молекул SO_3, тогда как в жидкости преобладает смещенное вправо равновесие $3SO_3 \rightleftarrows (SO_3)_3$. Молекулы тримера представляют собой кольца (рис. VIII-16), образованные попеременно расположенными атомами S и O [со средними расстояниями

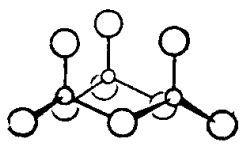


Рис. VIII-16. Схема структуры $(SO_3)_3$.

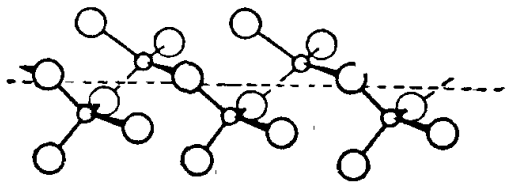


Рис. VIII-17. Схемы цепи $(SO_3)_n$.

$d(S—O) = 1{,}61$ и $d(S=O) = 1{,}35$ Å]. *Из этих кольцевых молекул главным образом и* состоит стекловидная α-форма серного ангидрида (т. пл. 17 °С). Основой структуры остальных его форм в твердом состоянии являются зигзагообразные цепи с более или менее значительным числом звеньев —$S(O_2)$—$OS(O_2)$—O— (рис. VIII-17), по-видимому, изолированные друг от друга у β-формы (т. пл. 32 °С) и спаявшиеся в плоские сетки у γ-формы (т. пл. 62 °С под давл.) или в объемные структуры у δ-формы (т. пл. 95 °С под давл.). Все модификации серного ангидрида обладают высоким давлением пара и легко возгоняются. Следует отметить, что получить различные формы твердого серного ангидрида в чистом виде весьма трудно и обычно приходится иметь дело с

их смесями. Подобными смесями являются и продажные его препараты (белые кристаллы).

Для хранения и транспортировки больших количеств наиболее удобна жидкая форма серного ангидрида (т. кип. 43 °С), которая сама по себе может быть устойчивой лишь при полном исключении даже ничтожных следов влаги. Стабилизация ее достигается введением специальных добавок ($SOCl_2$, B_2O_3 и др.).

89) При действии измельченной серы на тщательно защищенный даже от следов воды жидкий SO_3 осаждаются зеленовато-синие кристаллы *двутрехокиси* серы (S_2O_3). Окисел этот весьма неустойчив и сам по себе, а водой тотчас разлагается с выделением серы. Его самопроизвольный распад при обычных температурах идет в основном по схеме: $2S_2O_3 = 3SO_2 + S$. Строение его отвечает, вероятно, формуле $OS = SO_2$.

90) Моногидрат может быть получен кристаллизацией концентрированной серной кислоты при —10 °С. Образующие его кристалл молекулы $(HO)_2SO_2$ соединены друг с другом довольно сильными (6 *ккал/моль*) водородными связями, как это схематически показано на рис. VIII-18. Сама молекула $(HO)_2SO_2$ имеет структуру искаженного тетраэдра с атомом серы около центра и характеризуется следующими параметрами: $d(S—OH) = 1{,}54$ Å, $\angle HO—S—OH = 104°$, $d(S=O) = 1{,}43$ Å, $\angle OSO = 119°$.

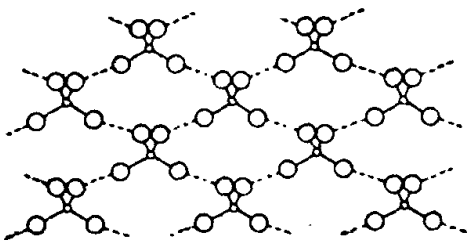


Рис. VIII-18. Схема водородных связей в кристалле H_2SO_4.

В ионе $HOSO_3^-$ $d(S—OH) = 1{,}61$ и $d(SO) = 1{,}45$ Å, а при переходе к иону SO_4^{2-} тетраэдр приобретает правильную форму и параметры выравниваются [$d(SO) = 1{,}48$ Å].

91) Температура плавления моногидрата равна 10,37 °С при теплоте плавления 2,5 *ккал/моль*. В обычных условиях он представляет собой очень вязкую жидкость с весьма высоким значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 100$ при 25 °С). Незначительная собственная электролитическая диссоциация моногидрата протекает параллельно по двум направлениям: $[H_3SO_4^+][HSO_4^-] = 2 \cdot 10^{-4}$ и $[H_3O^+][HS_2O_7^-] = 4 \cdot 10^{-5}$. Его молекулярно-ионный состав может быть приближенно охарактеризован следующими данными (в %):

H_2SO_4	HSO_4^-	$H_3SO_4^+$	H_3O^+	$HS_2O_7^-$	$H_2S_2O_7$
99,5	0,18	0,14	0,09	0,05	0,04

При добавлении даже малых количеств воды преобладающей становится диссоциация по схеме: $H_2O + H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSO_4^-$.

92) Моногидрат является ионизирующим растворителем, имеющим кислотный характер. В нем хорошо растворяются сульфаты многих металлов (переходя при этом в бисульфаты), тогда как соли других кислот растворяются, как правило, лишь при возможности их сольволиза (с переводом в бисульфаты). Азотная кислота ведет себя в моногидрате как слабое основание $(HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-)$, хлорная — как очень слабая кислота $[H_2SO_4 + HClO_4 \rightleftarrows H_3SO_4^+ + ClO_4^-]$. Фторсульфоновая и хлорсульфоновая оказываются кислотами несколько более сильными ($HSO_3F > HSO_3Cl > HClO_4$). Моногидрат хорошо растворяет многие органические вещества, имеющие в своем составе атомы с неподеленными электронными парами (способными к присоединению протона). Некоторые из них могут быть затем выделены обратно в неизменном состоянии путем простого разбавления раствора водой. Моногидрат обладает высоким значением криоскопической константы (6,12°) и им иногда пользуются как средой для определения молекулярных весов.

93) Действуя в качестве окислителя, серная кислота обычно восстанавливается до SO_2. Однако наиболее сильными восстановителями она может быть восстановлена до S и даже H_2S. С сероводородом концентрированная серная кислота реагирует по уравнению: $H_2SO_4 + H_2S = 2H_2O + SO_2 + S$. Следует отметить, что она частично

восстанавливается также газообразным водородом и поэтому не может применяться для его осушки (IV § 1 доп. 6).

94) Выделение тепла при растворении моногидрата в воде составляет (в зависимости от конечной концентрации раствора) до 20 *ккал/моль* H_2SO_4. Напротив, смешиванием 66%-ной серной кислоты (предварительно охлажденной до 0 °С) со снегом (1 : 1 по массе) может быть достигнуто понижение температуры системы до —37 °С.

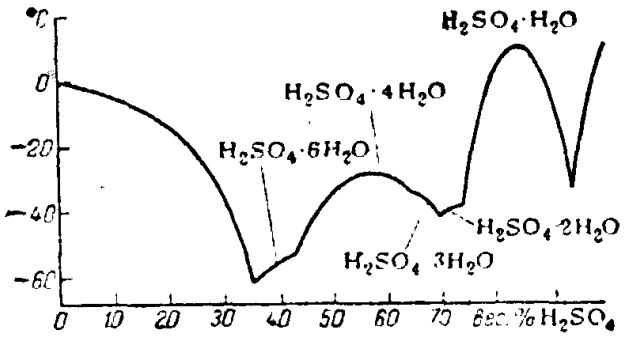


Рис. VIII-19. Температуры плавления в системе $H_2O - H_2SO_4$.

95) Для серной кислоты известно несколько кристаллогидратов, состав которых показан на рис. VIII-19. Из них наиболее бедный водой представляет собой соль оксония: $H_3O^+HSO_4^-$. Так как рассматриваемая система очень склонна к переохлаждению, фактически наблюдаемые в ней температуры замерзания лежат гораздо ниже температур плавления.

96) Изменение плотности водных растворов H_2SO_4 с ее концентрацией (вес.%) дано ниже:

	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	97	100
15 °С	1,033	1,068	1,142	1,222	1,307	1,399	1,502	1,615	1,732	1,820	1,839	1,841	1,836
25 °С	1,030	1,064	1,137	1,215	1,299	1,391	1,494	1,606	1,722	1,809	1,829	1,831	1,827

Как видно из этих данных, определение по плотности концентрации серной кислоты выше 90 вес.% становится весьма неточным.

97) Давление водяного пара над растворами H_2SO_4 различной концентрации при разных температурах показано на рис. VIII-20. В качестве осушителя серная кислота

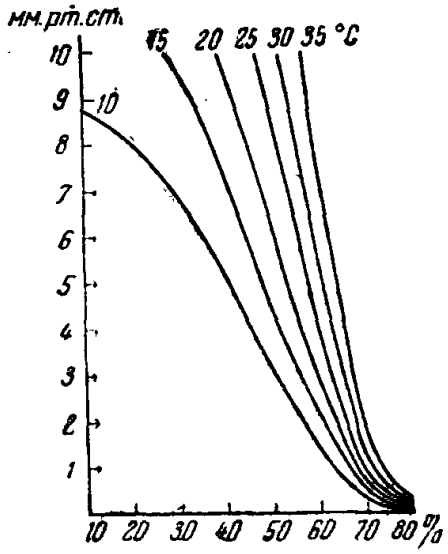


Рис. VIII-20. Давление водяного пара над растворами H_2SO_4.

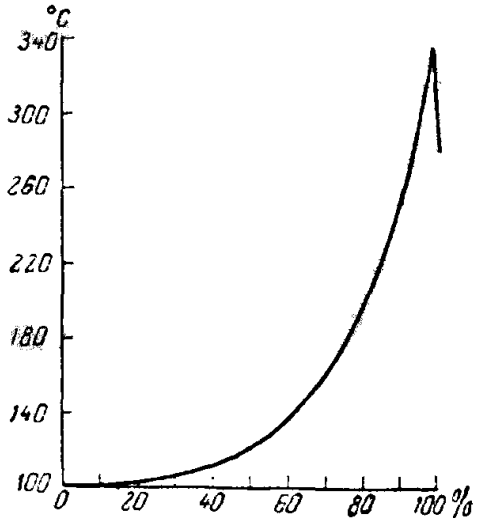


Рис. VIII-21. Температуры кипения растворов H_2SO_4.

может действовать лишь до тех пор, пока давление водяного пара над ее раствором меньше, чем его парциальное давление в осушаемом газе.

98) При кипячении разбавленного раствора серной кислоты из него отгоняется вода, причем температура кипения повышается вплоть до 337 °С, когда начинает перегоняться 98,3% H_2SO_4 (рис. VIII-21). Напротив, из более концентрированных растворов улетучивается избыток серного ангидрида. Пар кипящей при 337 °С серной кислоты частично диссоциирован на H_2O и SO_3, которые вновь соединяются при охлаждении. Высокая температура кипения серной кислоты позволяет пользоваться ею для выделения при нагревании легколетучих кислот из их солей (например, HCl из NaCl).

99) Как кислота, H_2SO_4 в водных растворах близка по силе к хлорноватой в отношении первой стадии ионизации $(H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4')$, но вторая стадия $(HSO_4' \rightleftarrows H^+ + SO_4'')$ выражена гораздо слабее и характеризуется значением $K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$. Для зависимости этой константы от температуры имеются следующие данные:

Температура, °С	5	15	25	35	100
K_2	0,023	0,016	0,011	0,008	0,0008

В связи со сравнительно малым значением K_2, растворы, содержащие смеси ионов HSO_4' и SO_4'', т. е. бисульфатов с сульфатами, обладают буферными свойствами (V § 5 доп. 40). Общая характеристика такого сульфатного буфера дана на рис. VIII-22. Нормальный раствор серной кислоты имеет pH = 0,3, децинормальный pH = 1,2 и сантинормальный pH = = 2,1.

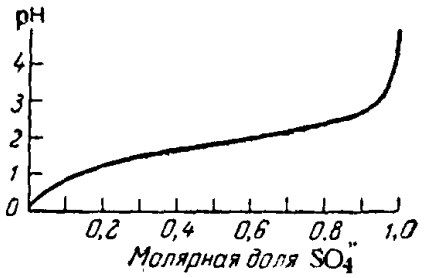


Рис. VIII-22. Характеристика сульфатного буфера.

100) Определения протонной активности (a_H) в очень концентрированных растворах серной кислоты приводят к поразительным результатам. Так, для моногидрата она оказывается в 10^{10} раз большей, чем для молярного раствора. Это наводит на мысль о возможности существования в жидкостях при определенных условиях измеримых концентраций несольватированных протонов (H^+).

101) На разложении некоторых сернокислых солей при нагревании был основан способ получения серной кислоты, применявшийся алхимиками и затем вплоть до середины XVIII века (рис. VIII-23). Исходным материалом служили природные минералы, содержащие сернокислые соли железа. Последние образовывались за счет медленно протекавшего во влажном воздухе окисления сульфидов, например, по схеме: $4FeS + 9O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$.

При накаливании эта соль разлагалась с образованием окиси железа, серной кислоты и серного ангидрида: $2Fe(OH)SO_4 = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$. Разбавляя продукт перегонки водой, получали серную кислоту желаемой крепости.

Рис. VIII-23. Получение серной кислоты в XVI веке.

102) Для сжигания пирита («серного колчедана») на сернокислотных заводах пользуются специальными механизированными печами. Такая печь представляет собой цилиндр, разделенный по высоте на несколько сообщающихся друг с другом отделений, в каждом из которых горящий FeS_2 медленно перемешивается чугунными гребками, насаженными на общий вал. Своды отделений и гребки устроены так, что загружаемый сверху FeS_2 последовательно проходит все отделения, после чего остатки от сгорания («колчеданные огарки») выбрасываются из печи. Воздух поступает в печь снизу и проходит вверх также через все отделения. Горение пирита идет по уравнению: $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 790$ *ккал*. Температура в печи достигает 800 °С.

103) Обычный исходный газ сернокислотного производства содержит около 9% SO_2, 10% O_2 и 80% N_2. При пользовании для обжига пирита воздухом, обогащенным кислородом, концентрация SO_2 возрастает. Введение более богатых двуокисью серы газов в сернокислотное производство позволяет резко повысить выход серной кислоты.

104) Широко применяется для сжигания пирита (равно как и для проведения многих других технически важных процессов) метод «кипящего слоя». Работа по этому методу осуществляется путем продувания подаваемой снизу сильной струи

воздуха сквозь массу достаточно измельченного твердого вещества (или смеси веществ). Благодаря громадной общей реакционной поверхности поддерживаемых во взвешенном состоянии твердых частиц реакции протекают быстро и полностью. Печь для обжига пирита показана на рис. VIII-24. Температура в кипящем слое поддерживается на уровне 900 °С; отходящий газ содержит до 14% SO_2.

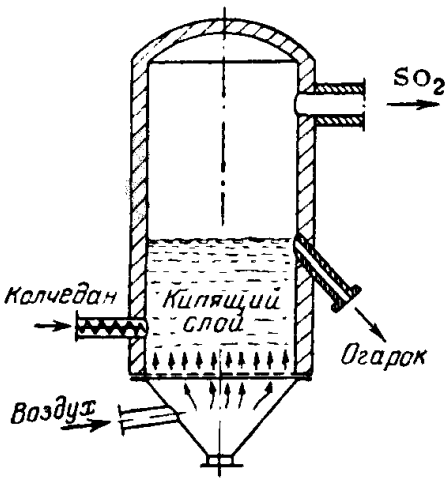


Рис. VIII-24. Схема печи для обжига пирита в кипящем слое.

105 В качестве исходного сырья для производства серной кислоты может быть использован природный сульфат кальция. При сильном нагревании его в смеси с коксом протекает эндотермическая реакция: $CaSO_4 + C + 94\ ккал = CO + SO_2 + CaO$. Процесс проводят в цилиндрических вращающихся печах, прогреваемых сжиганием угольной пыли. Температура в печи достигает 1500 °С, отходящий газ содержит около 8% SO_2. Если в состав исходной шихты дополнительно вводить нужные количества глины и песка, то одновременно с каждой тонной вырабатываемой серной кислоты можно получать более тонны цемента.

106) Общий ежегодный вынос SO_2 с отходящими газами металлургических заводов исчисляется многими миллионами тонн (из которых половина падает на серу). Газы эти содержат обычно не более 5% SO_2. Для извлечения из них двуокиси серы предварительно охлажденные и обеспыленные газы пропускают сквозь раствор смеси сульфита с бисульфитом, содержащий соли алюминия. Такой раствор хорошо поглощает двуокись серы на холоду и вновь выделяет ее при нагревании. Роль солей алюминия сводится к повышению кислотности среды при нагревании за счет резкого увеличения их гидролиза.

В основе другого метода улавливания двуокиси серы из отходящих газов (в том числе дымовых) лежит реакция $(NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NH_4HSO_3$, равновесие которой смещается вправо на холоду и затем влево при нагревании под вакуумом. Следует отметить очень значительное поступление двуокиси серы в атмосферу при сжигании содержащих серу топлив. Так, годовой выброс SO_2 с дымовыми газами составил в Нью-Йорке около 1,5 млн. *т* (1954 г.).

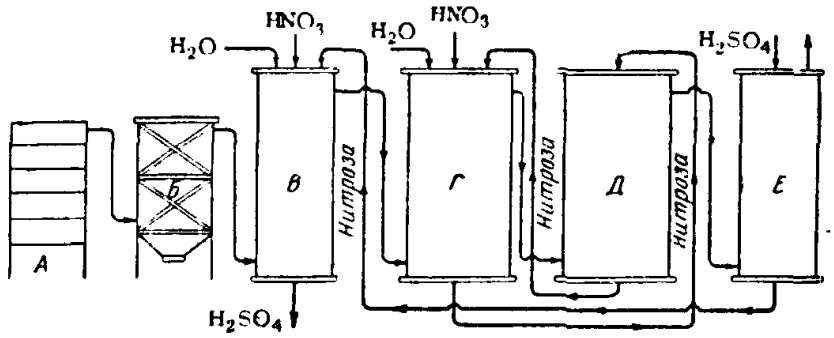


Рис. VIII-25. Схема башенного метода получения серной кислоты.

107 Принципиальная схема *башенного* способа получения H_2SO_4 показана на рис. VIII-25. Башни выкладываются из кислотоупорных керамических плит с наружным кожухом из листовой стали. Внутри они неплотно заполнены насадкой из кислотоупорной керамики. Поступающий из печи для сжигания пирита (*А*) газ освобождается от пыли в электрофильтре (*Б*) и затем подается в продукционные башни (*В* и *Г*), где встречается со стекающей сверху «нитрозой», т. е. раствором окислов азота в крепкой серной кислоте. Раствор этот характеризуется следующими равновесиями:

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2SO_2(OH)ONO + H_2O$$

Таким образом, нитроза содержит окислы азота и химически связанные (в виде $SO_2(OH)ONO$ — т. н. нитрозилсерной кислоты), и просто растворенные. Следует отметить, что окисление SO_2 осуществляется только последними. При нагревании приведенные равновесия смещаются влево, при охлаждении — вправо.

В продукционных башнях, куда поступает горячий газ (а также подается вода), нитрозилсерная кислота полностью разлагается и происходит окисление практически всего вводимого сернистого газа. Готовая продукция отбирается из первой башни (*В*).

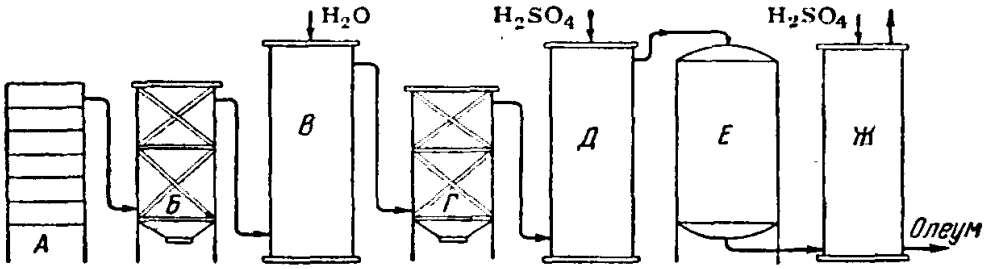


Рис. VIII-26. Схема контактного метода получения серной кислоты.

В поглотительных башнях (*Д* и *Е*) происходит улавливание окислов азота с образованием нитрозы, вновь подаваемой затем в продукционные башни. Выхлопные газы (свободный азот и др.) удаляются через верхнюю часть последней поглотительной башни (*Е*). Движение газов в системе поддерживается при помощи мощного вентилятора. Для компенсации некоторой потери окислов азота в продукционные башни вводится азотная кислота.

108) Принципиальная схема получения серной кислоты *контактным* способом показана на рис. VIII-26. Образующиеся в печи (*А*) газы последовательно проходят сквозь сухой электрофильтр (*Б*), увлажнительную башню (*В*), влажный электрофильтр (*Г*), осушительную башню (*Д*), содержащий катализатор окислительного процесса контактный аппарат (*Е*) и поглотительную башню (*Ж*). Из нижней части последней отбирается полученный олеум, а из верхней удаляются выхлопные газы (азот и др.). Большинство контактных заводов работает в настоящее время не с платиновыми, а со значительно более дешевыми ванадиевыми катализаторами (V_2O_5, Ag_3VO_4 и др.), активность которых при реакции образования SO_3 также весьма велика (рис. VIII-27). Чаще всего применяют V_2O_5 с различными добавками (SiO_2, KOH и др.).

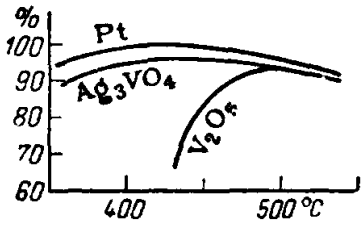


Рис. VIII-27. Выход SO_3 на катализаторах контактного метода.

109) В продажу олеум обычно поступает с содержанием не более 25% растворенного SO_3, т. е. значительно меньшим, чем то отвечает пиросерной кислоте (45 вес.%). Кристаллы последней плавятся при 35 °C и очень гигроскопичны. Накаливание пиросульфатов ведет к отщеплению ими SO_3, например, по схеме: $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$. Были получены также соли (K, Na, NH_4) фторопиросерной кислоты — HS_2O_7F.

110) При взаимодействии SO_3 с $HClO_4$ образуется, по-видимому, чрезвычайно взрывчатое соединение. Ему приписывается формула $[ClO_3^+][HS_2O_7^-]$. Если это действительно так, то пиросерная кислота оказывается даже сильнее хлорной.

111) Действием SO_3 на $Na_2S_2O_7$ может быть получен $Na_2S_3O_{10}$. Соответствующей этой соли «трисерной» кислоте $H_2S_3O_{10}$ отвечает структурная формула $HO—SO_2—O—SO_2—O—SO_2—OH$. При обычных температурах $Na_2S_3O_{10}$ устойчивее пиросульфата и переходит в него с отщеплением SO_3 лишь выше 150 °C. У солей Ca, Sr и Ba такой переход происходит около 75 °C. Интересным производным $H_2S_3O_{10}$ является красный взрывчатый $(ClO_2)_2S_3O_{10}$ (т. пл. 75 °C), который может быть получен взаимодействием $KClO_3$ с избытком SO_3. По-видимому, способны существовать также производные кислот $H_2S_4O_{13}$ и $H_2S_5O_{16}$. В самом олеуме предполагаются равновесия по общей схеме: $H_2SO_4 + nSO_3 \rightleftarrows H_2S_{n+1}O_{3n+4}$ (где $n = 1, 2$ или 3).

112) При взаимодействии иода с олеумом образуются синие растворы. Результаты изучения их свойств говорят о наличии окислительно-восстановительного равновесия по схеме: $I_2 + H_2S_2O_7 + 3SO_3 \rightleftarrows 2I^+ + 2HS_2O_7^- + SO_2$ или $2I_2 + H_2S_2O_7 + 3SO_3 \rightleftarrows \rightleftarrows 2I_2^+ + 2HS_2O_7^- + SO_2$. Вероятно, не исключена и возможность равновесия по схеме: $I_2 + SO_3 \rightleftarrows I_2SO_3 \rightleftarrows I^+ + SO_3I^-$. Интересно, что цвет рассматриваемых растворов иода такой же, как и у его аддукта с крахмалом (VII § 3 доп. 11).

113) Хотя окислительные свойства *надсерной* кислоты (т. пл. 65 °С с разложением) выражены очень сильно, однако со многими восстановителями она при обычных температурах реагирует в растворах настолько *медленно*, что окисление практически не происходит. Характерным для $H_2S_2O_8$ катализатором, резко ускоряющим подобные процессы, является ион $Ag^{\cdot\cdot}$. В его присутствии надсерная кислота способна окислять $Mn^{\cdot\cdot}$ до $HMnO_4$. Интересно, что тиосульфат окисляется ею только до тетратионата (а не до сульфата).

114) При взаимодействии $H_2S_2O_8$ с концентрированной перекисью водорода по уравнению $H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2H_2SO_5$ образуется *мононадсерная* кислота, по строению отвечающая серной кислоте, в которой один гидроксил замещен на группу ООН. В свободном состоянии эта кислота представляет собой бесцветные и весьма гигроскопичные кристаллы (т. пл. 47 °С с разложением). Мононадсерная кислота является еще более сильным *окислителем*, чем надсерная, и взаимодействие ее со многими органическими веществами (например, бензолом) сопровождается взрывом. Она устойчивее $H_2S_2O_8$ в кислых средах и менее устойчива в нейтральных и щелочных. Особенно это относится к pH = 9, когда раствор содержит равные концентрации ионов HSO_5' и SO_5''. Соли H_2SO_5 малоустойчивы. В них кислота обычно фигурирует как одноосновная. Обусловлено это затруднениостью ионизации водорода группы —ООН ($K_2 = 5 \cdot 10^{-10}$).

115) Как следует из изложенного выше, обе надкислоты серы являются производными перекиси водорода. Сама H_2O_2 может быть из них легко получена, чем и пользуются в технике. Для этого подвергают электролизу крепкую H_2SO_4, причем образующаяся вначале надсерная кислота быстро разлагается по реакции: $H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$. Вслед за тем медленно разлагается и мононадсерная кислота: $H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$. Образовавшуюся H_2O_2 отгоняют из реакционной смеси под уменьшенным давлением. Последняя из приведенных реакций заметно обратима, поэтому при смешивании крепких растворов H_2O_2 с концентрированной H_2SO_4 вновь образуется мононадсерная кислота.

116) В отличие от перекиси водорода (IV § 5 доп. 12) обе надкислоты серы не реагируют с подкисленным раствором $KMnO_4$ и при pH = 7,5—8,0 окисляют KI до свободного иода. Их взаимодействие с H_2O_2 сопровождается выделением кислорода. Мононадсерная кислота хорошо растворима в эфире, надсерная — плохо. Растворимость $K_2S_2O_8$ в воде составляет при обычных условиях около 45 *г/л*, а $(NH_4)_2S_2O_8$ — более 750 *г/л*. Легкорастворим в воде также BaS_2O_8. При нагревании персульфаты с отщеплением кислорода переходят в пиросульфаты.

117) Длительным выдерживанием $K_2S_2O_8$ над 65%-ным олеумом может быть получен «надтетрасульфат» калия — $K_2S_4O_{14}$. Эта бесцветная соль, сочетающая в себе особенности строения пиросульфата (связи S—O—S) и персульфата (связь S—O—O—S), энергично реагирует с водой, окисляет KI и обесцвечивает $KMnO_4$. Потеря активного кислорода наступает при 130 °С, а около 250 °С начинается отщепление SO_3.

118) Кроме надкислот, были описаны перекиси серы. При действии тлеющего электрического разряда на сильно охлаждаемую смесь SO_2 с большим избытком кислорода образуется белое кристаллическое вещество, отвечающее формуле SO_4 (молекулярный вес определен по понижению точки замерзания H_2SO_4). При 3 °С оно плавится и с частичным отщеплением кислорода переходит в маслянистую жидкость состава S_2O_7, затвердевающую при 0 °С. Водой SO_4 разлагается с отщеплением кислорода лишь медленно, причем ни мононадсерная кислота, ни перекись водорода не

образуются. Окислительные свойства SO_4 (например, двухвалентный марганец переводится ею в семивалентный), судя по характеру протекания реакции, присущи не самой перекиси серы, а выделяющемуся при ее распаде атомарному кислороду. В растворе SO_4 может быть, по-видимому, получена также действием фтора на концентрированную серную кислоту по реакции: $F_2 + H_2SO_4 = 2HF + SO_4$. Следует отметить, что в индивидуальной природе перекисей серы и их точном соответствии приведенному выше составу нет уверенности.

119) Известны *пероксофториды* серы: $S_2O_6F_2$ (т. пл. —55, т. кип. 67 °С) и $S_2O_2F_{10}$ (т. пл. —95, т. кип. 49 °С), представляющие собой производные H_2O_2, в которой водороды замещены на радикалы $—SO_2F$ или $—SF_5$. Первое из этих соединений довольно легко (с энергией активации 25 *ккал/моль*) диссоциирует по схеме: $S_2O_6F_2 + 22$ *ккал* $\rightleftarrows 2SO_3F$. Ядерные расстояния в молекуле второго соединения составляют $d(SF) = 1{,}56$, $d(OO) = 1{,}47$ и $d(SO) = 1{,}66$ Å. Вещество это во многом похоже по свойствам на S_2F_{10}. Его термическая диссоциация начинается лишь около 200 °С. Описано также перекисное производное состава $S_2O_5F_4$ (т. пл. —95, т. кип. 35 °С), для которого вероятно наличие в молекуле пятичленного цикла. При облучении светом с длиной волны 365 *ммк* смеси SO_3 и F_2O образуется желтовато-зеленый FSO_2OOF (т. кип. 0 °С), устойчивый до 50 °С.

§ 2. Круговорот серы в природе. Из всех многообразных типов неорганических соединений серы, которые можно получить в лаборатории, лишь немногие способны к сколько-нибудь продолжительному существованию в природных условиях. Наряду с громадными количествами сульфатов и сульфидов только в сравнительно редких случаях встречаются залежи самородной серы и лишь как случайные и временные образования — сероводород и сернистый газ. Таким образом, неорганическая химия серы в земной коре и на ее поверхности имеет в настоящее время дело почти исключительно с тремя типами соединений: H_2SO_4, H_2S (включая их соли) и отчасти свободной S.

Еще проще было, по-видимому, химическое состояние серы в эпоху формирования земной коры. Так как атмосфера тех времен свободного кислорода не содержала, выделявшийся из недр Земли сероводород не окислялся. Частично он образовывал соли с некоторыми металлами (Fe и др.) поверхностных пород земной коры, большей же частью находился в свободном состоянии.

Положение изменилось лишь после появления в атмосфере свободного кислорода. Как известно из предыдущего, сероводород легко окисляется с выделением серы. Процесс этот идет и непосредственно на воздухе, но еще быстрее под воздействием особого вида бактерий (серобактерий), получающих необходимую им для жизни энергию за счет экзотермической реакции

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + 127 \text{ ккал}$$

Выделяющаяся сера откладывается в телах серобактерий, причем содержание ее может доходить до 95% их общей массы. Способствуя уничтожению вредного и для животных, и для растений сероводорода, эти бактерии играют важную положительную роль в жизни живой природы.

Действие кислорода воздуха представляет собой основной природный процесс, ведущий к окислению сероводорода. Реакция иного типа протекает только в вулканических газах, где иногда выделяющийся H_2S взаимодействует с одновременно выделяющимся SO_2 по схеме: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$.

Дальнейшая судьба получающейся свободной серы зависит от отсутствия или наличия кислорода. Если сероводород выделяется на данном участке земной поверхности длительно и в значительных концентрациях, то постепенно накапливающаяся сера предохраняется его присутствием от дальнейшего окисления, и в результате образуются более или менее мощные ее залежи.

Напротив, избытком кислорода воздуха сера постепенно переводится в серную кислоту:

$$2S + 3O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + 251 \text{ ккал}$$

По этой же экзотермической реакции окисляется и сера, накопившаяся в организмах серобактерий, если последние попадают в среду, лишенную сероводорода.

При окислении серы первоначально должна была бы образовываться сернистая кислота. Между тем в природных условиях всегда получается серная. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что из двух последовательных реакций

$$2S + 2O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_3 + 157\ ккал \quad и \quad 2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4 + 94\ ккал$$

вторая протекает быстрее первой. Поэтому промежуточный продукт (H_2SO_3) и не накапливается.

Свободная H_2SO_4 встречается в природе крайне редко. Обычно тотчас же после своего образования она вступает в химическое взаимодействие с содержащимися в почве или воде солями более слабых кислот (главным образом углекислыми) и разлагает их по реакции, например:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Бо́льшая часть образующихся при этом сульфатов уносится водами рек, накапливается в морях и при их усыхании создает пласты различных сернокислых минералов (главным образом гипса — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

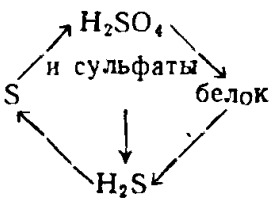
В противовес рассматривавшимся до сих пор окислительным процессам осуществляются и природные восстановительные. Из-за геологических смещений земной коры пласты сульфатов частично попадают в более глубокие слои Земли. Здесь под действием повышенной температуры они реагируют с увлеченными при осаждении органическими веществами, например, по схеме (в качестве простейшего органического вещества взят метан):

$$CaSO_4 + CH_4 \longrightarrow CaS + CO_2 + 2H_2O \longrightarrow CaCO_3 + H_2S + H_2O$$

Получающийся сероводород выходит на поверхность Земли либо прямо в газообразном состоянии, либо растворившись предварительно в подземных водах. Подобные сероводородные («серные») источники имеются в Пятигорске, Мацесте, Тбилиси и т. д. Водами этих источников широко пользуются в медицине при лечении различных заболеваний (кожных болезней, ревматизма и др.).

Аналогичные по химизму, но протекающие под влиянием сульфатовосстанавливающих бактерий процессы имеют место также в тех случаях, когда разложение органических веществ происходит под слоем воды, содержащей растворенные сульфаты. Такое сочетание условий характерно, в частности, для Черного моря, со дна которого вследствие этого все время выделяется сероводород. Однако до верхних слоев воды он не доходит, так как на глубине примерно 150 *м* встречается с проникающим сверху кислородом и окисляется им при содействии живущих на этом уровне серобактерий.

Другой восстановительный путь проходят сернокислые соли, задерживающиеся в почве. Извлекаемые из нее растениями сульфаты претерпевают затем сложные химические превращения, в результате которых образуются содержащие серу белковые вещества. Последние частично усваиваются животными. После отмирания животных и растительных организмов их белковые вещества разлагаются, причем сера выделяется в виде сероводорода, который таким образом вновь вводится в круговорот.



Весь рассмотренный выше цикл превращений серы в природе может быть изображен приводимой схемой. Хотя наряду с окислительными процессами в природе протекают и восстановительные, однако последние полностью не компенсируют первых, так как при взаимодействии с воздухом и водой постоянно окисляются все новые и новые количества сернистых соединений. Эта неэквивалентность обоих природных процессов усугубляется еще и тем, что своей сознательной деятельностью человек постоянно переводит природные сульфиды в сульфаты. Действительно, и при производстве серной кислоты, и при выплавке металлов из сернистых руд, и при различных применениях самородной серы конечными возвращаемыми природе продуктами неизменно являются либо серная кислота, либо ее соли.

Таким образом, цикл превращений серы в природе представляет собой не просто круговорот, а вместе с тем определенный поступательный процесс, развивающийся в направлении перехода серы от более устойчивых при прежних условиях сульфидов к более устойчивым при современных условиях сульфатам.

§ 3. Катализ. Как видно из материала § 1, оба технических метода производства одного из важнейших продуктов химической промышленности — серной кислоты — основаны на каталитических процессах. Процессы эти приобрели в настоящее время настолько важное значение, что на рассмотрении их химизма следует остановиться несколько подробнее.

Хотя отдельные наблюдения, относящиеся к влиянию «посторонних» веществ на протекание химических реакций, были сделаны еще в XVIII веке, быстрое развитие учения о катализе характерно лишь для текущего столетия. Определение понятия «катализатор» может быть дано в уже приводившейся ранее (II § 3) форме: катализатором называется вещество, ускоряющее реакцию, но в результате ее само остающееся химически неизменным.[1,2]

Все многообразие каталитических процессов целесообразно свести к двум общим случаям: катализа *гомогенного* и *гетерогенного.* Первый характеризуется принадлежностью реагирующих веществ и катализатора к одной и той же фазе, второй — к разным. Например, если вся система газообразна или представляет собой раствор, имеем случай гомогенного катализа. Сюда относится, в частности, получение серной кислоты по нитрозному методу. Напротив, контактный метод является случаем гетерогенного катализа, так как твердый катализатор ускоряет здесь реакцию между газообразными веществами.

Химизм *гомогенного* катализа рассматривают обычно, исходя из теории промежуточных соединений. Согласно этой теории, медленно протекающие реакции

$$А + Б = АБ \qquad \text{или} \qquad ВГ = В + Г$$

могут значительно ускориться, если их вести «обходным» путем, через более реакционноспособные промежуточные соединения реагирующих веществ с катализатором. Обозначив его через К, получим для обоих процессов следующие примерные схемы:

$$\begin{matrix} А + К = АК \\ АК + Б = АБ + К \end{matrix} \qquad \text{или} \qquad \begin{matrix} ВГ + К = ВГК \\ ВГК = В + Г + К \end{matrix}$$

Как видно из этих схем, катализатор после реакции остается неизменным. Во многих случаях гомогенного катализа существование промежуточных соединений реагирующих веществ с катализатором было доказано экспериментально.

Иллюстрирующим теорию промежуточных соединений примером может служить нитрозный метод производства серной кислоты, для которого имеем

медленно протекающий процесс:

$$O_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 \qquad (А + Б = АБ)$$

быстро протекающие процессы:

$$O_2 + 2NO = 2NO_2 \qquad (А + К = АК)$$

$$2NO_2 + 2H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + 2NO \qquad (АК + Б = АБ + К)$$

Помимо чисто химического, гомогенный катализ имеет громадное биологическое значение. В организмах и животных, и растений содержатся «ферменты» — органические вещества сложного строения, играющие роль катализаторов при разнообразных жизненных процессах. Они обнаруживают резкую специфичность действия, так как каждый из них ускоряет только определенный процесс, не влияя на другие. В этом отношении ферменты превосходят неорганические катализаторы, которые большей частью могут ускорять ряд сходных по химизму реакций.[3]

В химизме *гетерогенного* катализа важнейшую роль играет адсорбция. Благодаря ей на поверхности катализатора создается увеличение концентрации реагирующих частиц, что уже само по себе ведет к ускорению реакции. Однако несравненно более важным фактором является повышение химической активности адсорбированных молекул по сравнению с их обычным состоянием. Это (как и сама адсорбция) обусловлено действием силового поля катализатора и сказывается в резком возрастании доли «успешных» столкновений между взаимодействующими частицами. В результате соответственно увеличивается скорость реакции.

Специфичность действия катализатора проявляется при гетерогенном катализе не менее резко, чем при гомогенном. Этим сильно затрудняется его подбор для той или иной реакции. Такой подбор приходится обычно вести путем многочисленных проб отдельных веществ, так как общих теоретических указаний по вопросу о выборе катализатора пока не существует.[4–13]

Помимо явно каталитических процессов, в химии постоянно приходится иметь дело с такими, при которых каталитические влияния проявляются в скрытой форме. Сюда относятся прежде всего реакции в растворах, на большинстве которых сильно сказывается природа применяемого растворителя.

Каталитическое влияние растворителя идет главным образом по линии расслабления связей в реагирующих молекулах, вследствие чего они и становятся более реакционноспособными. Но чем полярнее молекулы растворителя, тем сильнее их влияние на частицы растворенных веществ. Поэтому реакции в растворах протекают, как правило, тем быстрее, чем полярнее растворитель.

Наиболее полярным из обычных растворителей является вода. Как уже известно из предыдущего (V § 4), действие ее на внутримолекулярные связи сказывается настолько сильно, что многие полярные молекулы распадаются на ионы, обменные реакции между которыми протекают практически моментально. Даже в виде следов вода оказывается необыкновенно активным и разносторонним катализатором. Например, при полном ее отсутствии хлор не действует на металлы, фтористый водород не разъедает стекло, натрий и фосфор не окисляются на воздухе и т. д. Подобным же образом следы водяного пара сильно катализируют некоторые реакции разложения (Cl_2O и др.). Можно сказать, что если бы мы изучали вещества при полном отсутствии воды, то наши представления о химических свойствах многих элементов и соединений были бы совершенно иными, чем в настоящее время.

Другим важным фактором, часто оказывающим каталитическое влияние в скрытой форме, являются стенки сосудов, в которых проводятся химические процессы. Очевидно, что стенки эти могут в отдельных случаях играть роль гетерогенных катализаторов. Поэтому соответствующие реакции будут протекать с различной скоростью в зависимости от природы материала, из которого сделан реакционный со-

суд. Например, соединение водорода с кислородом начинает заметно идти в стеклянном сосуде лишь около 450 °С, а в платиновом — при обычных температурах. В отсутствие освещения смесь водорода с фтором взрывается в стеклянных сосудах уже при температуре жидкого воздуха, в серебряных — лишь при обычных условиях, а в сосудах из металлического магния (предварительно обработанных фтором) — только при нагревании.

Роль каталитических явлений как в химии, так и в биологии исключительно велика и многообразна. Изложенное выше показывает, что каталитические влияния в более или менее явной форме имеют место почти при каждой химической реакции. Точно так же почти каждый протекающий в живом организме процесс при ближайшем рассмотрении оказывается связанным с каталитическими воздействиями. Ряд важнейших производственных методов химической промышленности уже в настоящее время построен на основе катализа, причем последний с каждым годом завоевывает новые области применения. Можно с уверенностью ожидать, что это направление явится одной из основных линий развития химической промышленности и в будущем.

Дополнения

1) С формальной стороны действие катализатора аналогично нагреванию — и в том и в другом случае наблюдается ускорение реакции. Однако между этими двумя влияниями имеется глубокое принципиальное различие по существу. В то время как повышение температуры сопровождается сообщением системе энергии извне, катализатор добавить энергии не может (так как иначе он не оставался бы после реакции неизмененным). В результате ускорение реакции при помощи нагревания неизбежно связано со смещением ее равновесия (IV § 2), тогда как при действии катализатора ускоряется д о с т и ж е н и е системой равновесного состояния, но само отвечающее данным условиям п о л о ж е н и е равновесия остается неизменным. Отсюда следует, что применение катализатора особенно целесообразно в тех случаях, когда желательно ускорить достижение равновесия при возможно низких температурах. Необходимое для протекания катализируемого процесса количество катализатора очень невелико (например, окисление Na_2SO_3 кислородом воздуха заметно ускоряется уже при создании в растворе 10^{-13} н. концентрации $CuSO_4$), но достигаемая скорость процесса приблизительно пропорциональна этому количеству.

2) Особым случаем катализа является *аутокатализ* (VII § 1 доп. 20). Хороший его пример дает реакция между хлоратом и бисульфитом: если несколько кристалликов $KClO_3$ облить в пробирке концентрированным раствором $NaHSO_3$, то сперва взаимодействие между обоими веществами не наблюдается, но через некоторое время начинают появляться отдельные пузырьки газа (SO_2), число которых постепенно возрастает настолько, что реакция становится бурной.

Нарастание скорости процесса обусловлено повышением кислотности среды по мере протекания реакции. Так как вторая константа диссоциации H_2SO_3 весьма мала, взаимодействие по схеме $HSO_3' + ClO_3' \rightleftarrows SO_3'' + HClO_3$ ведет первоначально к образованию лишь ничтожных количеств свободной хлорноватой кислоты. Но раз образовавшись, последняя взаимодействует с избытком $NaHSO_3$ по уравнению: $HClO_3 + 4NaHSO_3 = 3NaHSO_4 + H_2SO_3 + NaCl$. В результате реакции получаются $NaHSO_4$ и H_2SO_3, т. е. вещества, имеющие значительно более кислотный характер, чем $NaHSO_3$. Появление этих веществ обусловливает, с одной стороны, выделение пузырьков сернистого газа, с другой — повышение концентрации водородных ионов. Так как последнее обстоятельство благоприятствует образованию свободной хлорноватой кислоты, процесс окисления бисульфита начинает протекать еще энергичнее, что ведет к дальнейшему появлению в растворе $NaHSO_4$ и H_2SO_3 и т. д.

3) Иногда реакция при добавлении небольших количеств постороннего вещества сильно замедляется. Такое вещество носит название *ингибитора* (т. е. замедлителя) данной реакции. Сами подобные явления иногда объединяют под названием «отрицательного катализа», частным случаем которого является уже затронутый выше «антиокислительный катализ» (§ 1 доп. 72). Другим примером может служить сильно замедляющее влияние следов кислорода на реакцию соединения водорода с хлором под действием света.

Изучение различных случаев «отрицательного катализа» показывает, что роль ингибитора сводится либо к уничтожению действия одновременно присутствующих положительных катализаторов (путем их химического связывания или адсорбции на них), либо к переводу в неактивное состояние (дезактивации) наиболее активных частиц реагирующих веществ, которые именно и обусловливают быстрое течение процесса. Последнее, в частности, имеет место при цепных реакциях, где действие ингибитора сводится к обрыву цепи путем химического взаимодействия с частицами, участвующими в ее развертывании.

В тех случаях, когда какое-нибудь вещество уничтожает (или ослабляет) действие положительного катализатора, его называют обычно ядом для соответствующего катализатора. С другой стороны, на ряде реакций было доказано, что при дезактивации и обрыве цепей сам ингибитор претерпевает соответствующее превращение (в случае «антиокислительного катализа» — окисляется), т. е. после реакции *не* остается химически неизменным. Отсюда следует, что термин «отрицательный катализ» (по крайней мере во многих случаях) не вполне соответствует приведенному в основном тексте общему определению катализатора.

4) С энергетической точки зрения ускорение реакций при катализе обусловлено снижением необходимых для их протекания энергий активации (IV § 2 доп. 10). Например, энергия активации гомогенной реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ составляет 60 *ккал/моль*, а в присутствии платины она снижается до 15 *ккал/моль*. Такое снижение получается в результате действия силового поля катализатора, за счет которого и осуществляется активированная адсорбция, т. е. отклонение внутренней структуры адсорбированных частиц от их наиболее устойчивого состояния. Даваемая таким образом реагирующей системе «в кредит» энергия возвращается катализатору при завершении элементарного процесса. Так как по мере снижения энергии активации число реакционноспособных частиц быстро возрастает, соответственно увеличивается и скорость реакции.

5) В качестве примера влияния различных факторов на протекание каталитических процессов рассмотрим несколько подробнее разложение винного спирта (C_2H_5OH). Из возможных путей такого разложения наиболее характерны следующие: а) выделение воды (дегидратация) с образованием этилена (C_2H_4) и б) выделение водорода (дегидрогенизация) с образованием уксусного альдегида (C_2H_4O). Реакции эти выражаются уравнениями:

$$\text{I. } C_2H_5OH = H_2O + C_2H_4 \qquad \text{II. } C_2H_5OH = H_2 + C_2H_4O$$

При пропускании паров спирта сквозь накаленную до 700 °С стеклянную трубку обе реакции протекают параллельно, причем около 20% C_2H_5OH распадается по первому уравнению и около 80% — по второму.

Введением катализаторов температура разложения может быть значительно понижена. Например, в присутствии Al_2O_3 или мелкораздробленной меди распад идет уже при 300 °С. Особенно важно практически и характерно для специфичности действия катализаторов то обстоятельство, что отдельные их представители в разной степени влияют на каждую из возможных параллельных реакций. Так, в рассматриваемом случае Al_2O_3 заметно ускоряет только первую, Cu — только вторую. Поэтому под действием Al_2O_3 распад винного спирта идет при 300 °С практически нацело с образованием этилена и воды, а под действием Cu и при тех же самых внешних условиях — практически нацело с образованием уксусного альдегида и водорода. Соответственно подбирая другие подходящие катализаторы, можно заставить обе реак-

ции протекать с тем или иным соотношением скоростей. Например, под действием BeO оба направления распада ускоряются приблизительно в равной мере, под действием TiO_2 процесс идет на $^2/_3$ по первому типу и на $^1/_3$ по второму, под действием UO_2 — на $^1/_4$ по первому типу и на $^3/_4$ по второму и т. д.

Ускоряющее влияние различных катализаторов начинает сказываться при разных температурах. Например, в случае дегидрогенизации винного спирта действие Cu становится заметным с 200 °C, тогда как при замене Cu на Fe реакция начинает идти только с 450 °C. Нередко уже сравнительно небольшое изменение температуры влечет за собой существенное изменение самого характера процесса даже при одном и том же катализаторе. Так, с цинковой пылью рассматриваемая реакция при 550 °C идет преимущественно по первому типу, при 650 °C — по второму. Вообще для каждого катализатора той или иной реакции существует наиболее выгодная (оптимальная) температура его действия.

В некоторых случаях проявление каталитической активности заметно зависит от давления, под которым протекает процесс. Например, реакция дегидратации винного спирта с применением в качестве катализатора Al_2O_3 при обычном давлении начинает идти примерно с 300 °C, а под повышенным — лишь при более высоких температурах. В ряде других случаев повышение давления, наоборот, усиливает действие катализатора.

Наконец, громадную (можно сказать, основную) роль в каталитических процессах играет методика получения или предварительной обработки катализатора. Высокая каталитическая активность наблюдается, как правило, только при рыхлой и неустойчивой структуре его поверхности и при достаточной ее величине. В связи с этим катализаторы окисного типа готовят обычно обезвоживанием соответствующих гидроокисей или термическим разложением нитратов, металлические катализаторы — восстановлением окислов водородом. Во всех подобных случаях катализатор получается именно в рыхлом и неустойчивом состоянии (так как расположение его частиц отвечает условиям устойчивости не для него самого, а для того соединения, из которого он получен). Вместе с тем приготовление катализатора стараются вести при возможно более низкой температуре, чтобы не дать возможности образовавшимся частицам перегруппироваться в более устойчивые формы. Если позволить последнему процессу пройти, то активность обычно снижается или даже теряется. Например, полученная высушиванием гидроокиси при сравнительно низких температурах окись алюминия (Al_2O_3) является прекрасным катализатором процесса дегидратации винного спирта, тогда как после нагревания выше 400 °C она перестает действовать. Точно так же выделенная в виде менее устойчивых кубических кристаллов Fe_2O_3 каталитически активна, а при ее перегруппировке в более устойчивую ромбоэдрическую форму активность теряется. В отдельных случаях прокаливание катализатора ведет к изменению самого характера его действия. Например, $CaSO_4$, полученный обезвоживанием гипса при невысокой температуре, разлагает винный спирт на 94% с образованием C_2H_4 и на 6% — H_2, тогда как на предварительно прокаленном докрасна $CaSO_4$ реакция идет более чем на 80% с образованием водорода. Как правило, наилучшие результаты дает приготовление твердого катализатора в атмосфере той газообразной системы, для реакции в которой он предназначен.

б) Около поверхности работающего катализатора всегда имеются и исходные вещества, и продукты реакции. Поэтому в каждый данный момент на ней адсорбированы и те и другие. Если продукты реакции адсорбируются не слишком прочно, то постоянно притекающим током исходных веществ они вытесняются с поверхности и последняя своей активности не теряет. Наоборот, при прочной адсорбции продуктов реакции даже очень хороший сам по себе катализатор оказывается практически непригодным, так как активность его быстро падает — катализатор отравляется продуктами реакции.

Каталитическими ядами часто являются не сами продукты реакции, а различные примеси к исходным веществам. Действие их сводится опять-таки к закрыванию части поверхности либо путем прочной адсорбции на ней, либо путем химического

взаимодействия. Как и сами катализаторы, каталитические яды действуют специфично, отравляя одни поверхности и не действуя на другие. В частности, для платины такими ядами являются HCN, H_2S, соединения As, Se, Te и т. д. Интересно, что отравляющие платиновый катализатор при контактном получении H_2SO_4 селен и теллур в элементарном состоянии могут сами служить хорошими катализаторами того же процесса.

Каталитические яды часто заметно влияют даже в ничтожных количествах. Например, разложение H_2O_2 коллоидной платиной замедляется примерно вдвое уже при концентрации HCN в 0,000001 *г/л*.

Особенно интересно то обстоятельство, что, действуя на катализатор очень небольшим количеством «яда», иногда удается сделать его неактивным применительно к одной реакции, тогда как к другой он остается по-прежнему активным. Подобное частичное отравление будет, вероятно, иметь со временем большое практическое значение, так как позволит усиливать специфичность действия катализатора и разнообразить области его применения.

7) Произведенные на основании результатов опытов отравления катализаторов приблизительные подсчеты показывают, что каталитическая активность часто сводится почти на нет, в то время как примененного яда достаточно для покрытия лишь незначительной доли всей поверхности. Это заставляет допустить неоднородность поверхности и наличие на ней особых активных центров, на которых только и протекает каталитический процесс. В пользу такого представления говорит и то обстоятельство, что теплота адсорбции первых порций поглощенного вещества всегда значительно больше, чем следующих. Допущение неоднородности катализирующей поверхности согласуется также с явлением частичного отравления катализаторов.

Отношение числа активных точек к числу неактивных выражается, по-видимому, величинами порядка единиц на несколько сотен и даже тысяч. Что касается самой природы активных центров, то таковыми, вероятнее всего, могут быть выступы на поверхности, трещины в кристаллах и места соприкосновения различных твердых фаз, т. е. основного вещества катализатора с некоторыми из включенных в него примесей. Последнее вытекает из того обстоятельства, что во многих случаях каталитическое действие смеси двух катализаторов значительно сильнее, чем сумма действий каждого. Очевидно, что в подобном смешанном катализаторе дополнительные активные центры создаются именно в точках соприкосновения двух (или более) различных твердых фаз.

8) Особенно интересно действие так называемых промоторов — веществ, которые сами по себе не влияют на данную реакцию, но сильно ускоряют ее, будучи примешаны в небольших количествах к основному катализатору. По-видимому, и здесь дело сводится к возникновению новых активных центров в точках соприкосновения двух твердых фаз. Действие промоторов так же специфично, как и действие каталитических ядов. Например, для платиновых катализаторов в качестве промоторов часто применяют Fe, Al и SiO_2.

9) Наибольшие трудности для теоретического истолкования представляет проблема специфичности действия катализатора. До сих пор еще неизвестно, какие именно свойства делают его пригодным для той или иной реакции. Например, хорошими катализаторами контактного получения H_2SO_4 наряду с платиной являются «колчеданные огарки» (остатки от обжига пирита, т. е. Fe_2O_3 с примесью CuO) и ванадиевокислое серебро (Ag_3VO_4). Первый из этих катализаторов представляет собой металл, второй — смесь окислов, третий — соль. Казалось бы между ними нет ничего общего. Между тем все они ускоряют один и тот же процесс, следовательно, сходство в характере действия активных центров все же есть. Чем оно обусловлено, остается пока неясным.

10) Еще более сложной представляется проблема при переходе к рассмотрению катализаторов, одновременно ускоряющих протекание двух (или более) параллельных реакций. Помимо природы активных центров важнейшую роль играет здесь их расположение на поверхности. Так как активный катализатор обычно представляет собой рыхлую массу, не оформившуюся в определенную крупнокристаллическую струк-

туру, изучение строения его поверхности сопряжено с большими трудностями. Между тем только детально выяснив характер действия поверхности в зависимости от ее топографии, можно рассчитывать настолько овладеть каталитическими процессами, чтобы стал возможен сознательный и планомерный подбор катализаторов.

11) Хотя для объяснения хода гетерогенного катализа обычно пользуются представлением об активированной адсорбции, т. е. о физической активации молекул на поверхности раздела фаз, однако в ряде случаев следует считаться с наличием более или менее скрытого химизма. Так, на поверхности металлического катализатора иногда предполагается существование нестойких гидридов или окислов, образование и последующий распад которых ведут к ускорению тех или иных реакций. Например, действие платинового катализатора при контактном получении серной кислоты может быть, по-видимому, описано схемой:

$$Pt + O_2 + 2SO_2 \longrightarrow Pt\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} + 2SO_2 \longrightarrow PtO + SO_3 + SO_2 \longrightarrow Pt + 2SO_3$$

Иногда на подобный химизм процессов прямо указывают и экспериментальные данные. Известно, например, что кристаллическая MnO_2 после применения ее в качестве катализатора при лабораторном получении кислорода превращается в мягкий порошок. Это обстоятельство заставляет предполагать образование какого-то промежуточного соединения MnO_2 с кислородом и последующий распад его, например, по схемам: $2KClO_3 + 6MnO_2 \rightarrow 2KCl + 6MnO_3 \rightarrow 2KCl + 6MnO_2 + 3O_2$. Подобным же образом каталитическое действие V_2O_5 при контактном получении серной кислоты может быть, по-видимому, выражено уравнениями:

$$SO_2 + V_2O_5 + 6\ ккал = SO_3 + V_2O_4 \quad \text{и} \quad V_2O_4 + O_2 + SO_2 = V_2O_5 + SO_3 + 53\ ккал$$

12) Необходимо отметить, что химическую неизменяемость катализатора следует понимать в широком смысле. Некоторые изменения его состава могут иметь место и как остаточные следствия самого катализа (например, образование твердого раствора промежуточной формы в основном веществе) и, особенно, как результат протекания побочных реакций с прямым участием катализатора. Так, в MnO_2 после термического разложения $KClO_3$ (при 350 °С) были обнаружены примеси производных марганца, отвечающих значностям от III до VII. Однако по сравнению с осуществляемым при помощи катализатора изменением основной реакционной системы подобные изменения его собственного состава, как правило, ничтожно малы.

13) С только что изложенным связан вопрос о «продолжительности жизни» катализатора, т. е. о том времени, на протяжении которого он остается достаточно полноценным. Если бы в результате реакций катализатор никак не изменялся, он работал бы неограниченно долго. На самом деле в большей или меньшей степени могут происходить его изменения как физического (унос частиц с поверхности, ее перестройка), так и химического характера, постепенно выводящие катализатор из строя. Продолжительность жизни наиболее стойких промышленных катализаторов исчисляется годами.

§ 4. Подгруппа селена. По электронным структурам нейтральных атомов *селен* и *теллур* являются прямыми аналогами серы. Эти три элемента, вместе взятые, иногда называют халькогенами («рождающими медь»). Наиболее тяжелый элемент подгруппы — *полоний* — радиоактивен, относится к наименее распространенным (содержание в земной коре около $2 \cdot 10^{-15}\%$) и сравнительно с другими мало изучен.[1–4]

Содержание селена в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$, теллура — $1 \cdot 10^{-7}\%$. Для обоих элементов наиболее характерно совместное нахождение с такими металлами, как Cu, Pb, Hg, Ag и Au. Самостоятельно минералы Se и Te встречаются крайне редко, обычно же лишь в виде примесей к аналогичным минералам серы.

Основным источником промышленного получения селена и теллура служат осадки («шламы»), образующиеся при электролитической выработке меди. Ежегодная мировая добыча селена имеет порядок 1 тыс. *т*, теллура — 200 *т*.[5–7]

При выделении из растворов своих соединений оба элемента осаждаются в виде порошков, соответственно красного и коричневого цвета. Однако наиболее типичны для них те модификации, некоторые свойства которых сопоставлены ниже с соответствующими свойствами кислорода, серы и полония.

Элемент	При обычных условиях		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность в твердом состоянии, *г/см*³
	Агрегатное состояние	Цвет			
O	газ	бесцветный	—218	—183	1,3
S	тверд.	желтый	119	445	2,1
Se	»	серый	221	685	4,8
Te	»	серебристо-белый	450	990	6,2
Po	»	» »	254	962	9,3

Селен и теллур устойчивы на воздухе и нерастворимы в воде. Все соединения селена сильно ядовиты.[8–17]

С химической стороны селен и теллур в общем похожи на серу. Из металлоидов они наиболее энергично взаимодействуют с фтором и хлором, а с кислородом соединяются лишь после предварительного нагревания. С газообразным водородом частично реагирует при повышенных температурах только селен, тогда как теллур с ним непосредственно не соединяется. Со многими металлами Se и Te дают при нагревании аналогичные сульфидам селениды и теллуриды (например, K_2Se, K_2Te).

Действием на них разбавленных кислот могут быть получены *селеноводород* (H_2Se) и *теллуроводород* (H_2Te). Оба они при обычных условиях представляют собой бесцветные газы с неприятными запахами. Растворимость их в воде примерно такая же, как у сероводорода, причем растворы показывают ясно выраженную кислую реакцию. Некоторые свойства рассматриваемых соединений сопоставлены в приводимой ниже таблице и на рис. VIII-28 с аналогичными свойствами H_2O и H_2S. Для приблизительной ориентировки в размерах соответствующих молекул приведены также радиусы ионов $Э^{2-}$.

Соединения	Теплота образования, *ккал/моль*	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Константа диссоциации, K_1	Радиус иона $Э^{2-}$, Å
H_2O	68,5	0	100	$2 \cdot 10^{-16}$	1,32
H_2S	5	—86	—60	$1 \cdot 10^{-7}$	1,74
H_2Se	—8	—66	—41	$1 \cdot 10^{-4}$	1,91
H_2Te	—24	—51	—2	$2 \cdot 10^{-3}$	2,11

Из данных таблицы видно, что H_2Se и H_2Te являются кислотами более сильными, чем, например, уксусная ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). По отношению к нагреванию чистый H_2Se довольно устойчив, тогда как H_2Te легко разлагается на элементы. Кислородом воздуха оба соединения

постепенно окисляются и в газообразном состоянии и особенно в растворе уже при обычных температурах. В общем восстановительные свойства характерны для H_2Se и H_2Te еще более, чем для сероводорода. Гидрид полония (H_2Po) не получен.[18–26]

При нагревании в токе воздуха или кислорода селен и теллур сгорают с образованием *двуокисей*. Обе они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, сильно отличающиеся друг от друга по растворимости в воде: у SeO_2 она весьма велика, у TeO_2 — очень мала.[27, 28]

Подобно SO_2, двуокиси селена и теллура являются кислотными ангидридами: при растворении их в воде образуются соответственно *селенистая* (H_2SeO_3) и *теллуристая* (H_2TeO_3) кислоты. Обе они диссоциированы несколько слабее сернистой.

Соли селенистой кислоты (селенистокислые, или селениты) могут быть получены нейтрализацией растворов H_2SeO_3, соли теллуристой (теллуристокислые, или теллуриты) — растворением TeO_2 в щелочах. И селениты, и теллуриты, как правило, бесцветны. По растворимости селениты в общем сходны с соответствующими сульфитами, тогда как из теллуритов хорошо растворимы в воде только производные наиболее активных одновалентных металлов (Na, K и др.).

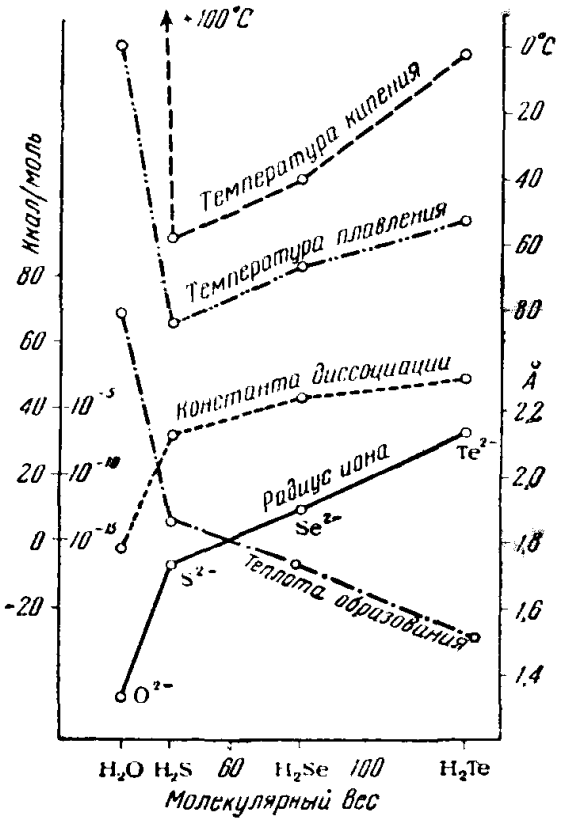


Рис. VIII-28. Свойства водородных соединений элементов VI группы.

В то время как для четырехвалентной серы восстановительные свойства характернее окислительных, для Se^{IV} и Te^{IV} имеет место обратное: они довольно легко восстанавливаются до элементарных Se и Te. Напротив, перевод четырехвалентных селена и теллура в шестивалентное состояние может быть осуществлен лишь действием наиболее сильных окислителей.[29–35]

Такое окисление идет, например, по схеме

$$5H_2ЭO_3 + 2HClO_3 = 5H_2ЭO_4 + Cl_2 + H_2O$$

Образующиеся *селеновая* (H_2SeO_4) и *теллуровая* (H_2TeO_4) кислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Селеновая кислота по силе близка к серной, тогда как теллуровая является кислотой весьма слабой.

Соли селеновой кислоты (селеновокислые, или селенаты) по свойствам похожи на соответствующие сульфаты. Напротив, соли теллуровой кислоты (теллуровокислые, или теллураты) существенно отличаются от них. Например, $BaTeO_4$ выделяется из раствора с кристаллизационной водой и легко растворяется в соляной кислоте. В воде хорошо растворимы лишь теллураты наиболее активных одновалентных металлов.

Обе рассматриваемые кислоты являются сильными окислителями и, например, с HCl взаимодействуют по схеме

$$H_2ЭO_4 + 2HCl \rightleftharpoons H_2ЭO_3 + Cl_2 + H_2O$$

В кислой среде равновесие смещается вправо, в щелочной — влево.[36–39]

Отвечающий селеновой кислоте ангидрид — *трехокись селена* (SeO_3) представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде с образованием селеновой кислоты. Напротив, желтая *трехокись теллура* (TeO_3) в воде почти нерастворима. Однако крепкие растворы сильных щелочей растворяют ее с образованием соответствующих теллуратов.[40–51]

Дополнения

1) Теллур открыт в 1798 г., селен — в 1817 г., полоний — в 1898 г. По селену и его аналогам имеются монографии *, а по полонию — обзорная статья **.

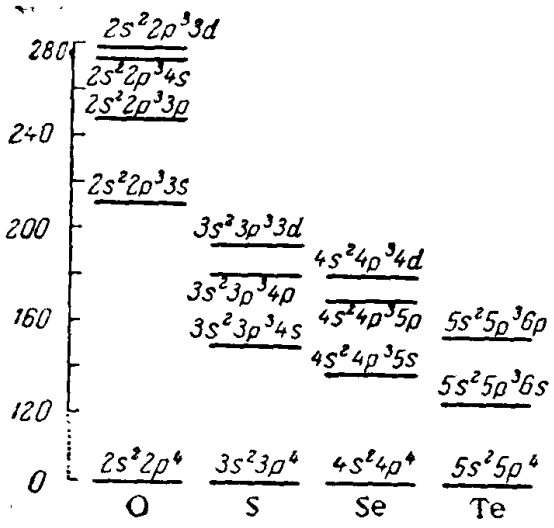


Рис. VIII-29. Энергетические уровни атомов O — Te (*ккал/г-атом*).

2) Природный *селен* состоит из изотопов с массовыми числами 74 (0,9%), 76 (9,0%), 77 (7,6%), 78 (23,5%), 80 (49,8%), 82 (9,2%), а *теллур* — из изотопов с массовыми числами 120 (0,1%), 122 (2,4%), 123 (0,9%), 124 (4,6%), 125 (7,0%), 126 (18,7%), 128 (31,8%), 130 (34,5%). Приведенные данные показывают, что у обоих элементов количественно преобладают более тяжелые разновидности атомов. Для *полония* известны только радиоактивные изотопы, из которых в природе встречается ^{210}Po (средняя продолжительность жизни атома 200 дней).

3) По структуре внешних электронных слоев атомы селена ($4s^24p^4$), теллура ($5s^25p^4$) и полония ($6s^26p^4$) подобны атому серы и в своем основном состоянии тоже двухвалентны. Как видно из рис. VIII-29, возбуждение четырехвалентного состояния требует довольно большой затраты энергии. Последовательные энергии ионизации (*эв*) атомов селена и его аналогов сопоставлены ниже:

	I	II	III	IV	V	VI
Se	9,75	21,5	32,0	42,9	68,3	81,7
Te	9,01	18,6	31	38	60	72
Po	8,43	(18,6)	(27,8)	(37,6)	(60,7)	(73,3)

Сродство атома селена или теллура к двум электронам составляет около —100 *ккал/г-атом* (ср. § 1 доп. 3).

4) Источником полония ранее служили радиоактивные руды. В настоящее время его получают искусственно (исходя из висмута). Элементарный полоний может быть выделен из растворов его соединений с помощью электролиза (в ряду напряжений он располагается между медью и серебром). При изучении этого элемента исследованию обычно подвергаются лишь миллиграммовые количества, что обусловлено даже не столько трудностью его получения, сколько очень сильной радиоактивностью полония (в темноте можно видеть его светло-голубое самосвечение).

---

* Кудрявцев А. А. Химия и технология селена и теллура. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1968. 339 с.

Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1971. 216 с.

** Вайгель Ф., Успехи химии, 1960, № 5, 686.

5) Извлечение Se и Te из производственных отходов металлургической (или сернокислотной) промышленности основано на переводе обоих элементов в четырехвалентное состояние с последующим их восстановлением сернистым газом. Восстановление первоначально ведется в крепкой (10—12 н.) соляной кислоте, причем выделяется только селен. Затем, после сильного разбавления жидкости водой, выделяется теллур.

6) Очистка селена от примесей может быть проведена различными методами. Например, можно воспользоваться его хорошей растворимостью в горячем концентрированном растворе Na_2SO_3. Если затем добавить немного раствора $Al_2(SO_4)_3$, то выпадающий осадок гидроокиси (и основных солей) алюминия увлекает с собой примеси к исходному селену. Отфильтровав этот осадок, раствор затем охлаждают, что сопровождается выделением очищенного селена. Очистить последний можно также путем продувания при 450 °С струи воздуха сквозь его расплав, с последующей перегонкой остатка в вакууме.

Теллур очищают перегонкой в вакууме или в токе водорода. Для его очистки пользуются также переводом теллура в основную азотнокислую соль [состава $Te_2O_3(OH)NO_3$] с последующим обратным выделением после очистки этой соли перекристаллизацией. Комбинированием всех трех приемов может быть достигнута очень хорошая очистка.

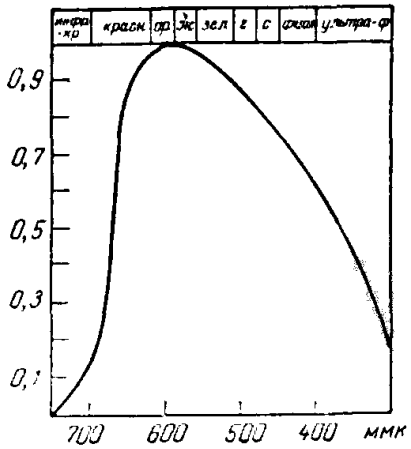


Рис. VIII-30. Относительная спектральная чувствительность селена.

7) Селен применяется главным образом в полупроводниковой технике (изготовление выпрямителей переменного тока и т. д.). Он используется также в стекольной промышленности, при вулканизации каучука, в фотографии и при изготовлении некоторых оптических и сигнальных приборов. Последнее применение основано на том, что электропроводность селена сильно возрастает с увеличением интенсивности его освещения. По своей спектральной характеристике (рис. VIII-30) селеновый фотоэлемент довольно близок к человеческому глазу, но гораздо чувствительнее.

Этим свойством в некоторой степени обладает и теллур, электропроводность которого резко возрастает также при высоких давлениях (в 100 раз при 12 тыс. *ат* и становится металлической при 30 тыс. *ат*). Потребляется он главным образом в производстве свинцовых кабелей: добавка теллура (до 0,1%) к свинцу сильно повышает его твердость и эластичность. Такой свинец оказывается также более стойким по отношению к химическим воздействиям. Кроме того, теллур находит применение при изготовлении полупроводников и при вулканизации каучука. Соединения его используются для окраски стекла и фарфора, в фотографии и микробиологии (для окрашивания микробов).

8) Основные аллотропические модификации *селена* можно свести к трем формам, обладающим различной внутренней структурой. Самой устойчивой из них является серый селен, образованный бесконечными спиральными цепями его атомов [d(SeSe) = = 2,32 Å, $\angle$SeSeSe = 105°] уложенными в кристалле параллельно друг другу. Две другие формы по отношению к этой метастабильны. Из них красный селен в двух своих кристаллических разновидностях (Se_α и Se_β) образован кольцевыми молекулами Se_8 со средними параметрами d(SeSe) = 2,35 Å и α = 106°. Третья форма — аморфный селен (порошкообразный или стекловидный) — образована зигзагообразными цепями, перепутанными друг с другом. При обычных температурах метастабильные формы селена в стабильную (серую) практически не переходят. Серый селен является полупроводником p-типа с шириной запрещенной зоны 1,5 *эв*.

Выделяемый действием сернистого газа при получении селена его кирпично-красный порошок настолько тонок, что лишь с трудом оседает. Около 50 °С он темнеет и спекается в почти черную хрупкую массу стекловидного селена (плотность 4,3 *г/см*^{3}). Последний может быть получен также быстрым охлаждением расплавленного селена (например, выливанием его в воду). После такой «закалки» масса долгое время сохраняет

пластичное состояние. Уже при 50 °С твердый стеклообразный селен начинает размягчаться, а около 100 °С претерпевает протекающее со значительным выделением тепла (около 11 *ккал/г-атом*) и кратковременным разжижением массы превращение в серую форму.

При контакте стекловидного селена с некоторыми органическими жидкостями (CS_2 и др.) он медленно в темноте и быстрее на свету переходит в красный кристаллический селен. Последний несколько растворим в сероуглероде (около 0,05% при обычных условиях и 0,1% при 46 °С). Упариванием такого раствора ниже 72 °С могут быть получены моноклинные кристаллы Se_α (плотность 4,5 *г/см*³), а выше этой температуры — гексагональные кристаллы Se_β (плотность 4,4 *г/см*³). При быстром нагревании до 180 °С красный селен плавится без изменения, вообще же переход его в серую форму начинает протекать уже выше 110 °С.

Стабильная серая форма может быть получена также из расплавленного селена, но лишь при условии его очень медленного охлаждения. Удобнее ее получать возгонкой селена под уменьшенным давлением. При нагревании выше 72 °С селен становится пластичным и легко поддается механическим деформациям. С повышением давления его температура плавления возрастает, достигая при 4 тыс. *ат* примерно 270 °С. Плавление сопровождается резким увеличением объема (приблизительно на 16%). Теплота плавления селена составляет 1,6 *ккал/г-атом*. В отличие от серы (§ 1 доп. 11), вязкость коричнево-красной жидкости (плотность около 4,05 *г/см*³) с повышением температуры непрерывно уменьшается. Теплота испарения селена равна 7 *ккал/г-атом*. В его желтоватых парах имеет место равновесие $Se_8 \rightleftarrows Se_6 \rightleftarrows Se_4 \rightleftarrows Se_2$, смещенное вправо более, чем у серы.

9) Обе основные формы *теллура* — порошкообразная темно-коричневая («аморфная») и металлоподобная серебристо-белая — слагаются из бесконечных спиральных цепей его атомов [d(TeTe) = 2,86 А, ∠TeTeTe = 102°]. Переход коричневой формы

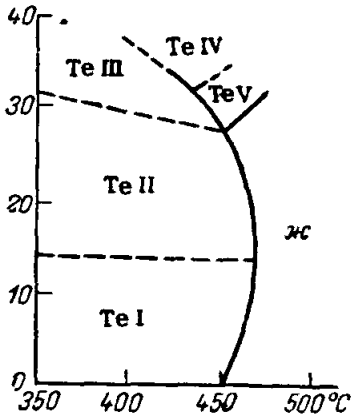


Рис. VIII-31. Диаграмма состояния теллура при высоких давлениях (тыс. *ат*).

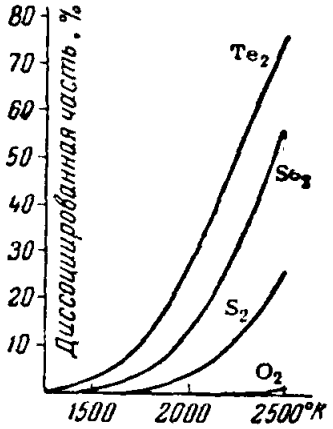


Рис. VIII-32. Термическая диссоциация молекул $Э_2$.

в металлоподобную (похожую по внешнему виду на олово, но хрупкую и имеющую полупроводниковые свойства) осуществляется с заметной скоростью только при нагревании (теплота перехода около 0,2 *ккал/г-атом*). Работа выхода электрона из металлоподобной формы равна 4,7 *эв*. Под высокими давлениями существуют аллотропические модификации теллура (рис. VIII-31), природа которых пока не изучена.

При повышенных температурах теллур настолько пластичен, что поддается прессованию. В вакууме он легко возгоняется. Теплота его плавления равна 4,2, а испарения — 12,2 *ккал/г-атом*. Плавление сопровождается увеличением объема приблизительно на 5%. Интересной особенностью жидкого теллура является наличие у него максимума плотности немного выше температуры плавления (как у воды). С жидким иодом он смешивается в любых соотношениях. Золотисто-желтые пары теллура состоят преимущественно из молекул Te_2.

10) *Полоний* имеет уже явно выраженный вид металла. По физическим свойствам он более похож на Tl, Bi и Pb, чем на Te (напротив, по химическим — чрезвычайно похож на теллур). Для полония известны две аллотропические формы, переходящие друг в друга при разных температурах — $\alpha \rightarrow \beta$ при 54 °C и $\beta \rightarrow \alpha$ при 18 °C — и сосуществующие в этом температурном интервале). Следует отметить, что данные эти не очень надежны из-за саморазогревания полония, обусловленного его сильной радиоактивностью.

11) Как видно из рис. VIII-32, термическая диссоциация молекул Se_2 и Te_2 осуществляется значительно легче, чем в случаях серы и кислорода. Последнее связано с общим характером изменения ядерных расстояний и энергий диссоциации по ряду O—Te:

Молекула	O_2	S_2	Se_2	Te_2
d, Å	1,21	1,89	2,19	2,57
Энергия диссоциации, *ккал/моль*	119	100	76	52

Теплоты атомизации селена и теллура при 25 °C равны соответственно 54 и 46 *ккал/г-атом*.

12) Друг с другом селен и теллур не соединяются (но смешанные кристаллы образуют). Селен способен соединяться с серой, давая циклические смешанные молекулы S_nSe_{8-n} и образованные ими кристаллы, примерами которых могут служить красные Se_4S_4 (т. пл. 113° C) и светло-оранжевые Se_2S_6 (т. пл. 122 °C). Для теллура было получено соединение с серой состава TeS_7.

13) Теллур уже при обычных условиях очень медленно взаимодействует с водой по схеме: $Te + 2H_2O = TeO_2 + 2H_2$. При нагревании подобным же образом реагирует с водой и аморфный селен, тогда как кристаллический не взаимодействует с ней даже при 150 °C. Оба элемента растворяются в растворах Na_2S_n с образованием ионов SeS_2^{2-} или TeS_3^{2-}. Мелкораздробленные Se и Te растворяются в холодной концентрированной серной кислоте. Установлено, что растворение идет с образованием желтых ионов Se_4^{2+}, зеленых Se_8^{2+} или красных Te_4^{2+}. При разбавлении раствора водой происходит обратное выделение Se или Te. Из раствора теллура в жидком серном ангидриде избыток SO_3 может быть удален нагреванием. Дальнейшее нагревание полученного таким путем $TeSO_3$ сопровождается отщеплением SO_2 и образованием черного твердого вещества, по составу отвечающего формуле TeO (но представляющего собой, по-видимому, смесь $TeO_2 + Te$). Полоний ведет себя аналогично теллуру, давая красный $PoSO_3$ и черный PoO.

14) Повышенное содержание с е л е н а в почвах может обусловить частичное замещение им серы при построении белковых молекул растительных организмов. Результатом являются заболевания как самих растений, так и питающихся ими животных: у скота выпадает шерсть, размягчаются копыта и т. д. Отмечалось избирательное накопление селена мухоморами.

15) При приеме внутрь соединения с е л е н а действуют подобно мышьяку. После отравлений ими появляется очень неприятный запах от всего тела и выдыхаемого воздуха. Газообразные производные селена уже в ничтожных концентрациях вызывают головную боль, раздражение верхних дыхательных путей, продолжительную потерю обоняния и затяжной насморк. При попадании его соединений на кожу образуются сыпи и болезненные воспаления. Вместе с тем ничтожные дозы селенитов (порядка 3 *мкг* на 100 *г* пищи), по-видимому, предотвращают заболевания некротического характера. Отмечалась также прямая связь между остротой зрения животных и содержанием селена в сетчатке их глаз.

16) Соединения т е л л у р а значительно менее ядовиты. В организме они быстро восстанавливаются до элементарного Te, который затем медленно выделяется в виде постепенно образующихся органических производных, обладающих сильнейшим чесночным запахом. Последний появляется после поступления в организм даже ничтожных количеств Te (десятимиллионных долей грамма). Известен случай, когда работавшим с теллуристыми соединениями химикам пришлось на несколько недель выселиться из города, так как исходивший от них запах был невыносим для окружающих. При

лечении селеновых и теллуровых отравлений рекомендуется принимать в повышенных дозах витамин С (аскорбиновую кислоту).

17) Недавно проведенными исследованиями установлено постоянное наличие следов полония в табачном дыме. Оказалось, что с дымом от пачки сигарет человек поглощает такую дозу облучения α-частицами, которая в 4 раза превышает признаваемую безопасной по международному соглашению. Анализ мочи курильщиков показал, что она содержит полония в 6 раз больше, чем у некурящих. Это значит, что полоний циркулирует по организму и может накапливаться (как и продукт его распада — свинец) не только в легких, но и в любом другом органе. Предполагается, что статистически установленная значительно большая частота заболеваний раком курильщиков по сравнению с некурящими обусловлена главным образом именно радиоактивностью полония.

18) Отвечающие типичным валентным переходам селена и теллура окислительно-восстановительные потенциалы сопоставлены ниже (верхняя цифра относится к кислой среде, нижняя — к щелочной):

	−2	0	+4	+6
Se		−0,40 −0,92	+0,74 −0,37	+1,15 +0,05
Te		−0,72 − ,14	+0,53 −0,57	+1,02 +0,4

Для полония наиболее типична валентность +4, менее характерны −2 (полониды) и +2 (известны, в частности, черный PoS и красный $PoSO_3$). Существование валентности +6 установлено, но отвечающие ей производные пока не выделены.

19) Помимо разложения селенидов, H_2Se может быть получен пропусканием тока водорода над нагретым до 600 °С селеном. Удобнее получать его нагреванием селена с парафином (ср. § 1 доп. 20) или действием воды на Al_2Se_3. Образование H_2Te хорошо идет при электролизе сильно охлажденных растворов кислот с теллуровым катодом. Получить его можно также действием 4 н. HCl на Al_2Te_3. Термический распад H_2Se с заметной скоростью идет лишь выше 300 °С, тогда как H_2Te постепенно разлагается уже при обычных температурах. Селенистый водород гораздо более ядовит, чем сероводород. Растворимость его в воде при обычных условиях составляет около 3 : 1 по объему. Взаимодействие H_2Se с серой медленно протекает по схеме $S + H_2Se = H_2S + Se$ (т. е. аналогично реакции $Cl_2 + 2HBr = 2HCl + Br_2$).

20) По строению молекул H_2Se и H_2Te подобны H_2S. Для селенистого водорода $d(SeH) = 1{,}46$ Å, $\angle HSeH = 91°$, $\mu = 0{,}24$, $\kappa = 3{,}0$. Молекула теллуристого водорода изучена хуже. Для нее $d(TeH) = 1{,}69$ Å, $\angle HTeH = 89{,}5°$. Средние энергии связей Se—H и Te—H оцениваются соответственно в 75 и 63 *ккал/моль*. Первые ионизационные потенциалы молекул по ряду H_2S (10,5 *в*) — H_2Se (9,9 *в*) — H_2Te (9,1 *в*) последовательно снижаются.

21) Для селеноводорода ($K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$) известны два ряда солей — кислые и средние, для теллуроводорода ($K_2 = 1 \cdot 10^{-5}$) — лишь средние. Из них производные наиболее активных одновалентных металлов бесцветны и легкорастворимы в воде. Некоторые относящиеся сюда соли были выделены и в форме кристаллогидратов (например, $Na_2Te \cdot 9H_2O$). Под действием кислорода воздуха растворы их быстро окрашиваются в красноватый цвет вследствие образования аналогичных полисульфидам полиселенидов и полителлуридов. Известны, в частности, Na_2Se_6 и Na_2Te_6, но производные Se и Te типа многосернистых водородов не получены. Селениды и теллуриды большинства металлов в воде нерастворимы. По ним имеются монографии *.

22) Возможность образования H_2Po была установлена по радиоактивности газа, выделяющегося при обработке соляной кислотой магния, на котором был перед тем

* Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. М., «Наука», 1964.
Теллур и теллуриды. М., «Наука», 1966. 279 с.
Оболончик В. А. Селениды. М., «Металлургия», 1972. 296 с.

осажден полоний. Гидрид полония еще менее стоек, чем H_2Te, из-за чего и не мог быть выделен, но производящиеся от него полониды (Na_2Po и др.) известны. Теплота образования PoH_2 из элементов оценивается в —45 *ккал/моль*.

23) Все *галоидные* соединения селена и теллура могут быть получены путем взаимодействия элементов. Известны следующие галогениды:

Состав	SeF_6	SeF_4	$SeCl_4$	Se_2Cl_2	$SeBr_4$	Se_2Br_2
Агрегатное состояние	газ	жидк.	тверд.	жидк.	тверд.	жидк.
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	коричн.	желт.	красн.

Состав	TeF_6	TeF_4	$TeCl_4$	$TeCl_2$	$TeBr_4$	$TeBr_2$	TeI_4
Агрегатное состояние	газ	тверд.	тверд.	тверд.	тверд.	тверд.	тверд.
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	зелен.	оранж.	корнчн.	серо-черн.

Молекулы галогенидов $ЭF_6$ имеют структуры октаэдров с атомом Э в центре [d(SeF) = 1,69 Å, κ(SeF) = 5,5, d(TeF) = 1,82 Å]. Подобно SF_6, шестифтористые селен и теллур характеризуются высоким давлением паров в твердом состоянии (т. возг. соответственно —46 и —39 °С). Поэтому их точки плавления (—35 и —37 °С) могут быть определены лишь под повышенным давлением. Образование обоих соединений из элементов сопровождается значительным выделением тепла (246 и 315 *ккал/моль*).

24) По своему общему характеру галогениды селена похожи на соответствующие производные серы, причем тип $Э_2Г_2$ в данном случае менее, а тип $ЭГ_4$ — более устойчив. Например, Se_2Cl_2 (μ = 2,1) даже при осторожном нагревании распадается на Se и $SeCl_4$, а последний, хотя и возгоняется с разложением на $SeCl_2$ и Cl_2, но вновь образуется из них при охлаждении. По строению молекулы SeF_4 подобен SF_4 (рис. VIII-14) с параметрами $d(SeF') = 1{,}68$, $d(SeF^2) = 1{,}77$ Å, $\angle F'SeF' = 100°$, $\angle F^2SeF^2 = 169°$, $\mu = 1{,}78$. Для SeF_4 (т. пл. —10, т. кип. 108 °С), $SeCl_4$ (теплота образования из элементов 45 *ккал/моль*, т. возг. 196 °С) и $SeBr_4$ известны двойные соединения с галоидными солями (главным образом типа $SeГ_4 \cdot 2МГ$) и серным ангидридом (например, бесцветный $SeCl_4 \cdot SO_3$). Описано также соединение состава $HgSeF_4$, образующееся при взаимодействии SeF_4 с ртутью. Водой почти все галогениды селена легко разлагаются. Наиболее медленно протекает гидролиз SeF_6.

Интересен жидкий при обычных условиях смешанный хлорид серы и селена типа $Э_2Cl_2$, который может быть, по-видимому, получен в двух формах — темно-красной (исходя из Se и S_2Cl_2) и бледно-оранжевой (исходя из S и Se_2Cl_2). Различие обеих форм естественно объяснялось бы их разной структурой: по типу $SeSCl_2$ и $SSeCl_2$. Такая трактовка, предполагающая четырехвалентность центрального атома не соответствует структуре S_2Cl_2 (§ 1 доп. 44), но находится в хорошем согласии со строением более устойчивой формы S_2F_2 (§ 1 доп. 41).

25) Галогениды теллура уже резко отличаются по свойствам от соответствующих производных серы. Тогда как четырехфтористая сера при обычных условиях газообразна, TeF_4 плавится лишь при 130 °С. В отличие от шестифтористой серы TeF_6 довольно легко разлагается водой и способен давать продукты присоединения (известен $TeF_6 \cdot 2CsF$). С другой стороны, иодиды серы (и селена) вообще не получены, а черный TeI_4 образуется при совместном растирании элементов в присутствии воды. Теплоты образования $TeCl_4$ и $TeBr_4$ из элементов равны соответственно 77 и 47 *ккал/моль*. Тип $Te_2Г_2$ для теллура неизвестен, соединения же, отвечающие типам $TeГ_2$ и $TeГ_4$, имеют скорее характер не галоидоангидридов, а солей. Водой они разлагаются лишь частично, причем для типа $TeГ_2$ наряду с гидролизом наблюдается распад по схеме: $2TeГ_2 = TeГ_4 + Te$. Определение пространственного строения $TeBr_2$ показало, что молекула треугольна [d(TeBr) = 2,51 Å, $\alpha = 98°$]. Молекула $TeCl_4$ полярна (μ = 2,54) и имеет строение, подобное иону $IO_2F_2^-$ [рис. VII-19, d(TeCl) = 2,33 Å].

Некоторые из рассматриваемых соединений не разлагаются ни при своих довольно высоко лежащих точках плавления ($TeCl_4$ — 224 °С, $TeCl_2$ — 208 °С, $TeBr_4$ — 380 °С, $TeBr_2$ — 280 °С), ни при температурах кипения ($TeCl_4$ — 420 °С, $TeCl_2$ — 328 °С, $TeBr_2$ — 340 °С). Напротив, TeI_4 начинает разлагаться уже выше 100 °С.

Для галогенидов типа $TeГ_4$ характерно образование продуктов присоединения с соответствующими галоидоводородными кислотами и особенно некоторыми их солями. Наиболее обычные из них отвечают общей формуле вида $M_2TeГ_6$, где M — одновалентный металл [d(TeCl) = 2,54, d(TeBr) = 2,70 Å]. Хлориды имеют желтую окраску, бромиды — оранжевую и иодиды — черную. Для фторидов характерен другой тип — $MTeF_5$ (где M — Cs, Rb, K). Водой эти соли тотчас разлагаются.

26) Для полония были получены (в миллиграммовых количествах) следующие галогениды:

$PoCl_4$	$PoBr_4$	PoI_4	$PoCl_2$	$PoBr_2$
желтый	красный	черный	красный	коричневый

Все они представляют собой твердые вещества.

Тетрахлорид плавится около 300 °C и кипит при 390 °C. Известны также двойные соединения типов $PoГ_4 \cdot МГ$ и $PoГ_4 \cdot 2МГ$. Для расстояний Po — Cl и Po — Br (в производных второго типа) были найдены значения 2,38 и 2,61 Å.

27) При получении SeO_2 сжиганием селена (сгорающего синим пламенем) воздух или кислород полезно предварительно насытить окислами азота (пропуская его сквозь дымящую HNO_3), так как сгорание идет в этом случае гораздо быстрее. Теплота образования двуокиси селена из элементов равна 54 *ккал/моль*, а средняя энергия связи Se = O оценивается в 102 *ккал/моль*. Кристаллический селендиоксид образован неплоскими цепями —O—Se(O)O—Se(O)— с параметрами d(OSe) = 1,78, d(SeO) = = 1,73 Å, ∠OSeO = 98°, ∠SeOSe = 125° и при нагревании возгоняется (т. возг. 337 °C, теплота возгонки 22 *ккал/моль*). Желтовато-зеленый пар SeO_2 имеет характерный запах («гнилой редьки») и слагается из отдельных молекул [d(SeO) = 1,61 Å, κ(SeO) = 6,9, μ = 2,7]. Сухая двуокись селена легко образует продукты присоединения. Примером может служить жидкий при обычных условиях (и устойчивый до 170 °C, когда он перегоняется с частичным разложением) желтый $SeO_2 \cdot 2HCl$.

28) Получение TeO_2 (т. пл. 733, т. кип. 1257 °C) удобнее вести не сжиганием теллура (сгорающего зеленовато-синим пламенем), а окислением его крепкой HNO_3. При упаривании или разбавлении водой полученного раствора двуокись теллура осаждается из него в виде бесцветных кристаллов, при нагревании желтеющих. Теплота образования TeO_2 из элементов составляет 77 *ккал/моль*, а средняя энергия связи Te=O оценивается в 59 *ккал/моль*. Растворимость теллурдиоксида в воде очень мала, но он растворим в растворах сильных щелочей и кислот (с образованием солей). Так, в 1 н. HCl может быть при 25 °C получен 0,01 *M* раствор TeO_2. Из характерных для двуокиси теллура продуктов присоединения наиболее интересен устойчивый до 300 °C (но тотчас разлагаемый водой) $2TeO_2 \cdot HClO_4$.

29) Свободная селенистая кислота ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$) может быть получена растворением порошкообразного селена в разбавленной HNO_3 (по реакции $3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO$). При упаривании раствора она выделяется в виде бесцветного кристаллогидрата, расплывающегося во влажном воздухе и постепенно выветривающегося в сухом. Молекула H_2SeO_3 существует только в форме $SeO(OH)_2$ с силовыми константами связей Se=O и Se—OH, равными соответственно 6,0 и 4,2 (ср. § 1 доп. 58). Она устойчива лишь ниже 70 °C, а выше этой температуры распадается на SeO_2 и воду даже в растворе. По другим данным, первичным продуктом термического разложения является $H_2Se_2O_5$.

Окислительные свойства селенистой кислоты выражены не особенно сильно. Так, она окисляет SO_2 и I', но не способна окислить Br'. Ее взаимодействие с $KMnO_4$ протекает по уравнению: $15H_2SeO_3 + 10KMnO_4 = 5K_2SeO_4 + 10H_2SeO_4 + 10MnO_2 + 5H_2O$. Из солей H_2SeO_3 следует отметить труднорастворимый селенит серебра Ag_2SeO_3 (ПР = $1 \cdot 10^{-15}$). Ион SeO_3^{2-} представляет собой трехгранную пирамиду с параметрами d(SeO) = 1,69 Å и ∠OSeO = 101°.

Наличие у селенистой кислоты очень слабо выраженной основной функции наиболее отчетливо выявляется при ее взаимодействии с безводной $HClO_4$. Реакция в этих условиях идет по уравнению: $SeO(OH)_2 + HClO_4 = [Se(OH)_3]ClO_4$. Образующийся

солеобразный продукт содержит пирамидальный катион $[Se(OH)_3]^+$ и представляет собой бесцветное и очень гигроскопичное кристаллическое вещество (т. пл. 33 °С). Аналогичными свойствами обладает сульфат селенила — $(SeO)SO_4$, который может быть получен взаимодействием SeO_2 и SO_3 при нагревании (в запаянной трубке). Известен фторсульфонат селенила — $SeO(SO_3F)_2$.

30) Теллуристая кислота получена в виде кристаллогидрата $H_2TeO_3 \cdot H_2O$. Она обладает свойствами амфотерного электролита с изоэлектрической точкой при pH = 3,8 (V § 6 доп. 13). Ее кислотная функция ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$) выражена значительно сильнее основной ($K_1 = 3 \cdot 10^{-11}$). Последняя проявляется при растворении TeO_2 в концентрированных сильных кислотах — происходит образование солей четырехвалентного теллура, например, по схеме: $TeO_2 + 4HI \rightleftarrows TeI_4 + 2H_2O$. Помимо галогенидов, в твердом состоянии были получены также основные сернокислые и азотнокислые соли четырехвалентного теллура.

Окислительные свойства теллуристой кислоты выражены несколько слабее, чем у селенистой. Анион TeO_3^{2-} имеет строение треугольной пирамиды с параметрами $d(TeO) = 1{,}88$ Å и $\angle OTeO) = 100°$.

31) И для селенистой и особенно для теллуристой кислот весьма характерно образование солей типа $M_2O \cdot nЭO_2$, причем для селена известны производные с $n = 2$ и 4, а для теллура — с $n = 2$, 4 и 6. Аналогичными им соединениями серы являются соли пиросернистой кислоты, в которых $n = 2$.

32) Из других производных рассматриваемых элементов в их четырехвалентном состоянии следует отметить оксогалогениды селена. Очень ядовитый $SeOCl_2$ образуется при совместном нагревании $SeCl_4$ и SeO_2 и представляет собой желтоватую жидкость (т. пл. 11, т. кип. 178 °С), характеризующуюся высокими значениями полярности ($\mu = 2{,}62$) и диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 46$ при 20 °С). Силовые константы связей в его молекуле характеризуются значениями $\kappa(SeO) = 7{,}0$ и $\kappa(SeCl) = 1{,}9$.

Он является хорошим растворителем многих веществ, в частности растворяет серу, селен, теллур, бром и иод. Смеси хлористого селенила с SO_3 способны растворять многие окислы металлов (Cr_2O_3, Al_2O_3 и т. д.). Для $SeOCl_2$ довольно характерны окислительные свойства (особенно при нагревании). Водой он разлагается на HCl и селенистую кислоту.

Известны также бесцветный $SeOF_2$ (т. пл. 5, т. кип. 125 °С) и желтый $SeOBr_2$ (т. пл. 42, т. кип. 217 °С с разложением). Молекула первого из этих веществ хорошо охарактеризована: $d(SeO) = 1{,}58$, $d(SeF) = 1{,}73$ Å, $\angle OSeF = 105°$, $\angle FSeF = 92°$, $\kappa(SeO) = 7{,}8$, $\kappa(SeF) = 3{,}6$, $\mu = 2{,}84$. При растворении SeO_2 в безводной HF образуется, по-видимому, дифторселенистая кислота — $H_2SeO_2F_2$ (была выделена соль состава $ZnSeO_2F_2 \cdot 6H_2O$), а сплавлением SeO_2 с KF получен бесцветный кристаллический $KSeO_2F$ (т. пл. 250 °С), подобно аналогичному фторсульфинату (§ 1 доп. 64) очень чувствительный к влаге.

Для теллура подобные соединения гораздо менее характерны. Однако взаимодействием аморфного теллура с бромной водой может быть получен твердый при обычных условиях желтоватый $TeOBr_2$.

33) Растворение селена в растворе Na_2SO_3 (доп. 6) связано с образованием селеносульфата натрия (Na_2SeSO_3), аналогичного его тиосульфату. Известен и изомерный тиоселенат натрия (Na_2SSeO_3), образующийся при кипячении серы с раствором Na_2SeO_3 и при подкислении жидкости вновь выделяющий серу. Обе соли были получены в твердом состоянии. Имеется указание также на возможность образования в растворе неустойчивого селеноселената натрия ($Na_2Se_2O_3$).

34) Полностью аналогичные политионатам (§ 1 доп. 65) производные для селена и теллура не получены, но известны некоторые продукты замещения серы в тионовой цепи на селен или теллур. Сюда относятся сравнительно давно описанные отдельные соли кислот селенотритионовой $[Se(SO_3H)_2]$, селенопентатионовой $[Se(SSO_3H)_2$ и теллуропентатионовой $[Te(SSO_3H)_2]$, а также позднее выделенные производные кислот общего типа $[Se_n(SO_3H)_2]$, где $n = 2 \div 6$.

35) Двуокись полония (PoO_2) образуется из элементов при 250 °С в виде красных кристаллов (т. возг. 885 °С), постепенно переходящих при хранении в более устойчивую при обычных условиях желтую форму. С химической стороны она аналогична двуокиси теллура, но отвечающая ей гидроокись обладает более основными свойствами. Так, для теллура известны лишь основные соли кислородных кислот, тогда как для полония были получены и средние соли [в частности, бесцветные $Po(SO_4)_2$ и $Po(NO_3)_4$]. Напротив, образующиеся при взаимодействии PoO_2 или ее гидроокиси с сильными щелочами соли полонистой кислоты (H_2PoO_3) — полониты — гидролизованы значительно сильнее теллуритов ($[K_2PoO_3]/[KOH]^2 = 8 \cdot 10^{-5}$).

36) И для селеновой, и для теллуровой кислот характерна медленность проявления их окислительного действия (особенно — в разбавленных растворах). В ряде случаев окислительно-восстановительный процесс из-за этого практически не протекает. Относительно быстрее других восстановителей окисляются обеими кислотами галоидные ионы (I', Br', Cl'). Селеновая кислота является более сильным окислителем, чем теллуровая.

37) Свободная селеновая кислота ($K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$) проще всего получается обработкой взвеси Ag_2SeO_3 бромной водой. Реакция идет по уравнению: $Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = 2AgBr\downarrow + H_2SeO_4$. Осадок AgBr отфильтровывают, а избыток брома удаляют кипячением жидкости. Упариванием последней в вакууме и кристаллизацией остатка селеновая кислота может быть выделена как в виде кристаллогидрата $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ (т. пл. 26 °С), так и в безводном состоянии (т. пл. 62 °С). Известны также кристаллогидраты селеновой кислоты с $2H_2O$ (т. пл. —24 °С), $4H_2O$ (т. пл. —52 °С) и $6H_2O$ (т. пл. —68 °С).

В расплавленной безводной селеновой кислоте имеет место равновесие по схеме: $2H_2SeO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + HSe_2O_7^-$. При нагревании она растворяет не только серебро (как H_2SO_4), но и золото. Однако платина в ней не растворяется. Выше 260 °С селеновая кислота переходит в SeO_2. Подобно серной, она очень гигроскопична и обугливает многие органические вещества. Сила селеновой кислоты оценивается в 0,9 от серной. Ион SeO_4^{2-} имеет структуру тетраэдра с расстоянием $d(SeO) = 1{,}65$ Å.

Соли селеновой кислоты легко образуются при действии хлора на щелочные растворы селенитов или сплавлении селенитов с KNO_3. Из реакционной смеси обычно выделяют малорастворимый (около $2 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* при обычных условиях) $BaSeO_4$, обменным разложением которого с сульфатами других металлов можно получать их селенаты. Последние в общем похожи на соответствующие сульфаты, но лучше растворимы в воде и менее устойчивы по отношению к нагреванию.

Производным селеновой кислоты является также имеющий суммарную формулу Se_2O_5 селенат селенила — $(SeO)SeO_4$, по способу образования и свойствам аналогичный его сульфату (доп. 27). Удобнее получать это бесцветное кристаллическое вещество выдерживанием расплавленного SeO_3 при 170 °С или взаимодействием SeO_3 с SeO_2 в жидкой SO_2. В высоком вакууме оно при 145 °С возгоняется без разложения, а выше 185 °С переходит в SeO_2.

38) Свободная теллуровая кислота ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-11}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-15}$) может быть получена взаимодействием элементарного теллура с 30%-ной H_2O_2 (при нагревании на водяной бане). Выделяется она в виде бесцветного кристаллогидрата $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$. Как и у иодной кислоты (VII § 4 доп. 54), водороды воды, входящей в состав этого кристаллогидрата, способны частично или полностью замещаться на металл. Например, известны соли состава Ag_6TeO_6 и Hg_3TeO_6, отвечающие шестиосновной ортотеллуровой кислоте — H_6TeO_6.

Хотя нагреванием последней при 100 ÷ 200 °С может быть получен бесцветный порошок состава H_2TeO_4, однако эта форма для теллура нехарактерна: все двузамещенные теллураты производятся от ортотеллуровой кислоты. При температурах ниже 10 °С сама она выделяется из раствора в виде кристаллогидрата $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O$. Структура H_6TeO_6 отвечает правильному октаэдру с теллуром в центре и гидроксильными группами в вершинах. В концентрированных растворах она несколько полимеризована.

Соли теллуровой кислоты удобно получать сплавлением теллуритов с KNO_3 (нормальные соли состава M_2TeO_3 при 450 °С окисляются уже кислородом воздуха). Наиболее обычными теллуратами являются довольно малорастворимый $Na_2H_4TeO_6$ и легкорастворимый $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$. Шестизамещенная соль натрия (Na_6TeO_6) может быть получена сплавлением H_6TeO_6 с NaOH. На воздухе она постепенно переходит в $Na_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$. По данным рентгеноструктурного анализа Hg_3TeO_6, ион TeO_6^{6-} имеет структуру октаэдра с $d(TeO) = 1{,}98$ Å.

39) При нагревании H_6TeO_6 в запаянной трубке до 140 °С образуется т. н. аллотеллуровая кислота — вязкая жидкость, полностью смешивающаяся с водой и обладающая ясно выраженными кислотными свойствами. Она представляет собой, по-видимому, раствор смеси полимерных теллуровых кислот. При хранении водного раствора аллотеллуровая кислота постепенно переходит обратно в H_6TeO_6.

40) Трехокись селена (т. пл. 121 °С) удобно получать по схеме: $K_2SeO_4 + SO_3 = K_2SO_4 + SeO_3$. Теплота ее образования из элементов равна 41 *ккал/моль*. Основной молекулярной формой этого вещества для всех агрегатных состояний является тетрамер $(SeO_3)_4$ (рис. VIII-33), в котором атомы селена [$d(SeSe) = 3{,}13$ Å] соединены друг с другом кислородными мостиками [$d(SeO) = 1{,}80$ Å] и имеют по два «собственных» атома кислорода [$d(SeO) = 1{,}56$ Å]. В парах присутствуют и мономерные молекулы SeO_3 (при 120 °С порядка 25%) с $d(SeO) = 1{,}69$ Å. Расплавленный селентриоксид весьма склонен к переохлаждению, а твердый известен в двух формах (из которых одна нестабильна). Выше 180 °С он разлагается на SeO_2 и кислород, но в вакууме может быть возогнан без разложения.

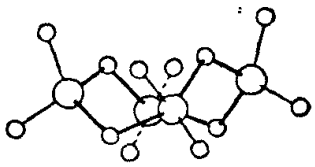


Рис. VIII-33. Схема строения $(SeO_3)_4$.

Селентриоксид обладает настолько сильными окислительными свойствами, что окисляет HCl до свободного хлора даже при охлаждении. Однако из раствора в жидкой SO_2 он может быть выделен без изменения. Избытком серы SeO_3 восстанавливается до элементарного селена, а при взаимодействии его с селеном или теллуром образуются зеленые вещества, по-видимому, аналогичные двутрехокиси серы (§ 1 доп. 89). Известен и зеленый $SSeO_3$.

41) При растворении SeO_3 в H_2SeO_4 образуются более или менее нестойкие пирокислоты селена — $H_2Se_2O_7$ (т. пл. 19 °С), $H_4Se_3O_{11}$ (т. пл. 25 °С с разл.), $H_2Se_3O_{10}$ (т. пл. 39 °С с разл.). Пироселенат калия $K_2Se_2O_7$ (т. пл. 280 °С) может быть получен осторожным нагреванием $KHSeO_4$ (т. е. аналогично пиросульфату). Соли щелочных металлов типа $M_2Se_3O_{10}$ при накаливании переходят сперва в $M_2Se_2O_7$ и затем в M_2SeO_4. Известны также образующиеся при взаимодействии SO_3 и H_2SeO_4 смешанные селено-серные пирокислоты H_2SeSO_7 (т. пл. 7 °С) и $H_2SeS_2O_{10}$ (т. пл. 20 °С) и отвечающие им калийные соли — K_2SeSO_7 (т. пл. 122 °С) и $K_2SeS_2O_{10}$. Водой все эти вещества тотчас же разлагаются.

42) Кипячение Na_2SeO_3 с элементарной серой в щелочной среде ведет, по-видимому, к образованию аналогичного тиосульфату тиоселената натрия — Na_2SSeO_3. Отмечалось также существование светло-желтого маслянистого диэфирата тиоселеновой кислоты — $H_2SSeO_3 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

43) Взаимодействием селената бария с фторсульфоновой кислотой по схеме $BaSeO_4 + 2HSO_3F = BaSO_4 + SeO_2F_2 + H_2SO_4$ может быть получен оксофторид селена SeO_2F_2, представляющий собой бесцветный газ (т. пл. —100, т. кип. —8 °С), значительно более реакционноспособный, чем SO_2F_2. Известны также оксофториды состава $SeOF_6$ (т. пл. —54, т. кип. —29 °С) и $Se_2O_2F_{10}$ (т. пл. —63, т. кип. —76 °С). Первый из них представляет собой производное фторноватистой кислоты (F_5SeOF), второй — перекисное соединение ($F_5SeOOSeF_5$).

44) Свободная фторселеновая кислота ($HSeO_3F$) была получена растворением SeO_3 в HF. Она представляет собой бесцветную вязкую жидкость, дымящую на воздухе и обладающую очень сильными окислительными свойствами. Водой как сама $HSeO_3F$, так и ее соли $MSeO_3F$ (где M — Cs ÷ Li) очень быстро гидролитически разлагаются до HF и $HSeO_4^-$.

45) Аналогичная по составу хлорселеновая кислота ($HSeO_3Cl$) была синтезирована взаимодействием HCl и SeO_3 в жидкой SO_2. Она представляет собой бесцветную кристаллическую массу, устойчивую примерно до —10 °С и бурно реагирующую с водой. Отвечающие ей соли (хлорселенаты) не получены.

46) Для теллура известен ряд кислот состава $TeF_n(OH)_{6-n}$, более сильных, чем H_6TeO_6. Из них лучше изучена пентафтортеллуровая — $HOTeF_5$, которая представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 40, т. кип. 60 °С) и является очень сильной одноосновной кислотой, но в водном растворе быстро гидролизуется до HF и H_6TeO_6. Из ее хорошо растворимых солей NH_4OTeF_5 возгоняется при 140 °С с небольшим разложением, а производные калия и цезия устойчивы до 350 °С. Взаимодействием XeF_2 с $HOTeF_5$ были получены $FXeOTeF_5$ и $Xe(OTeF_5)_2$. Первое из этих соединений представляет собой желтоватую жидкость, второе — бесцветные кристаллы (т. пл. 36 °С).

Вместе с тем для гидроокиси TeF_5OH, которую можно рассматривать и как отвечающее катиону TeF_5^+ основание, известны соединения, по своему составу формально являющиеся солями этого катиона — TeF_5SO_3F, TeF_5HSO_4 и $(TeF_5)_2SO_4$. Получен также оксофторид состава $Te_3O_2F_{14}$.

47) Аналогичную пентафтортеллуровой кислоту селена — $HOSeF_5$ лучше всего получать взаимодействием SeO_2F_2 с KHF_2 и избытком HSO_3F. Она представляет собой бесцветные летучие кристаллы (т. пл. 38, т. кип. 44 °С), разъедающие стекло и металл, а из NaCl выделяющие хлор.

48) Трехокись теллура может быть получена обезвоживанием теллуровой кислоты при 300—350 °С. Образующаяся при этом желтая TeO_3 аморфна и крайне малорастворима в холодной воде (примерно 0,5 *г/л*). Соляную кислоту TeO_3 окисляет лишь при нагревании (в отличие от SeO_3).

49) Длительным выдерживанием TeO_3 при 406 °С был получен светло-желтый окисел состава Te_2O_5, переходящий в TeO_2 лишь при 485 °С. Он плохо растворим в воде, но хорошо растворяется в крепком растворе KOH. Данные магнитного исследования говорят за то, что этот окисел является производным пятивалентного теллура.

50) Взаимодействием эквимолярных количеств $HSeO_3Cl$ и 100%-ной H_2O_2 при —40 °С была получена мононадселеновая кислота — H_2SeO_5. Около —10 °С она представляет собой твердое белое вещество, при нагревании до комнатной температуры разлагающееся с отщеплением O_2. Ее натриевая соль образуется при осторожной нейтрализации интенсивно охлаждаемого 40%-ного раствора H_2SeO_4 посредством твердой Na_2O_2. Попытка синтеза $H_2Se_2O_8$ успехом не увенчалась. Имеется также указание на возможность получения надселенистой кислоты — $(HO)_2Se^{IV}(O_2)$ (взаимодействием тщательно измельченной SeO_2 с 100%-ной H_2O_2 при 0 °С).

51) Добавлением спирта к водным растворам теллуратов, содержащим также крепкую H_2O_2, могут быть выделены кристаллические надтеллураты типа $K_2H_4TeO_7$ или $K_2H_4TeO_8$. Соли эти являются производными неизвестных в свободном состоянии надтеллуровых кислот H_6TeO_7 или H_6TeO_8, которые производятся от ортотеллуровой кислоты замещением в ней части гидроксилов на перекисные группировки OOH. Разбавленные растворы таких кислот могут быть получены ионным обменом солей на кислой смоле. При попытке концентрирования они разлагаются с отщеплением кислорода.

§ 5. Подгруппа хрома. По содержанию в земной коре *хром* ($6 \cdot 10^{-3}$ %), *молибден* ($3 \cdot 10^{-4}$ %) и *вольфрам* ($6 \cdot 10^{-4}$ %) относятся к довольно распространенным элементам. Встречаются они исключительно в виде соединений.[1—4]

Основной рудой хрома является природный хромистый железняк ($FeO \cdot Cr_2O_3$). Из молибденовых руд наиболее важен минерал молибденит (MoS_2), из руд вольфрама — минералы вольфрамит ($xFeWO_4 \cdot yMnWO_4$) и шеелит ($CaWO_4$).[5, 6]

Для получения элементарного хрома удобно исходить из смеси его окиси (Cr_2O_3) с порошком алюминия. Начинающаяся при нагревании

реакция идет по уравнению

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr + 129\ ккал$$

Молибден и вольфрам могут быть получены восстановлением их окислов при высоких температурах углем или водородом.[7, 8]

В компактном виде элементы подгруппы хрома представляют собой серовато-белые блестящие металлы. Их важнейшие константы сопоставлены ниже.

	Cr	Mo	W
Плотиость, *г/см*³	7,2	10,2	19,3
Температура плавления, °С	1875	2615	3387
Температура кипения, °С	2570	4830	5370
Относительиая электропроводность (Hg = 1)	5	20	18

Очень чистые металлы хорошо поддаются механической обработке, но уже следы примесей сообщают им твердость и хрупкость. Технический хром чрезвычайно тверд. Молибден и вольфрам значительно мягче. По отношению к воздуху и воде Cr, Mo и W при обычных условиях вполне устойчивы. Их основным потребителем является металлургическая промышленность, где эти металлы используются в производстве специальных сталей.[9–18]

В обычных условиях все три металла заметно взаимодействуют лишь с фтором, но при достаточном нагревании более или менее энергично соединяются и с другими типичными металлоидами. Общим для них является отсутствие химического взаимодействия с водородом.[19–21]

При переходе в подгруппе сверху вниз (Cr ⟶ Mo ⟶ W) химическая активность металлов уменьшается. Особенно наглядно сказывается это на их отношении к кислотам. Хром растворим в разбавленных HCl и H_2SO_4. На молибден они не действуют, но в горячей крепкой H_2SO_4 металл этот растворяется. Вольфрам устойчив по отношению ко всем обычным кислотам и их смесям (кроме $HF + HNO_3$). Перевод молибдена и вольфрама в растворимое соединение легче всего осуществляется путем сплавления с селитрой и содой по схеме

$$Э + 3NaNO_3 + Na_2CO_3 = Na_2ЭO_4 + 3NaNO_2 + CO_2\uparrow$$

Для элементов подгруппы хрома известны соединения, отвечающие различным валентностям, вплоть до VI. Из всех них сколько-нибудь значительное применение находят только производные шестивалентных элементов и трехвалентного хрома, причем важнее других хромовые препараты. Соединения низших степеней окисления Mo и W еще сранительно плохо изучены.[22, 23]

Наиболее характерны для элементов подгруппы хрома те производные, в которых они *шестивалентны.* Из отвечающих этой валентности трехокисей ($ЭO_3$) при накаливании металлов на воздухе образуются лишь бесцветная MoO_3 и светло-желтая WO_3. Темно-красная CrO_3 может быть получена только косвенным путем (исходя из более сложных соединений). Все эти трехокиси при обычных условиях тверды.

Будучи типичным кислотным ангидридом, CrO_3 растворяется в воде с образованием характеризующейся средней силой *хромовой* кислоты — H_2CrO_4. Хромовый ангидрид ядовит и является очень сильным окислителем. Уже выше 200 °С он начинает разлагаться по суммарной схеме

$$4CrO_3 = 2Cr_2O_3 + 3O_2$$

Напротив, MoO_3 и WO_3 около 1000 °С испаряются без разложения.[24–26]

Растворимость MoO_3 и WO_3 в воде очень мала, но в щелочах они растворяются с образованием солей *молибденовой* и *вольфрамовой* кислот. Последние в свободном состоянии представляют собой почти нерастворимые порошки белого (H_2MoO_4) или желтого (H_2WO_4) цвета. При нагревании обе кислоты легко отщепляют воду и переходят в соответствующие трехокиси.[27]

По ряду Cr—Mo—W сила кислот $H_2ЭO_4$ уменьшается. Большинство их солей малорастворимо в воде. Из производных чаще встречающихся металлов хорошо растворимы: хроматы — лишь Na^+, K^+, Mg^{2+} и Ca^{2+}, молибдаты и вольфраматы — только Na^+ и K^+. Хромовокислые соли окрашены, как правило, в светло-желтый цвет иона CrO_4^{2-}, молибденово- и вольфрамовокислые — бесцветны.

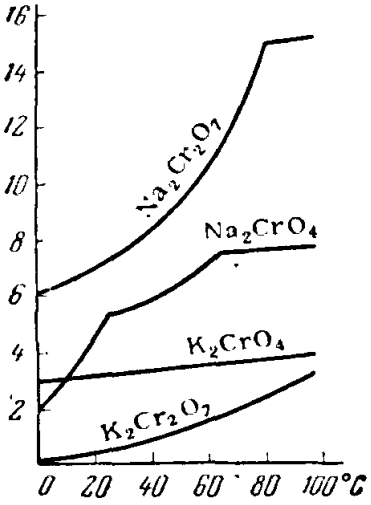


Рис. VIII-34. Растворимость хроматов и бихроматов (*моль/л* H_2O).

Кроме кислот типа $H_2ЭO_4$ для хрома и его аналогов существуют также отвечающие общей формуле $H_2Э_2O_7$ и по строению аналогичные пиросерной кислоте. Наибольшее значение из них имеет *двухромовая* кислота — $H_2Cr_2O_7$. Сама она известна только в растворе, но ее соли (двухромовокислые, или бихроматы), $K_2Cr_2O_7$ («хромпик») и $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ — особенно, являются наиболее обычными хромовыми препаратами и исходными продуктами для получения остальных соединений этого элемента.[28–31]

Подобно самому иону $Cr_2O_7^{2-}$, большинство бихроматов имеет красно-оранжевую окраску. Растворимость их в общем выше, чем соответствующих хроматов. Данные для солей натрия и калия приведены на рис. VIII-34.

Растворы бихроматов показывают кислую реакцию, обусловленную тем, что ион Cr_2O_7'' реагирует с водой по схеме

$$H_2O + Cr_2O_7'' \rightleftharpoons 2HCrO_4' \rightleftharpoons 2H^+ + 2CrO_4''$$

Как видно из уравнения, прибавление к раствору кислот (ионов H^+) должно смещать равновесие влево, а прибавление щелочей (ионов OH') — вправо. В соответствии с этим из бихроматов легко получить хроматы, и наоборот, например по реакциям

$$K_2Cr_2O_7 + 2KOH = 2K_2CrO_4 + H_2O$$

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Соли хромовых кислот в кислой среде являются сильными окислителями (Cr^{VI} восстанавливается до Cr^{III}). Например, ими уже на холоду окисляется HI, а при нагревании — HBr и даже HCl. Реакции идут по схеме

$$K_2Cr_2O_7 + 14HГ = 2KГ + 2CrГ_3 + 3Г_2 + 7H_2O$$

Обладающая очень сильным окислительным действием смесь равных объемов насыщенного на холоду раствора $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной H_2SO_4 («хромовая смесь») применяется в лабораторнях для мытья химической посуды.[32–35]

При взаимодействии CrO_3 и газообразного хлористого водорода образуется хлористый хромил (CrO_2Cl_2), представляющий собой красно-бурую жидкость. Соединения типа $ЭO_2Cl_2$ (при обычных усло-

виях твердые) известны также для Mo и W. С водой все они взаимодействуют по схеме

$$ЭO_2Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows ЭO_2(OH)_2 + 2HCl$$

В случае хрома равновесие практически нацело смещено вправо, т. е. хлористый хромил (подобно SO_2Cl_2) является типичным хлорангидридом. Производные Mo и W гидролизованы значительно меньше, что указывает на наличие у молибденовой и вольфрамовой кислот заметно выраженной амфотерности. В противоположность своим аналогам хлористый хромил является сильным окислителем.[36–54]

Как уже отмечалось, из производных Cr, Mo и W в низших валентностях практически важнее других соединения трехвалентного хрома. *Окись хрома* (Cr_2O_3) легко образуется при накаливании порошка металлического хрома на воздухе:

$$4Cr + 3O_2 = 2Cr_2O_3 + 540\ ккал$$

Она представляет собой очень тугоплавкое темно-зеленое вещество, нерастворимое не только в воде, но и в кислотах. Благодаря своей интенсивной окраске и большой устойчивости к атмосферным влияниям окись хрома служит прекрасным материалом для изготовления масляных красок («хромовая зелень»).[55–56]

Как Cr_2O_3, так и отвечающие ей соли обычно получают не из металла, а путем восстановления производных шестивалентного хрома, например, по реакции

$$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$$

Из солей окиси хрома (с катионом Cr^{3+}) наиболее интересны хромовые квасцы — темно-фиолетовое кристаллическое соединение состава $K_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Действием NH_4OH на раствор $Cr_2(SO_4)_3$ может быть получен серо-синий осадок малорастворимого в воде *гидрата окиси хрома* [$Cr(OH)_3$]. Последний имеет ясно выраженный амфотерный характер. С кислотами он дает соли окиси хрома, а при действии сильных щелочей — соли *хромистой* кислоты [$HCrO_2$, т. е. $Cr(OH)_3 - H_2O$] с анионом CrO_2^-, называемые хромитами. Например:

$$Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + KOH = KCrO_2 + 2H_2O$$

Таким образом, для растворенной части гидроокиси хрома одновременно имеют место следующие равновесия:

$$Cr''' + 3OH' \rightleftarrows Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 \rightleftarrows HCrO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + CrO_2^- + H_2O$$

При добавлении кислот (H^+) эти равновесия смещаются влево, при добавлении щелочей (OH') — вправо.

Сама по себе электролитическая диссоциация $Cr(OH)_3$ и по тому и по другому направлению невелика, так как и основные, и особенно кислотные свойства гидроокиси хрома выражены довольно слабо. Поэтому соли трехвалентного хрома подвергаются в растворах значительному гидролизу, а растворимые хромиты при отсутствии достаточного избытка щелочи гидролизованы практически нацело. Примером нерастворимого в воде хромита может служить природный хромистый железняк [$Fe(CrO_2)_2$].

Если в кислой среде производные шестивалентного хрома легко восстанавливаются до наиболее устойчивых при этих условиях солей Cr^{3+}, то в щелочной среде производные трехвалентного хрома довольно легко окисляются до хроматов свободными галоидами, перекисью водорода и т. д., например, по реакциям

$$2KCrO_2 + 3Br_2 + 8KOH = 6KBr + 2K_2CrO_4 + 4H_2O$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH = 3Na_2SO_4 + 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

Однако под действием кислорода воздуха окисление не идет.[57–69]

При сопоставлении свойств серы и элементов обеих следующих за ней подгрупп наблюдается соответствие основных данных опыта учению об электронных аналогах: в производных высшей валентности аналогия серы с элементами подгруппы хрома выражена сильнее, чем с селеном и теллуром; напротив, в соединениях низших валентностей имеет место аналогия по ряду S—Se—Te, тогда как члены подгруппы хрома теряют сходство с серой.

Действительно, кислоты H_2EO_4 характерны для всех рассматриваемых элементов, но закономерное уменьшение их силы наблюдается лишь по ряду S—Cr—Mo—W (тогда как селеновая кислота по силе почти равна серной). Характерные для серы и членов подгруппы хрома соединения типа EO_2Cl_2 у селена и теллура не существуют.

С другой стороны, характерные для S, Se и Te водородные соединения EH_2 не имеют себе подобных в подгруппе хрома. Точно так же сходны у S, Se и Te окислы EO_2 и производные от них кислоты H_2EO_3, тогда как для элементов подгруппы хрома соответствующие окислы малохарактерны (и имеют скорее основные свойства).

Дополнения

1) Хром был открыт в 1797 г., Mo — в 1778 г., W — в 1781 г. По всем трем элементам имеются монографии. *

2) Природный *хром* состоит из изотопов с массовыми числами 50 (4,3%), 52 (83,8%, 53 (9,5%), 54 (2,4%), *молибден* — из изотопов 92 (15,9%), 94 (9,1%), 95 (15,7%), 96 (16,5%), 97 (9,5%), 98 (23,7%), 100 (9,6%), а *вольфрам* — из изотопов 180 (0,1%), 182 (26,4%), 183 (14,4%), 184 (30,7%), 186 (28,4%).

3) Электронное строение атомов Cr ($3d^54s$) и Mo ($4d^55s$) соответствует их потенциальной шестивалентности уже в основном состоянии. Напротив, атом W ($5d^46s^2$) сам по себе четырехвалентен, но возбуждение его шестивалентного состояния ($5d^56s$) требует затраты лишь 8 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации (*эв*) хрома и его аналогов сопоставлены ниже:

	I	II	III	IV	V	VI
Cr	6,76	16,49	30,95	49,6	73	90,6
Mo	7,10	16,15	27,13	46,4	61,2	68
W	7,98	(14,1)	(24,1)	(35,4)	(47,7)	(60,9)

Сродство атома W к электрону оценивается в 12 *ккал/г-атом*.

4) Наличие в почве следов молибдена, по-видимому, необходимо для нормального развития растительных организмов. Особенно это относится к растениям семейства бобовых. Вместе с тем установлено, что избыточное содержание молибдена в корме рогатого скота вызывает желудочные заболевания, а избыток его в продуктах питания человека способствует развитию подагры.

* Салли А. Г., Брэндз Э. А. Хром. Изд. 2-е. Пер. с англ., под ред. В. А. Боголюбова. М., «Металлургия», 1971, 360 с. Зеликман А. Н. Молибден. М., «Металлургия», 1970. 440 с. Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я. Молибден и вольфрам. М., «Наука», 1968. 141 с. Смителье К. Д. Вольфрам. Пер. с англ., под ред. Р. Б. Котельникова и Я. Д. Пахомова. М., Металлургиздат, 1958. 414 с.

5) Ежегодная мировая (без СССР) добыча хрома (в рудах) составляет около 2 млн. *т*. Молибдена и вольфрама добывается примерно по 50 тыс. *т*.

6) При получении элементов подгруппы хрома первой задачей является выделение их окислов. Для этого обычно пользуются следующими схемами процессов. Хромистый железняк сплавляют с содой в присутствии кислорода воздуха [$4(FeO \cdot Cr_2O_3) + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 8Na_2CrO_4 + 8CO_2$], после чего выделенный из сплава Na_2CrO_4 переводят в $Na_2Cr_2O_7$ [по схеме $2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O$], а последний восстанавливают до Cr_2O_3 углем [$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$].

Полученный из вольфрамита путем подобного же сплавления с содой [по реакциям $4FeWO_4 + 4Na_2CO_3 + O_2 = 4Na_2WO_4 + 2Fe_2O_3 + 4CO_2$ и $6MnWO_4 + 6Na_2CO_3 + O_2 = 6Na_2WO_4 + 2Mn_3O_4 + 6CO_2$] вольфрамат натрия разлагают соляной кислотой и выделившуюся H_2WO_4 прокаливают до перехода ее в WO_3. Молибденит переводят в MoO_3 обжигом на воздухе: $2MoS_2 + 7O_2 = 4SO_2 + 2MoO_3$.

7) При алюмотермическом получении хрома к исходной Cr_2O_3 обычно добавляют немного CrO_3 (чтобы процесс протекал энергичнее). В результате реакции образуются два слоя, из которых верхний содержит красную (от следов окиси хрома) окись алюминия, а нижний — примерно 99,5%-ный хром. Восстановление MoO_3 и WO_3 водородом до металлов легко идет выше 500 °С.

8) Из руд Cr, Mo и W обычно выплавляют не чистые металлы, а их высокопроцентные сплавы с железом. Исходным материалом для приготовления феррохрома (не менее 60% Cr) является непосредственно хромистый железняк. Молибденит предварительно переводят в MoO_3, исходя из которой затем и готовят ферромолибдена (не менее 55% Mo). Для получения ферровольфрама (65—80% W) могут служить бедные марганцем вольфрамиты.

9) Теплоты плавления рассматриваемых элементов составляют 3,3 (Cr), 6,6 (Mo) и 8,4 (W) *ккал/г-атом*, теплоты испарения — 83 (Cr), 142 (Mo) и 191 (W) *ккал/г-атом*, теплоты атомизации (при 25 °С) — 95 (Cr), 158 (Mo) и 204 (W) *ккал/г-атом*. У хрома при 1840 °С отмечен переход из одной аллотропической формы в другую (теплота перехода 0,4 *ккал/г-атом*).

10) Очень чистый хром может быть получен, например, перегонкой электролитически осажденного металла в высоком вакууме. Он пластичен, однако, уже при хранении на воздухе поглощает следы газов (O_2, N_2, H_2) и теряет пластичность.

11) Введение Cr, Mo и W в состав сталей сильно увеличивает их твердость. Такие стали применяются главным образом при изготовлении ружейных и орудийных стволов, броневых плит, рессор и режущего инструмента. Обычно эти стали очень устойчивы также по отношению к различным химическим воздействиям. Примесь молибдена была обнаружена в старинных японских мечах, а вольфрама — в дамасских кинжалах. Уже небольшая присадка молибдена (порядка 0,25%) сильно улучшает механические свойства чугуна.

12) Сталь с содержанием 15—18% W, 2—5% Cu и 0,6—0,8% C может быть сильно нагрета без потери твердости. При содержании более 10% Cr сталь почти не ржавеет. Поэтому из нее делают, в частности, лопатки турбин и корпуса подводных лодок. Сплав 35% Fe, 60% Cr и 5% Mo отличается своей кислотоупорностью. Еще в большей степени это относится к сплавам Mo с W, которые могут во многих случаях служить для замены платины. Сплав W с Al («партиниум») применяется при изготовлении автомобильных и авиационных моторов. Сплавы на основе молибдена сохраняют механическую прочность при весьма высоких температурах (но нуждаются в защитном от окисления покрытии).

13) Помимо введения в специальные стали, хром используется для покрытия металлических изделий, поверхность которых должна оказывать большое сопротивление износу (калибры и т. п.). Подобное хромирование осуществляется электролитическим путем, причем толщина наносимых пленок хрома, как правило, не превышает 0,005 *мм*. Металлический молибден применяется главным образом в электровакуумной промышленности. Из него обычно делают подвески для нитей накала

электроламп. Попеременным опусканием и извлечением конца тонкой молибденовой или вольфрамовой проволоки в расплавленный нитрит натрия ($NaNO_2$) можно получать тончайшие острия.

Так как вольфрам является наиболее тугоплавким из всех металлов, он особенно пригоден для изготовления нитей электроламп, некоторых типов выпрямителей переменного тока (так называемых кенотронов) и антикатодов мощных рентгеновских трубок. Громадное значение имеет вольфрам также для производства различных сверхтвердых сплавов, употребляемых в качестве наконечников резцов, сверл и т. д.

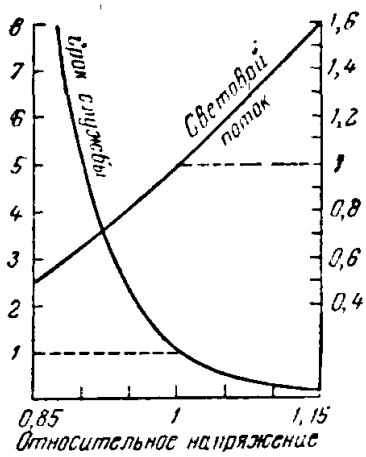


Рис. VIII-35. Относительные характеристики ламп накаливания.

14) Лампы накаливания являются в настоящее время основным средством искусственного освещения. Для повышения коэффициента их полезного действия температура нити накала должна быть возможно более высокой (так как световая отдача раскаленного тела пропорциональна четвертой степени его абсолютной температуры). В современных электролампах нити накала работают при температурах около 2600 °С, что возможно лишь благодаря исключительной тугоплавкости и нелетучести вольфрама. Как видно из рис. VIII-35, отклонения в ту или иную сторону от нормального для данной лампы напряжения (принятого за единицу) существенно сказываются и на ее световой отдаче, и на сроке службы. Мировое производство электроламп исчисляется миллиардами штук ежегодно.

15) При длительной работе обычной электролампы вольфрам с ее нити постепенно испаряется и оседает темным слоем на стекле, а становящаяся все более тонкой нить накала наконец перегорает. Этот процесс «старения» можно сильно задержать введением в лампу следов иода: образующийся при сравнительно невысоких температурах летучий WI_2 затем разлагается на накаленной нити, тем самым возвращая ей испарившийся металл (ср. VII § 4 доп. 19). Подобные «иодные лампы» могут при очень малых размерах быть гораздо ярче обычных (за счет повышения температуры накала), причем их близкий по спектральному составу к дневному световой поток постоянен в течение всего срока службы. Они работают в стационарном режиме уже через $^1/_2$ *сек* после включения и передают тепло в окружающее пространство более чем на 80% лучеиспусканием. Мощные установки такого типа с успехом используются для нагревательных целей, вообще же впервые реализованные в 1959 г. иодные лампы уже находят самые разнообразные области применения. Обычно их делают из кварцевого стекла и заполняют (под давлением в несколько атмосфер) ксеноном с примесью паров иода. Важно, чтобы все внутренние металлические детали были только вольфрамовыми.

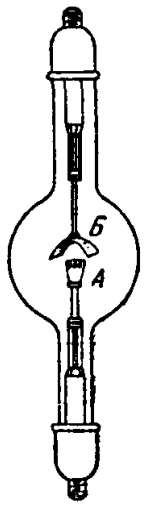


Рис. VIII-36. Схема кенотрона.

16) Работа широко применяемого в практике кенотронного выпрямителя основана на способности сильно нагретых металлов испускать электроны. Простейший кенотрон (рис. VIII-36) представляет собой эвакуированный стеклянный баллон, содержащий два электрода: один — в виде вольфрамовой спирали (*А*), другой — в виде пластинки (*Б*). Если такой прибор с накаленной (от отдельного источника тока) спиралью включить в цепь переменного тока, то при минусе на спирали электроны переходят на второй электрод и во внешней цепи идет ток. Напротив, при плюсе на спирали внешняя цепь остается разомкнутой. Таким образом, направление тока все время сохраняется неизменным, т. е. переменный ток превращается в постоянный (точнее, пульсирующий постоянный). Основное преимущество кенотронов перед другими видами выпрямителей заключается в возможности выпрямлять при их помощи токи весьма высокого напряжения. Работа выхода электрона составляет для вольфрама 4,5 *эв*, а для молибдена 4,3 *эв*.

17) Сверхтвердые сплавы («победит» и т. п.) содержат обычно 80—87% W, 6—15% Co и 5—7% C. Изготовляются они методом порошковой металлургии. Сущность этого метода заключается в накаливании до спекания спрессованной смеси порошкообразных исходных веществ (иногда с ее последующей механической обработкой в горячем состоянии). Так как спекание осуществляется при гораздо более низких температурах, чем плавление данного вещества, метод порошковой металлургии часто используется и для изготовления (обычно — под давлением) различных металлических изделий.

18) С помощью порошковой металлургии получают, в частности, весьма важные для современной техники материалы на основе сочетания огнеупорных веществ (как правило — окислов) с металлами. Подобные материалы — *керметы* — характеризуются особой стойкостью при высоких температурах. Состав их может быть очень разнообразен. Например, был предложен кермет, состоящий из 83% Cr_2O_3, 2% WC и 15% Ni, в котором никель играет роль связки между частицами двух других веществ. Важной группой керметов являются обладающие высокой термической стойкостью и хорошей прочностью композиции из хрома и окиси алюминия (например, 72% Cr и 28% Al_2O_3).

19) Электролитически осажденный хром содержит много (порядка десятков объемов) растворенного водорода, который прочно удерживается металлом в обычных условиях, но может быть удален нагреванием под вакуумом. При определенных условиях электролиза получается гидрид точного состава CrH, характеризующийся определенной кристаллической структурой [в которой водород гексакоординирован и $d(CrH) = 1{,}91$ Å]. Из газовой фазы хром начинает заметно поглощать водород лишь при высоких температурах. То же, но в значительно меньшей степени, относится к молибдену и вольфраму.

20) Вместе с тем для вольфрама существует гидрид состава $WH_6 \cdot 2L$ [где L — $P(CH_3)_2C_2H_5$], в известной мере аналогичный рениогидридам (VII § 6 доп. 60). Он был получен восстановлением $WCl_4 \cdot 2L$ посредством $NaBH_4$ в метиловом спирте и представляет собой белое кристаллическое вещество (т. пл. 112 °C с разл.), хорошо растворимое в органических растворителях. При действии на него разбавленной HCl происходит выделение водорода с образованием исходного $WCl_4 \cdot 2L$.

21) В ряду напряжений хром располагается между Zn и Fe, между тем на холоду внесенный в HCl металл начинает растворяться не сразу. Обусловлено это наличием на его поверхности тончайшего (и поэтому незаметного), но очень плотного слоя химически малоактивной окиси (Cr_2O_3), препятствующей взаимодействию металла с кислотой. Окись эта растворяется в HCl при нагревании и может быть удалена также простым соскабливанием погруженной в жидкость поверхности. Однако на воздухе к хрому возвращается его пассивность. Таким образом, по существу хром на воздухе окисляется, но практически окисление незаметно, так как образовавшийся слой окиси предохраняет металл от дальнейшего разрушения. С образованием подобной защитной пленки связана и пассивность хрома по отношению к азотной кислоте (и другим окислителям). Пассивирование под действием окислителей довольно характерно также для молибдена и вольфрама. При температуре красного каления Cr, Mo и W взаимодействуют с водяным паром, вытесняя водород.

22) Суммарным переходам по схеме $Э^{+6} + 6e = Э$ отвечают следующие окислительно-восстановительные потенциалы в кислой (первая цифра) и щелочной (вторая цифры) средах: +0,29 и —0,51 (Cr), 0,0 и —1,05 (Mo), —0,09 и —1,25 (W). Наиболее типичные для хрома изменения значности характеризуются приводимыми ниже потенциалами:

Значность	0	+2	+3	+6
Кислая среда	—0,91	—0,41	+1,33	
Щелочная среда . . .	—1,4	—1,1	—0,13	

По электрохимическим свойствам молибдена и вольфрама имеется обзорная статья *.

* Сперанская Е. Ф., Мерцалова В. Е., Кулиев И. И., Успехи химии, 1966, № 12, 2129.

23) Все производные шестивалентного хрома сильно ядовиты. При попадании на кожу или слизистые оболочки они вызывают местное раздражение (иногда с образованием язв), а при вдыхании в распыленном состоянии способствуют возникновению рака легких. Предельно допустимым их содержанием в воздухе производственных помещений считается 0,0001 *мг/л*.

24) Теплота образования из элементов возрастает по ряду CrO_3 (138) — MoO_3 (180) — WO_3 (201 *ккал/моль*). При нагревании трехокиси молибдена (т. пл. 795, т. кип. 1155 °С) она желтеет, а трехокись вольфрама (т. пл. 1470 °С под давл.) становится оранжевой. Первый из этих окислов начинает заметно возгоняться выше 650 °С, второй — выше 850 °С. В парах оба они частично полимеризованы (с образованием преимущественно молекул $Э_3O_9$). И для MoO_3, и для WO_3 известны продукты присоединения фторидов щелочных металлов (кроме лития) типа $ЭO_3 \cdot MF$. Описаны также представители типа $WO_3 \cdot 3MF$, где M — Cs, Rb, K.

25) В присутствии водяного пара летучесть MoO_3 и WO_3 заметно повышается. Обусловлено это, по-видимому, газофазными реакциями типа $ЭO_3 + H_2O \rightleftarrows ЭO_2(OH)_2$, равновесия которых при высоких температурах смещаются вправо, а при более низких — влево. Вероятно, то же относится и к летучести твердого CrO_3.

26) Характер промежуточных продуктов термического разложения CrO_3 (т. пл. 196 °С) зависит от условий проведения этого процесса. Области их устойчивости приблизительно соответствуют схеме

$$CrO_3 \xrightarrow{220} Cr_3O_8 \xrightarrow{280} Cr_2O_5 \xrightarrow{370} CrO_2 \xrightarrow{450\ °C} Cr_2O_3$$

Отмечалось существование окислов и более сложного состава.

27) Растворимость MoO_3 и WO_3 в воде составляет соответственно около 0,4 и 0,02 *г/л*. Константы первой ступени кислотной и основной диссоциации H_2MoO_4 имеют порядок соответственно 10^{-2} и 10^{-13}. Вольфрамовая кислота известна в двух формах — белой и желтой. Первая осаждается при взаимодействии растворов вольфрамовокислых солей с разбавленными сильными кислотами на холоду, вторая — с более крепкими сильными кислотами при нагревании. Менее устойчивая белая форма постепенно переходит в желтую. Первая из них представляет собой, по-видимому, коллоидный осадок переменного состава ($WO_3 \cdot xH_2O$), вторая — определенное химическое соединение ($H_2WO_4 \cdot H_2O$). Ионы MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} имеют структуру тетраэдров с атомом Э в центре [d(MoO) = 1,77, d(WO) = 1,79 Å].

28) Накаливание безводного $Na_2Cr_2O_7$ (т. пл. 320 °С) выше 400 °С сопровождается его термическим разложением по уравнению: $4Na_2Cr_2O_7 = 4Na_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$. Хромпик (т. пл. 398 °С) разлагается аналогично, но лишь при более высоких температурах. Хроматы натрия и калия плавятся соответственно при 790 и 968 °С, т. е. значительно выше бихроматов. Ион CrO_4^{2-} имеет структуру тетраэдра с d(CrO = = 1,65 Å и κ(CrO) = 5,6, а ион $Cr_2O_7^{2-}$ — структуру $O_3Cr—O—CrO_3$ с $\angle CrOCr = 115°$ и d(OCr) = 1,91 Å.

29) Для константы равновесия $K = [Cr_2O_7^{2-}]/[HCrO_4^-]^2$ при 20 °С в зависимости от ионной силы раствора даются значения 100 ($\mu = 1{,}0$) или 80 ($\mu = 0{,}5$). Хромовая кислота ($K_1 = 2 \cdot 10^{-1}$ и $K_2 = 3 \cdot 10^{-7}$) значительно слабее двухромовой ($K_2 = 2 \cdot 10^{-2}$). Последняя является простейшим представителем так называемых *изополикислот* общей формулы $mH_2O \cdot nЭO_3$ (где $n > m$), известных в виде их солей. Помимо оранжево-красных бихроматов ($m = 1$, $n = 2$), получены темно-красные трихроматы ($m = 1$, $n = 3$) и коричнево-красные тетрахроматы ($m = 1$, $n = 4$). Из них $K_2Cr_3O_{10}$ и $K_2Cr_4O_{13}$ плавятся с разложением (переходя в $K_2C_2O_7$) соответственно при 243 и 210 °С. Образование подобных и более сложных изополисолей особенно характерно для молибдена и вольфрама. По мере усложнения состава изополикислот сила их обычно возрастает.

30) Предельным типом изополикислот ($n = \infty$) является соответствующий свободный ангидрид. Из относящихся сюда соединений MoO_3 и WO_3 образуются непосредственно при накаливании металлов на воздухе. Игольчатые кристаллы CrO_3 вы-

деляются при стоянии смеси 10%-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ с концентрированной H_2SO_4 (4 : 1 по объему).

31) Взаимодействие по схеме $4CrO_3 + 6H_2SO_4 + 3C_2O_5OH = 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 9H_2O$ используется для обнаружения алкоголя в выдыхаемом воздухе. Индикатором его наличия служит позеленение реактива [вследствие образования $Cr_2(SO_4)_3$].

32) Из отдельных проявлений высокой окислительной активности шестивалентного хрома следует отметить взаимодействие хромпика с крепкой соляной кислотой по уравнению: $K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$. Реакция эта интересна тем, что она идет только при нагревании и поэтому удобна для получения хлора в небольших количествах, так как при прекращении нагревания прекращается и выделение газа. С методической стороны интересна реакция по уравнению: $2H_2CrO_4 + 3H_2SO_3 = Cr_2(SO_4)_3 + 5H_2O$. Здесь из двух кислот получается типичная соль.

Действием очень сильных восстановителей производные Cr^{VI} могут быть восстановлены в нейтральной и даже слабощелочной среде. Так идет при нагревании, например, важная для аналитической химии реакция с сернистым аммонием: $2K_2CrO_4 + 3(NH_4)_2S + 8H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3S + 4KOH + 6NH_4OH$.

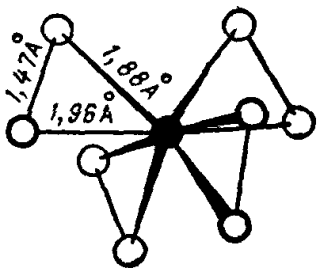
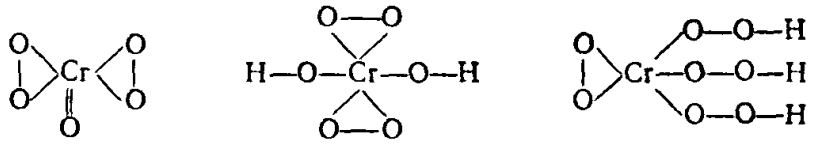


Рис. VIII-37. Строение иона $C_rO_8^{3-}$.

33) В противоположность хрому, шестивалентные Mo и W даже в кислой среде могут быть восстановлены только сильными восстановителями. В частности, при действии водорода в момент выделения последовательно образуются различно окрашенные соединения низших степеней окисления.

34) Для всех элементов подгруппы хрома характерно образование при взаимодействии с H_2O_2 *перекисных* соединений. Сам хром помимо синей перекиси CrO_5 (образующейся в кислой среде по уравнению $H_2CrO_4 + 2H_2O_2 = 3H_2O + CrO_5$) дает соли надкислот H_2CrO_6 и H_3CrO_8. Результаты изучения химических и магнитных свойств рассматриваемых соединений говорят в пользу следующих структурных формул:



Таким образом, валентность хрома в обеих надкислотах оказывается различной.

Соли первой из них обычно окрашены в синий, соли второй — в красный цвет. В зависимости от условий образуются те или другие. Так, осторожным добавлением 30%-ной H_2O_2 к охлажденному до 0 °С раствору $K_2Cr_2O_7$ могут быть получены сине-фиолетовые кристаллы $KHCrO_6 \cdot H_2O$, медленно разлагающиеся уже при обычной температуре. Коричнево-красные кристаллы K_3CrO_8 могут быть получены действием 30%-ной H_2O_2 на содержащий большой избыток KOH раствор K_2CrO_4. При обычных условиях они довольно устойчивы и быстро (со взрывом) разлагаются лишь выше 170 °С. Строение иона CrO_8^{3-} показано на рис. VIII-37.

В водном растворе все перекисные соединения хрома неустойчивы и быстро разлагаются с выделением кислорода и образованием ионов $CrO_2^{\prime}$ (в щелочной среде) или $Cr^{\cdots}$ (в кислой). Несколько более устойчива перекись хрома в эфирном растворе. Реакцией ее образования пользуются для открытия хрома. Обработкой аммиачного раствора хромата перекисью водорода при 0 °С может быть получено коричневое перекисное производное состава $CrO_4 \cdot 3NH_3$, в котором хром, по-видимому, четырехвалентен.

35) Перекисные производные молибдена и вольфрама отвечают преимущественно типу M_2EO_n, где n изменяется от 5 до 8. Все они производятся от шестивалентных элементов и содержат в кислотном радикале от 1 до 4 перекисных групп —O—O—, замещающих отдельные атомы кислорода. В частности, красный Na_2MoO_8 может быть

получен действием 30%-ной H_2O_2 на насыщенный раствор Na_2MoO_4 при 0 °С. Соединение это *при нагревании взрывается, а при комнатной температуре медленно отщепляет* кислород, переходя в желтый Na_2MoO_6, который разлагается со взрывом лишь при нагревании до 200 °С. В водном растворе перекисные производные молибдена и вольфрама более или менее быстро разлагаются с отщеплением кислорода. Надвольфраматы, в общем, несколько устойчивее надмолибдатов.

36) Молекула O_2CrCl_2 имеет структуру искаженного тетраэдра с атомом хрома около центра [d(CrO) = 1,57, d(CrCl) = 2,12 Å, ∠OCrO = 105°, ∠ClCrCl = 113°]. Связи в ней характеризуются силовыми константами 7,2 (CrO) и 2,6 (CrCl).

Из аналогичных хлористому хромилу (т. пл. — 97, т. кип. 116 °С) производных фтористый хромил (CrO_2F_2) может быть получен обработкой CrO_2Cl_2 фтором. Он представляет собой коричнево-красные кристаллы (т. пл. 30 °С), которые при хранении самопроизвольно превращаются в грязно-белую полимерную модификацию, плавящуюся лишь около 200 °С. Бромистый хромил был выделен в виде кристаллического препарата 90%-ной чистоты, устойчивого при комнатной температуре. Известны и некоторые другие малоустойчивые производные иона CrO_2^{2+}, в частности $CrO_2(CH_3COO)_2$, $CrO_2(ClO_4)_2$, $CrO_2(SO_3F)_2$ и $CrO_2(NO_3)_2$. Из оксогалидов хрома другого типа получен только темно-красный $CrOF_4$ (т. пл. 55 °С). Подобно хлористому хромилу, все приведенные выше соединения легко разлагаются водой.

37) Молибден и вольфрам образуют оксогалиды и $ЭO_2Г_2$ и $ЭOГ_4$. Из хлоридов и бромидов описаны желтые MoO_2Cl_2 (т. возг. 161 °С) и WO_2Cl_2 (т. пл. 266 °С), зеленый $MoOCl_4$ (т. пл. 100 °С), красный $WOCl_4$ (т. пл. 209 °С, т. кип. 233 °С) и черный $WOBr_4$ (т. пл. 277 °С, т. кип. 327 °С). Строение кристаллов $WOCl_4$ и $WOBr_4$ отвечает цепям из искаженных октаэдров, соединенных кислородными мостиками [d(WO) = 1,8 и 2,2, d(WCl) = 2,29, d(WBr) = 2,45 Å]. Молекула $OWCl_4$ (в парах) представляет собой тетрагональную пирамиду с четырьмя хлорами в основании, кислородом в вершине и атомом вольфрама около центра [d(WO) = 1,73, d(WCl) = 2,37 Å, ∠ClWCl = = 86°, ∠OWCl = 104°. Недавно получен и оксоиодид WO_2I_2. С соответствующими галоидными солями некоторых одновалентных металлов рассматриваемые оксогалиды образуют двойные соединения преимущественно типов $ЭO_2Г_2 \cdot 2МГ$ и $ЭOГ_4 \cdot МГ$. Взаимодействием растворенного в хлористом сульфурилe SO_3 с CrO_2Cl_2, MoO_2Cl_2 или WCl_6 для всех трех элементов подгруппы хрома были получены оксосульфаты общей формулы $ЭO(SO_4)_2$. Водой эти соединения тотчас разлагаются.

38) Продукты полного замещения кислорода трехокисей $ЭO_3$ на галоид характерны только для Mo и W. Очень малые количества лимонно-желтого CrF_6 образуются в качестве побочного продукта при нагревании хрома *до 400 °С* под высоким давлением фтора (350 *ат*). Из-за крайней неустойчивости этого вещества свойства его пока не изучены.

39) Фториды MoF_6 и WF_6 легко образуются путем непосредственного взаимодействия металлов с фтором. Для их теплот образования (жидких) из элементов даются значения соответственно 389 и 412 *ккал/моль*, а для силовых констант связей — k(MoF) = 5,0 и k(WF) = 5,1. Оба они — MoF_6 (т. пл. 18, т. кип. 35 °С) и WF_6 (т. пл. 0, т. кип. 17 °С) — бесцветны, легкоплавки и очень летучи. В частности, несмотря на громадный молекулярный вес WF_6 (почти 300), он при обычных условиях газообразен. Молекула WF_6 представляет собой правильный октаэдр с атомом вольфрама в центре [d(WF) = 1,83 Å]. Интересно, что его растворы во многих органических жидкостях *интенсивно окрашены*. В противоположность SF_6 рассматриваемые фториды весьма реакционноспособны. Водой они разлагаются с образованием бесцветных оксофторидов, из которых в свободном состоянии известны $MoOF_4$ (т. пл. 97, т. кип. 186 °С), WOF_4 (т. пл. 110, т. кип. 186 °С) и MoO_2F_2 (около 270 °С возгоняется). И для MoF_6, и для WF_6 были получены двойные соединения с фторидами щелочных металлов (K, Rb, Cs) типа, главным образом, $ЭГ_6 \cdot 2MF$. В безводной HF оба гексафторида растворяются, по-видимому, без химического взаимодействия.

40) Соединения типа $ЭГ_6$ с другими галоидами известны для вольфрама. Темно-фиолетовый WCl_6 (т. пл. 281, т. кип. 348 °С) образуется из элементов при нагревании

(теплота образования 163 *ккал/моль*) и имеет структуру правильного октаэдра с вольфрамом в центре [d(WCl) = 2,24 Å]. Он хорошо растворим в спирте и эфире, практически не растворяется в воде на холоду, но легко разлагается ею при нагревании с образованием $WOCl_4$ и WO_2Cl_2. Аналогичными свойствами обладает сине-черный WBr_6 (теплота образования из элементов 92 *ккал/моль*). Имеется также сообщение о получении черного $MoCl_6$, изоморфного WCl_6 и неустойчивого в присутствии даже следов влаги.

41) Для вольфрама известны и смешанные галиды типа WF_nCl_{6-n}, из которых лучше других изучен красный WF_5Cl (т. пл. —30 °С). Его молекула имеет форму несколько искаженного октаэдра. Для силовых констант связей даются значения κ(WCl) = 2,66, κ(WF) = 5,46 (в *транс*-Cl) или 4,62 (в остальных).

42) Свободные кислоты типа $HCrO_3Г$ неизвестны, но их калийные соли были описаны для всех галоидов. Образуются они по общей схеме $КГ + CrO_3 = KCrO_3Г$ (в присутствии избытка соответствующей кислоты НГ). Водой эти галохроматы гидролизуются, но из достаточно кислых сред могут быть перекристаллизованы. Лучше других изучены красный фторохромат и оранжевый хлорохромат. Для молибдена и вольфрама наиболее характерны соли фторокислот, главным образом типов $M_2ЭO_2F_4$, $M_2ЭO_3F_2$ и $M_3ЭO_3F_3$, где М — одновалентный металл.

43) Отвечающие окислам $ЭO_3$ сульфиды известны только для молибдена и вольфрама. При пропускании сероводорода в растворы молибдатов и вольфраматов происходит постепенное замещение кислорода серой с образованием соединений по ряду, например:

K_2WO_4	K_2WO_3S	$K_2WO_2S_2$	K_2WOS_3	K_2WS_4
бесцветный	желтоватый	желтый	желтый	красный

Для тетраэдрического иона WS_4^{2-} имеем d(WS) = 2,17 Å и κ(WS) = 3,5 [против κ(MoS) = 3,2].

Отвечающие всем перечисленным типам тиосоли легкорастворимы в воде. Поэтому в процессе пропускания H_2S осадка не образуется. Однако при сильном подкислении растворов рассматриваемые соединения разрушаются, например, по схеме: $K_2ЭS_4 + 2HCl = H_2S + ЭS_3 + 2KCl$. Практически нерастворимые в воде MoS_3 и WS_3 выделяются при этом в виде темно-коричневых осадков. Оба сульфида при нагревании на воздухе легко окисляются, а при накаливании в отсутствие кислорода отщепляют серу и переходят в сульфиды $ЭS_2$. Для молибдена были получены оба промежуточных оксосульфида — MoO_2S и $MoOS_2$. Сообщалось и о получении сульфохлорида вольфрама — $WSCl_4$ (т. пл. 142 °С). По сернистым (а также селенистым и теллуристым) производным молибдена имеется обзорная статья *.

44) В качестве продуктов частичного восстановления изополисолей вольфрама (например, путем нагревания их в токе водорода) можно рассматривать т. н. *вольфрамовые бронзы*. Простейшей схемой образования этих веществ является взаимодействие вольфрамового ангидрида с металлическим натрием: $xNa + WO_3 = Na_xWO_3$ (где $0 < x < 1$). Приведенная формула показывает, что средняя значность вольфрама в бронзах промежуточна между +6 (при $x = 0$) и +5 (при $x = 1$). Вольфрамовые бронзы представляют собой прекрасно кристаллизующиеся вещества с металлическим блеском и близкой к металлической электропроводностью.

В кубических кристаллах вольфрамовых бронз, образованных радикалами WO_3, имеются внутренние пустоты, меньшая или бо́льшая часть которых (в зависимости от величины x) заполняется ионами Na^+. Отщепляющиеся при переходах $Na \longrightarrow Na^+ + e$ валентные электроны натрия не присоединяются к каким-либо определенным атомам W^{+6} (переводя их в состояние W^{+5}), а принадлежат решетке в целом, как то характерно для металлов (III § 8). Этим и обусловлено известное сходство вольфрамовых бронз с металлами.

В зависимости от состава окраска вольфрамовых бронз может быть различной, например сине-фиолетовой (при $x = 0,35$), красной (при $x = 0,62$) или желтой (при

* Опаловский А. А., Федоров В. Е., Успехи химии, 1966, № 3, 427.

$x = 0{,}93$), причем обычно она бывает очень красива. Это обстоятельство, в сочетании с высокой устойчивостью по отношению к внешним воздействиям, позволяет использовать вольфрамовые бронзы для изготовления высококачественных типографских красок. Помимо натрия в их состав могут входить и другие металлы (Li, K, Rb, Cs, Tl, Ca, Ba, Pb). По вольфрамовым бронзам имеется обзорная статья *.

45) Изоструктурные вольфрамовым, тоже ярко окрашенные *молибденовые бронзы* M_xMoO_3 (где M — Na, K, Rb) были синтезированы длительным взаимодействием M_2MoO_4, MoO_3 и Mo при 400—1000 °C под давлением 60 тыс. *ат*. Частично они получены и методом электролиза. Примерами могут служить красная $K_{0,26}MoO_3$ и голубая $K_{0,28}MoO_3$. Отмечалось также получение Li—Mo бронз со степенью окисления 4,3 ÷ 5,8 для молибдена.

46) Изученные соединения пятивалентных элементов рассматриваемой подгруппы сравнительно немногочисленны. Вольфрампентахлорид может быть получен повторной перегонкой WCl_6 в токе водорода, молибденпентахлорид — нагреванием порошка Mo в токе хлора. И WCl_5 (т. пл. 253, т. кип. 288 °C), и $MoCl_5$ (т. пл. 194, т. кип. 268 °C) представляют собой зеленовато-черные кристаллические вещества. В твердом состоянии для них установлена димерная структура, но в парах они имеют строение тригональной бипирамиды [d(MoCl) = 2,27, d(WCl) = 2,26 Å]. Для обоих пентахлоридов получены зеленые двойные соединения типа $MЭCl_6$ (где M—Cs и др.), а для вольфрама и типа M_2WCl_7. Известны также желтый MoF_5 (т. пл. 67, т. кип. 214 °C) и коричнево-фиолетовый WBr_5 (т. пл. 276, т. кип. 333 °C). Тетрамерный в кристаллах WF_5 неустойчив на воздухе, а около 60 °C диспутирует по схеме: $2WF_5 = WF_6 + WF_4$. Для него, как и для фторида молибдена, известны малоустойчивые двойные соединения с фторидами щелочных металлов (кроме лития) состава $MЭF_6$. Примером может служить $NaMoF_6$ [d(MoF) = 1,74 Å].

Водой WCl_5 и $MoCl_5$ разлагаются по схеме $ЭCl_5 + H_2O = ЭOCl_3 + 2HCl$ с образованием коричневого $MoOCl_3$ или зеленого $WOCl_3$. При одновременном наличии в растворе хлористых солей некоторых одновалентных металлов из него могут быть выделены зеленые двойные соединения, например $WOCl_3 \cdot 2KCl$ и $MoOCl_3 \cdot 2KCl$. В виде неустойчивых на воздухе зеленых кристаллов была выделена и свободная кислота $MoOCl_3 \cdot 2HCl$. Отвечающие тому же типу $ЭOГ_3 \cdot 2MГ$ производные известны также для хуже изученных $MoOF_3$, $MoOBr_3$ и $WOBr_3$. Выше 200 °C черный оксохлорид молибдена испаряется с частичным разложением по схеме: $3MoOCl_3 \rightleftarrows MoOCl_4 + MoO_2Cl_2 + MoCl_3$. Восстановлением оксохлоридов $ЭO_2Cl_2$ хлористым оловом были получены MoO_2Cl и WO_2Cl.

47) При действии аммиака на растворы производных пятивалентного молибдена выпадает коричнево-бурый осадок $MoO(OH)_3$. Нагреванием его в токе углекислого газа может быть получен фиолетово-черный Mo_2O_5. Известен также Mo_2S_5, тогда как наличие аналогичных соединений у вольфрама не установлено. Из отвечающих Mo_2O_5 солей высокотемпературным синтезом были получены производные типа $M^{II}(MoO_3)_2$ (где M = Mg, Ca, Sr, Ba).

48) Частичное восстановление высших окислов Mo и W ведет к образованию продуктов промежуточного между $ЭO_3$ и $Э_2O_5$ состава. Большей частью они соответствуют формуле $Э_nO_{3n-x}$ (где x = 1, реже 2 или 3) и имеют синюю или фиолетовую окраску. Наиболее известным из таких смешанных продуктов восстановления окислов $ЭO_3$ является «молибденовая синь» (которой иногда приписывается определенная формула — Mo_6O_{17}).

49) Из производных пятивалентного хрома лучше других охарактеризованы соли типа M_3CrO_8 (доп. 34) и темно-красные соли типа M_2CrOCl_5 (где M—K, Rb, Cs, NH_4). Лежащий в их основе красновато-черный $CrOCl_3$ был получен взаимодействием CrO_3 с SO_2Cl_2. Он легко возгоняется в вакууме, но устойчив только при низких температурах. Известны и имеющие светлую пурпурную окраску соли типа $MCrOF_4$ (где M — K или Ag). В форме двойного соединения $CrOF_3 \cdot 0{,}3ClF_3$ выделен и соответствующий

* Озеров Р. П., Успехи химии, 1955, № 8, 951.

им красный оксофторид. Водой эти вещества тотчас разлагаются на производные Cr^{III} и Cr^{VI}. Сине-черные соли Ba и Sr типа $Э_3(CrO_4)_2$ получены сплавлением соответствующих хроматов и гидроокисей (при 800 °C в токе азота по реакции $4ЭCrO_4 + 2Э(OH)_2 = 2Э_3(CrO_4)_2 + O_2 + 2H_2O$). Сухим путем был получен и ряд других солей H_3CrO_4 (большей частью имеющих зеленый цвет). Для иона CrO_4^{3-} даются значения $d(CrO) = 1{,}67$ Å и $\kappa(CrO) = 4{,}9$. Под действием воды или кислот происходит диспропорционирование этих гипохроматов с образованием производных трех- и шестивалентного хрома. По-видимому, пятивалентен хром и в окисле Cr_2O_5 (доп. 26). Огненно-красный CrF_5 является основным продуктом взаимодействия элементов под высоким давлением фтора (доп. 38). Водой он быстро разлагается, образуя желто-зеленый раствор.

50) Из производных четырехвалентного хрома его черная двуокись (CrO_2) может быть, по-видимому, получена не только термическим разложением CrO_3 (доп. 26), но и нагреванием $Cr(OH)_3$ на воздухе (не выше 400 °C). Для синтеза чистой CrO_2 рекомендуется длительное нагревание CrO_2Cl_2 приблизительно до 400 °C под давлением кислорода в 15—20 *ат*. Высокотемпературным синтезом были получены отвечающие ей зеленые соли — Ba_2CrO_4, Ba_3CrO_5 и Sr_2CrO_4. Водой они разлагаются на производные Cr^{III} и Cr^{VI}. Взаимодействием CrO_3 с расплавленным металлическим натрием был получен Na_2CrO_3. Зеленовато-черный CrF_4 образуется при нагревании до 300—350 °C порошка хрома в медленном токе фтора. Он плавится около 200 °C и при этой температуре заметно летуч (с образованием синего пара), расплывается во влажном воздухе и разъедает стекло. Известны также отвечающие ему двойные соединения типов $CrF_4 \cdot 2MF$ и $CrF_4 \cdot MF$, где M — K, Rb, Cs. Взаимодействие $CrCl_3$ с хлором при 700 °C ведет к образованию $CrCl_4$, который устойчив только в газовой фазе. В аналогичных условиях способен, по-видимому, существовать и $CrBr_4$.

51) При взаимодействии CrO_3 с иодатами одновалентных металлов образуются соединения $MCrIO_6$. Исходя из состава, их можно было бы считать производными ортоиодной кислоты и четырехвалентного хрома. Однако, изучение строения показало, что в действительности они являются солями типа $M[O_3CrOIO_2]$, т. е. производными смешанной иодатохромовой кислоты с шестивалентным хромом.

52) Двуокиси аналогов хрома — коричневые MoO_2 и WO_2 — образуются в качестве промежуточных продуктов при взаимодействии соответствующих металлов с кислородом и могут быть получены также восстановлением их высших окислов газообразным аммиаком. Они нерастворимы в воде и при нагревании на воздухе легко переходят в трехокись. Теплота образования WO_2 из элементов равна 141 *ккал/моль*.

Труднорастворимая и в щелочах, и в кислотах MoO_2 довольно хорошо проводит электрический ток. Некоторые соли отвечающих ей *кислот были получены высокотемпературным* синтезом. Состав их выражается формулами K_2MoO_3, $M^{II}MoO_3$ (где M — Ca, Sr, Ba) и $M_2^{II}MoO_4$ (где M — Ba или Sr).

53) Основной функции двуокисей отвечают галогениды четырехвалентных молибдена и вольфрама. Образующийся в результате взаимодействия MoO_2 с хлором при нагревании в присутствии угля коричневый $MoCl_4$ легко возгоняется в виде желтых паров. Его молекула представляет собой правильный тетраэдр с атомом Mo в центре и $d(MoCl) = 2{,}23$ Å. Аналогичную структуру имеет в парах и $MoBr_4$ [$d(MoBr) = 2{,}39$ Å]. Напротив, серо-бурый WCl_4 нелетуч. Кристаллы его могут быть получены сильным нагреванием паров WCl_6 в токе водорода. Они весьма гигроскопичны и разлагаются водой. И для хлорида, и для бромида известны двойные соединения с соответствующими галидами Cs, Rb, K — красные $WCl_4 \cdot 2MCl$ и зеленые $WBr_4 \cdot 2MBr$. Аналогично WCl_4 и WBr_4 ведут себя по отношению к воде темно-зеленый $WBrCl_3$ и черный WI_4, тогда как красновато-коричневый WF_4 значительно устойчивее. Напротив, светло-зеленый MoF_4 легко гидролизуется. Значительно устойчивее по отношению к воде его двойные соединения, например темно-коричневый $MoF_4 \cdot 2NaF$. Для $MoCl_4$ известны аналогичные по составу темно-зеленые двойные соединения с хлоридами Cs, Rb, K, а также коричневый оксохлорид $MoOCl_2$, устойчивый по отношению к воде и солиной кислоте. Взаимодействием WO_2 с HF при 500 °C был получен серый, весьма химически инертный оксофторид WOF_2. Сообщалось также о получении $WOCl_2$, $WOBr_2$ и WOI_2.

54) Из аналогичных по составу двуокисям серых сернистых соединений MoS_2 встречается в природе и является важнейшей молибденовой рудой. Вольфрамдисульфид (WS_2) может быть получен взаимодействием элементов при нагревании. Оба сульфида в воде нерастворимы и по отношению к ней устойчивы. При накаливании на воздухе они сгорают с образованием соответствующих трехокисей. Молибденидисульфид плавится лишь при очень высоких температурах (около 2100 °С) и применяется иногда и качестве смазки для трущихся машинных частей, работающих под большими нагрузками.

55) В лабораторных условиях окись хрома (т. пл. 2265 °С под давл.) удобно получать разложением двухромовокислого аммония. Реакция по уравнению $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O + 123$ *ккал* начинается при нагревании (до 280 °С), но дальше протекает самопроизвольно.

56) Если тот или иной окисел металла нерастворим в кислотах, его обычно переводят в растворимые соединения путем сплавления с каким-нибудь подходящим для этой цели веществом. Одним из последних является калийпиросульфат, распадающийся при высоких температурах с выделением SO_3, который и действует на окисел металла, образуя с ним соответствующую сернокислую соль, например, по реакции: $Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$. Окись хрома может быть переведена в растворимое соединение также сплавлением с селитрой и содой (по реакции $Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2\uparrow$) или нагреванием с раствором $NaBrO_3$ (по реакции $5Cr_2O_3 + 6NaBrO_3 + 2H_2O = 3Na_2Cr_2O_7 + 2H_2Cr_2O_7 + 3Br_2$).

57) Соли окиси хрома применяются главным образом в качестве протрав при крашении тканей и для хромового дубления кож. Большинство их хорошо растворимо в воде. С химической стороны эти соли интересны тем, что цвет их растворов меняется в зависимости от условий (температуры раствора, его концентрации, кислотности и т. д.) от зеленого до фиолетового. В частности, на холоду обычно наблюдается сине-фиолетовая окраска, а при нагревании — зеленая. Такое изменение окраски связано с различной гидратацией иона Cr^{3+}. В кристаллическом состоянии большинство солей Cr^{3+} имеет фиолетовый цвет, но некоторые известны в обеих формах. Осаждение $Cr(OH)_3$ из их растворов под действием щелочей начинается при pH $\approx$ 5,3. Полная константа основной диссоциации гидроокиси хрома (по схеме $Cr(OH)_3 \rightleftarrows Cr^{\bullet\bullet\bullet} + 3OH'$) оценивается в $7 \cdot 10^{-31}$, а константа первой ступени кислотной диссоциации (по схеме: $Cr(OH)_3 \rightleftarrows H^{\bullet} + CrO_2' + H_2O$) составляет $9 \cdot 10^{-17}$.

58) Образующиеся при растворении $Cr(OH)_3$ в сильных щелочах хромиты могут производиться не только от $HCrO_2$, но и от более богатых водой форм гидроокиси хрома. Некоторые из солей последнего типа, например зеленый $Na_3CrO_3 \cdot 3H_2O$, были выделены. В растворе они способны существовать только при наличии большого избытка щелочи (выше 10 н.), а чистой водой легко разлагаются с выделением осадка $Cr(OH)_3$. Хромиты, получаемые сухим путем (сплавлением Cr_2O_3 с окислами или карбонатами металлов), с точки зрения химической классификации производятся от $HCrO_2$. Известны главным образом соли двухвалентных металлов; в воде они нерастворимы. Свободная $HCrO_2$ представляет собой синевато-серое кристаллическое вещество, отщепляющее воду лишь около 430 °С. Потеря последних частиц воды сопровождается сильным саморазогреванием массы вследствие большого выделения тепла при кристаллизации образующейся Cr_2O_3.

59) Безводный хлорный хром ($CrCl_3$) образуется в результате взаимодействия элементов при нагревании (теплота образования 122 *ккал/моль*). Он представляет собой красно-фиолетовые кристаллы, довольно легко возгоняющиеся в токе хлора. В воде $CrCl_3$ (т. пл. 1150 °С) сам по себе практически нерастворим. Однако в присутствии следов $CrCl_2$ или какого-либо другого сильного восстановителя растворение идет быстро и со значительным выделением тепла. Упариванием образующегося раствора из него может быть выделен легкорастворимый в воде темно-зеленый кристаллогидрат $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Известен и фиолетовый кристаллогидрат того же состава. Темно-зеленая форма гидролизована значительно сильнее фиолетовой. С хлоридами Cs $\div$ Li хромтрихлорид способен образовывать кристаллические двойные соединения, примером кото-

рых может служить розово-красный $CrCl_3 \cdot 3KCl$ (т. пл. 838 °С). Теплоты их образования из исходных молекул последовательно возрастают по ряду (*ккал/моль*): —0,7 (Na), +11,0 (K), 16,0 (Rb), 18,4 (Cs). Весьма близко к $CrCl_3$ стоят по свойствам зеленый CrF_3 (т. возг. 1200 °С), черные $CrBr_3$ и CrI_3. Известны также некоторые смешанные галогениды трехвалентного хрома ($CrICl_2$ и $CrIBr_2$) и оксохлорид CrOCl.

60) Азотнокислый хром $[Cr(NO_3)_3]$ образуется при растворении $Cr(OH)_3$ в азотной кислоте. Его раствор имеет в отраженном свете сине-фиолетовую, а в проходящем — красную окраску. При нагревании он зеленеет, но при охлаждении первоначальный цвет довольно быстро восстанавливается. Кристаллизуется $Cr(NO_3)_3$ в зависимости от условий с различным числом молекул воды.

61) Безводный сернокислый хром $[Cr_2(SO_4)_3]$ подобно хлориому растворяется в воде только при одновременном наличии следов какого-либо сильного восстановителя. Из раствора он выделяется обычно в виде фиолетового кристаллогидрата $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Известны также более бедные водой зеленые кристаллогидраты, например $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$. При совместной кристаллизации сернокислого хрома с сульфатами некоторых одновалентных катионов $(Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+)$ выделяются темно-фиолетовые кристаллы хромовых квасцов, отвечающие составу: $M_2SO_4 \cdot Cr_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$. Из них хорошо растворимые в воде (около 1 : 4 по массе при обычных условиях) калийные квасцы применяются в кожевенной промышленности. Помимо квасцов известно зеленое кристаллическое соединение хром-сульфата с серной кислотой состава $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 14H_2O$. Получены были и некоторые аналогичные производные селеновой кислоты.

62) Сернистый хром (Cr_2S_3) в водных растворах не образуется, но может быть получен сухим путем, например пропусканием сероводорода над раскаленным хлорным хромом. Сернистый хром представляет собой черное кристаллическое вещество, практически нерастворимое в воде и лишь медленно разлагаемое ею. Отвечающий ему тиохромит натрия ($NaCrS_2$) может быть получен сплавлением хромита с содой и серой. Известны также тиохромиты ряда двухвалентных металлов.

63) Для хрома довольно характерно образование некоторых хромит-хроматных производных. Так, при взаимодействии растворимых соединений Cr^{III} и Cr^{VI} в нейтральной среде выпадает коричневый осадок хромитхромата $[Cr(OH)_2]HCrO_4$, при длительном промывании водой переходящий в $[Cr(OH)_2]_2CrO_4$. Коричневый $Cr_2(CrO_4)_3$ (т. е. суммарно Cr_5O_{12}) образуется в водном слое при извлечении перекиси хрома эфиром (доп. 34). Нагреванием смесей бихромата с хромовым ангидридом могут быть получены нерастворимые в воде черные соли щелочных металлов суммарного состава MCr_3O_8, отвечающие структуре $MCr(CrO_4)_2$.

64) Весьма характерным для производных Cr^{3+} является образование двойных соединений с аммиаком, примером которых может служить фиолетовый $CrCl_3 \cdot 6NH_3$. Соединения эти в твердом состоянии довольно устойчивы, а водой частично разлагаются с выделением осадка $Cr(OH)_3$ по уравнению, например: $CrCl_3 \cdot 6NH_3 + 6H_2O \rightleftarrows Cr(OH)_3 + 3NH_4OH + 3NH_4Cl$. Напротив, при наличии в растворе избытка аммиака и хлористого аммония равновесие смещается влево, т. е. в сторону растворения $Cr(OH)_3$ с образованием $CrCl_3 \cdot 6NH_3$.

65) В противоположность хрому, для Mo и W *трехвалентное* состояние нехарактерно и из относящихся сюда соединений известны лишь немногие. При нагревании $MoCl_5$ до 250 °С в токе водорода образуется $MoCl_3$, представляющий собой темно-красное кристаллическое вещество, нерастворимое не только в воде, но и в соляной кислоте. Аналогичные по составу черные бромид и иодид могут быть получены прямым синтезом из элементов, а желтоватый фторид — взаимодействием MoF_5 с молибденом при нагревании. Его сплавлением с KF (в запаянной трубке при 800 °С) был получен бледно-желтый K_3MoF_6 (т. пл. 734 °С), анион которого представляет собой октаэдр с $d(MoF) = 2{,}00$ Å. Известны также оксогалиды молибдена общей формулы $MoOГ \cdot 4H_2O$, где Г — F, Cl, Br.

Хлорид трехвалентного вольфрама известен в виде гексамера $(WCl_3)_6$ [с вероятной структурой $(W_6Cl_{12})Cl_6$] и в форме желто-зеленых двойных солей типа $2WCl_3 \cdot 3MCl$,

например $2WCl_3 \cdot 3KCl$. Кристаллы этого соединения образованы катионами K^+ и сложными анионами $W_2Cl_9^{3-}$, имеющими схематически показанную на рис. VIII-38 пространственную структуру [$d(WW) = 2{,}41$, $d(WCl_{кр.}) = 2{,}40$, $d(WCl_{ср.}) = 2{,}48$ Å]. Аналогичные по составу двойные соли были получены для $MoCl_3$, $MoBr_3$, MoF_3 и $CrCl_3$. Известна также более сложная по составу темно-зеленая двойная соль $3WCl_3 \cdot 5KCl$, образующая при взаимодействии с водой темно-красный раствор. Сплавлением окислов EO_3 с $CaCO_3$ при 1000 °С были получены Ca_3MoO_3 и Ca_3WO_3.

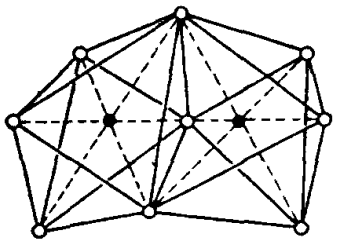


Рис. VIII-38. Схема строения иона $[W_2Cl_9]^{3-}$.

66) Отвечающий *двухвалентному* хрому хлористый хром ($CrCl_2$) образуется при взаимодействии металла с соляной кислотой в атмосфере водорода. Он может быть также получен накаливанием металлического хрома в струе газообразного HCl или восстановлением $CrCl_3$ водородом при температурах около 600 °С. Безводный $CrCl_2$ представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 824 °С), очень гигроскопичное и растворяющееся в воде с голубым окрашиванием раствора. Из последнего хлористый хром может быть выделен в виде синего кристаллогидрата $CrCl_2 \cdot 4H_2O$, который выше 38 °С постепенно превращается в изомерную зеленую форму, а при 51 °С переходит в голубой тригидрат. Водный раствор зеленой формы тетрагидрата некоторое время сохраняет этот цвет и характеризуется значительно меньшей электропроводностью, чем равный по концентрации раствор синей формы тетрагидрата. От $CrCl_2$ производятся некоторые двойные соли, примерами которых могут служить $CrCl_2 \cdot CsCl$ (т. пл. 709 °С) и $CrCl_2 \cdot 2CsCl$ (т. пл. 563 °С с разл.).

Ион Cr^{++} является настолько сильным восстановителем, что способен вытеснять водород из воды по схеме: $2Cr^{••} + 2H^+ = 2Cr^{•••} + H_2\uparrow$ (скорость этой реакции сильно зависит от каталитического влияния примесей). Кислородом воздуха он легко окисляется. Ввиду этого солянокислый раствор $CrCl_2$ иногда применяют для поглощения кислорода (реакция идет по уравнению $4CrCl_2 + O_2 + 4HCl = 4CrCl_3 + 2H_2O$).

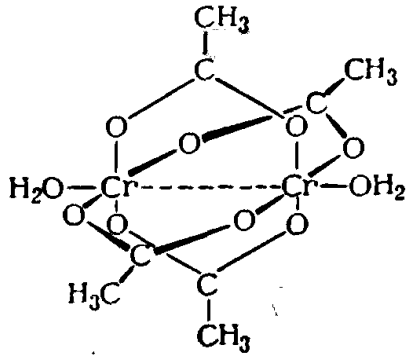


Рис. VIII-39. Схема строения $Cr_2(CH_3COO)_4 \cdot 2H_2O$.

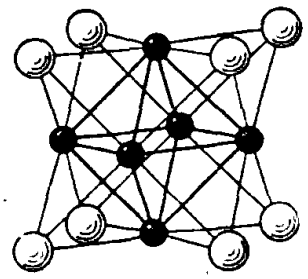


Рис. VIII-40. Схема строения иона $[Mo_6Cl_8]^{4+}$.

67) Черную *закись* хрома (CrO) получить в индивидуальном состоянии очень трудно. Она химически весьма инертна, а при нагревании (в вакууме) выше 700 °С подвергается диспропорционированию на Cr_2O_3 и хром. Отвечающий ей *гидрат* $[Cr(OH)_2]$ выделяется в виде очень легко окисляющегося желтого осадка при действии щелочей на раствор $CrCl_2$. Гидрат закиси хрома имеет основной характер ($K_1 \cdot K_2 = 1 \cdot 10^{-17}$) и с кислотами образует соответствующие соли Cr^{2+}. Из них наиболее устойчив малорастворимый закисный уксуснокислый хром $[Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$, выделяющийся в виде красного осадка при действии CH_3COONa на крепкий раствор $CrCl_2$. Он имеет димерную структуру, схематически показанную на рис. VIII-39 [$d(CrO) = 1{,}97$, $d(CrOH_2) = 2{,}20$, $d(CrCr) = 2{,}46$ Å]. С сернистым аммонием крепкий раствор $CrCl_2$ дает черный осадок закисного сернистого хрома — CrS. От синего $CrSO_4 \cdot 7H_2O$ производится также синяя двойная соль $K_2SO_4 \cdot CrSO_4 \cdot 6H_2O$. Сухим путем (накаливанием

металла в атмосфере галоидоводорода) были получены зеленый CrF_2 (т. пл. 1100 °С), бесцветный $CrBr_2$ (т. пл. 842 °С) и буро-красный CrI_2 (т. пл. 795 °С). В противоположность труднорастворимому фториду обе последние соли легкорастворимы в воде. Интересен смешанный фторид Cr_2F_5, содержащий одновременно атомы двух- и трехвалентного хрома.

68) Из простых по составу производных двухвалентных Mo и W известны главным образом галоидные соединения. Желтый $MoCl_2$ может быть получен нагреванием молибдена в парах фосгена. Он практически нерастворим в воде, но растворяется в спирте и эфире. По данным рентгеноструктурного анализа хлориду двухвалентного молибдена отвечает формула Mo_6Cl_{12} со структурой $[Mo_6Cl_8]Cl_4$. В катионе $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ атомы хлора расположены по вершинам куба, а атомы молибдена — около середин его граней (рис. VIII-40). Для ядерных расстояний даются значения: $d(MoMo) = 2{,}6$, $d(ClCl) = 3{,}6$, $d(MoCl) = 2{,}5 \div 2{,}6$ А. При действии на Mo_6Cl_{12} щелочей образуется основание $[Mo_6Cl_8](OH)_4$, для которого получены соли некоторых кислот. С другой стороны, для Mo_6Cl_{12} известны продукты присоединения типа $Mo_6Cl_{12} \cdot 4KCl$. Оранжевый бромид и черный иодид двухвалентного молибдена по свойствам аналогичны хлориду. Спеканием порошка молибдена с серой был синтезирован серый Mo_2S_3.

Серый, неустойчивый на воздухе WCl_2 может быть получен нагреванием WCl_4 в токе сухой двуокиси углерода. Он является сильным восстановителем и при взаимодействии с водой энергично выделяет из нее газообразный водород. Те же свойства характерны и для зеленовато-желтого WBr_2. Бурый WI_2 в холодной воде практически нерастворим, а в горячей разлагается. Галиды $WГ_2$ могут быть получены также термическим разложением при 500 °С по схеме: $3WГ_4 = WГ_2 + 2WГ_5$. По-видимому, они подобны аналогичным соединениям молибдена (рис. VIII-40), но производные ионов $[W_6Г_6]^{4+}$ значительно менее устойчивы.

69) Особый интерес представляет ацетат двухвалентного молибдена — $Mo(CH_3COO)_2$. Это желтое кристаллическое вещество настолько устойчиво, что около 300 °С возгоняется без разложения. Строение его подобно показанному на рис. VIII-39, но без молекул воды [$d(MoO) = 2{,}07 \div 2{,}12$, $d(MoMo) = 2{,}11$ А]. Известны аналогичные производные и некоторых других органических кислот.

Пятая группа периодической системы

	7	
	N	5
	14,0067	2
	15	
	P	5
		8
	30,97376	2
	23	
2		
11	**V**	
8		
2	50,941	
	33	
	As	5
		18
		8
	74,9216	2
	41	
1		
12		
18	**Nb**	
8		
2	92,9064	
	51	5
		18
	Sb	18
		8
	121,75	2
2	*73*	
11		
32		
18	**Ta**	
8		
2	180,9479	
	83	5
		18
		32
	Bi	18
		8
	208,9804	2
2	*105*	
11		
32		
32		
18		
8		
2	[260]	

По электронным структурам нейтральных атомов рассматриваемая группа может быть разделена на две подгруппы. Одна из них включает азот, фосфор, мышьяк и аналоги последнего, другая — ванадий и его аналоги.

Так как атомы N—Bi имеют во внешнем слое по пять электронов, можно ожидать у них тенденцию к дополнению этого слоя до октета. Однако она должна проявляться менее резко, чем у соответствующих элементов седьмой (F—At) и шестой (O—Po) групп, которым до восьмиэлектронной конфигурации не хватает соответственно лишь по одному или по два электрона. В связи с этим следует ожидать, что металлоидные свойства, например, фосфора будут выражены слабее, чем у хлора и серы. С другой стороны, отдача электронов нейтральными атомами должна происходить в V группе легче, а устойчивость кислородных соединений быть больше, чем у соответствующих элементов VII и VI групп.

Подобно элементам подгруппы хрома, ванадий и его аналоги характеризуются наличием во внешнем слое не более двух электронов, что обусловливает отсутствие тенденции к их дальнейшему присоединению. Вместе с тем можно ожидать, что в производных высшей валентности ванадий и его аналоги будут иметь значительное сходство с фосфором.

§ 1. Азот. Общее содержание азота земной коры оценивается в 0,03%. Наибольшая его часть (около $4 \cdot 10^{15}$ *т*) сосредоточена в атмосфере, основную массу которой (75,6 вес.%) и составляет свободный азот (N_2). Сложные органические производные азота входят в состав всех живых организмов. В результате отмирания этих организмов и тления их останков образуются более простые азотные соединения, которые при благоприятных условиях (главным образом — отсутствии влаги) могут накапливаться. Именно такого, по-видимому, происхождения природные залежи $NaNO_3$ в Чили, имеющие промышленное

значение как один из источников получения связанного азота (т. е. азота в виде соединений).[1,2]

Так как свободный азот содержится в атмосфере, получение его сводится к отделению от кислорода и других составных частей воздуха. Технически оно осуществляется постепенным испарением («фракционной перегонкой») жидкого воздуха в специальных установках. При этом одновременно получаются кислород и инертные газы. В лабораторных условиях азот может быть получен по реакции

$$NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2 + 80\ ккал$$

которая легко протекает при нагревании концентрированного раствора азотистокислого аммония.[3]

При обычных условиях азот представляет собой бесцветный не имеющий запаха газ. Бесцветен он также в жидком и твердом состояниях. Точка плавления азота лежит при —210 °С, точка кипения при —196 °С. Растворимость его в воде мала — около 2 объемн. %. Молекула азота двухатомна и заметно не распадается на атомы даже при очень высоких температурах.[4–7]

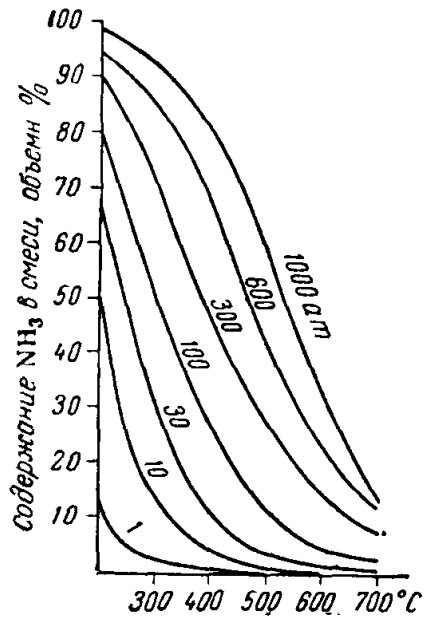


Рис. IX-1. Равновесие синтеза аммиака из элементов.

Свободный азот химически весьма инертен. При обычных условиях он практически не реагирует ни с металлоидами, ни с металлами (кроме Li). Нагревание увеличивает его химическую активность главным образом по отношению к металлам, с некоторыми из которых он соединяется, образуя нитриды (например, Mg_3N_2).[8–10]

Жидкий азот потребляется преимущественно для глубокого охлаждения, газообразный — как исходный продукт для синтеза различных его производных. Соединения азота имеют громадное значение для биологии и разнообразных отраслей промышленности. Наибольшие их количества расходуются в качестве минеральных удобрений и при производстве взрывчатых веществ.

Перевод свободного азота воздуха в связанное состояние осуществляется главным образом путем *синтеза аммиака*. Приложение к обратимой реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 + 22\ ккал$ принципа смещения равновесий показывает, что наиболее выгодными для образования аммиака условиями являются возможно более низкая температура и возможно более высокое давление. На рис. IX-1 приведены кривые, характеризующие положение равновесия рассматриваемой системы при различных условиях. Как видно из рисунка, выгодные соотношения устанавливаются только при сравнительно низких температурах и высоких давлениях. Однако даже при 700 °С скорость реакции настолько мала (и следовательно, равновесие устанавливается так медленно), что не может быть и речи о ее практическом использовании. Напротив, при более высоких температурах, когда равновесное состояние устанавливается быстро, ничтожно малым становится содержание аммиака в системе. Таким образом, техническое проведение рассматриваемого процесса оказывается как будто невозможным, так как, ускоряя достижение равновесия при помощи нагревания, мы одновременно смещаем его положение в невыгодную сторону.

Существует, однако, средство ускорить достижение равновесного состояния *без* одновременного смещения равновесия. Таким часто помогающим средством является подходящий катализатор. Хорошо действующим оказалось в данном случае металлическое железо (с примесями Al_2O_3 и K_2O). Процесс обычно ведут при температуре 400—600 °С (на катализаторе) и давлениях 100—1000 *ат*. После выделения

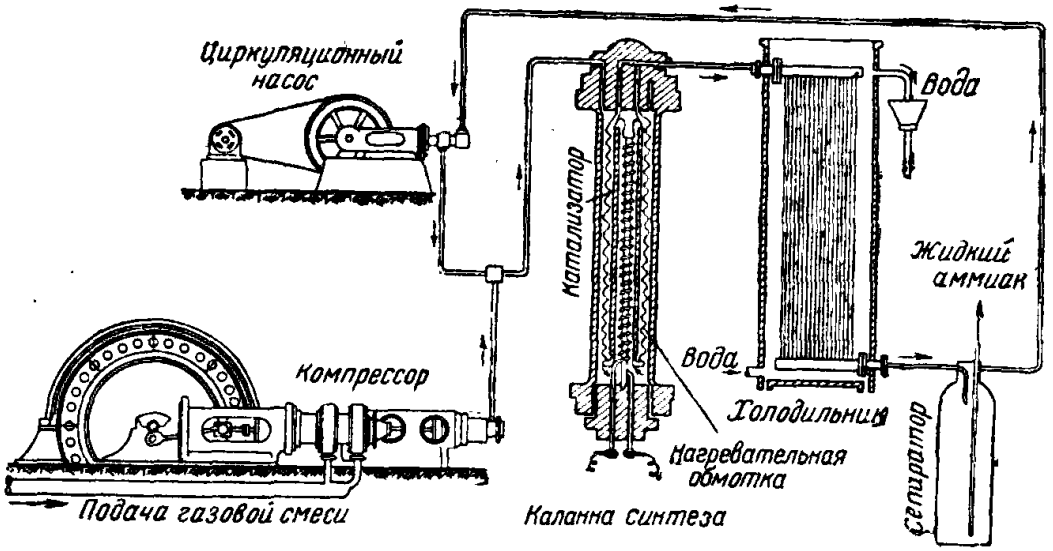


Рис. IX-2. Примерная схема установки для синтеза аммиака.

аммиака из газовой смеси последняя вновь вводится в цикл. Примерная схема производственной установки показана на рис. IX-2.

Синтез аммиака был практически реализован в 1913 г., когда таким путем удалось получить 7 *т* NH_3. В настоящее время этот синтез является основным промышленным методом получения связанного азота с ежегодной мировой выработкой, исчисляемой десятками миллионов тонн.[11—16]

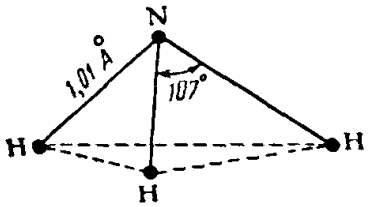


Рис. IX-3. Строение молекулы аммиака.

Молекула NH_3 имеет структуру треугольной пирамиды с атомом азота в вершине (рис. IX-3). Так как электроны связей H—N довольно сильно смещены от водорода к азоту, молекула аммиака в целом характеризуется значительной полярностью.[17, 18]

Аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом («нашатырного спирта»). Растворимость его в воде больше, чем всех других газов: один объем воды поглощает при 0 °С около 1200, а при 20 °С—около 700 объемов NH_3. Продажный концентрированный раствор имеет обычно плотность 0,91 *г/см*^{3} и содержит 25 вес. % NH_3 (т. е. близок к составу $NH_3 \cdot 3H_2O$).[19—30]

Для химической характеристики аммиака основное значение имеют реакции трех типов: присоединения, замещения водорода и окисления.

Наиболее характерны для аммиака реакции присоединения. В частности, при действии его на многие соли легко образуются кристаллические *аммиакаты* состава $CaCl_2 \cdot 8NH_3$, $CuSO_4 \cdot 4NH_3$ и т. п., по характеру образования и устойчивости похожие на кристаллогидраты.

При растворении аммиака в воде происходит частичное образование гидроокиси аммония:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

В этом соединении радикал *аммоний* (NH_4) играет роль одновалентного металла. Поэтому электролитическая диссоциация NH_4OH протекает по основному типу:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH'$$

Объединяя оба уравнения, получаем общее представление о равновесиях, имеющих место в водном растворе аммиака:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH'$$

Из-за наличия этих равновесий водный раствор аммиака (часто называемый просто «аммиаком») имеет резкий запах. Ввиду того что концентрация ионов OH' в растворе невелика, NH_4OH рассматривается как с л а б о е основание. Гидроокись аммония является одним из важнейших химических реактивов, разбавленные растворы которого («нашатырный спирт») применяются также в медицине и домашнем хозяйстве (при стирке белья и выводе пятен).[31–33]

Добавление кислот ведет к смещению приведенных выше равновесий вправо (ввиду связывания ионов OH') и к образованию с о л е й а м м о н и я, например, по уравнению

$$NH_4OH + HCl = H_2O + NH_4Cl$$

Соли эти образуются также при непосредственном взаимодействии аммиака с кислотами, которое сопровождается выделением тепла. Например, для газообразных NH_3 и HCl имеем

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42\ ккал$$

Интересно, что при полном отсутствии воды реакция эта не идет.

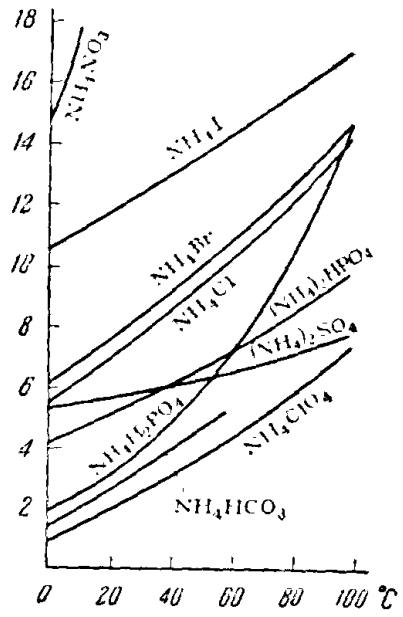


Рис. IX-4. Растворимость солей аммония (*моль/л* H_2O).

Как сам ион аммония (NH_4^+), так и большинство его солей бесцветны. Почти все они хорошо растворимы в воде (рис. IX-4) и в растворах сильно диссоциированы. Соли аммония играют важную роль при многих производственных процессах и широко используются в лабораторной практике.[34–41]

При нагревании соли аммония довольно легко разлагаются. Характер разложения определяется свойствами образующей анион кислоты. Если последняя является окислителем, происходит окисление аммиака (например, по приводившейся выше реакции $NH_4NO_2 = 2H_2O + N_2$). Если кислота окислителем не является, характер распада определяется ее летучестью при температуре разложения. Из солей нелетучих кислот (например, H_3PO_4) выделяется только аммиак, если же кислота летуча (например, HCl), то при охлаждении она вновь соединяется с NH_3. Результат подобного распада и последующего обратного соединения сводится практически к тому, что рассматриваемая соль (например, NH_4Cl) возгоняется.[42–45]

При действии на соли аммония сильных щелочей происходит выделение аммиака по реакции, например

$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_4OH = NaCl + NH_3 + H_2O$$

Этим можно пользоваться для лабораторного получения аммиака, а также для открытия ионов NH_4^+ в растворе: к последнему добавляют щелочи и затем обнаруживают выделяющийся аммиак по запаху или действию его на влажную лакмусовую бумажку.

Реакции замещения водорода менее характерны для аммиака, чем реакции присоединения. Однако при высоких температурах он способен замещать свои водороды на металл, например, по реакции

$$2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2 + 93\ ккал$$

Именно накаливанием металлов в атмосфере аммиака чаще всего и получают *нитриды*. Последние представляют собой твердые вещества, большей частью очень устойчивые по отношению к нагреванию. Водой нитриды активных металлов более или менее легко разлагаются с выделением аммиака, например, по схеме

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

Нитриды малоактивных металлов по отношению к воде, как правило, весьма устойчивы.[46–52]

При замещении в молекуле аммиака только двух атомов водорода получаются *имиды*, а при замещении лишь одного — *амиды* металлов. Первые содержат в своем составе двухвалентный радикал =NH (имино-группу), вторые — одновалентный радикал — NH_2 (амино-группу). Например, при пропускании сухого NH_3 над расплавленным металлическим натрием по реакции

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2 + 35\ ккал$$

образуется бесцветный кристаллический амид натрия, являющийся типичной солью с анионом NH_2^-. Водой он тотчас разлагается по уравнению

$$NaNH_2 + H_2O = NH_3 + NaOH$$

Амид натрия находит применение при органических синтезах.[53–69]

Наряду с производными металлов известны продукты замещения водородов аммиака на галоид. Примером может служить *хлористый азот* (NCl_3), образующийся в виде желтых маслянистых капель при действии хлора на крепкий раствор хлористого аммония:

$$NH_4Cl + 3Cl_2 = 4HCl + NCl_3$$

Уже при нагревании выше 90 °С (или ударе) хлористый азот со взрывом распадается на элементы.[70–81]

Продуктом замещения одного из водородов аммиака на гидроксильную группу является *гидроксиламин* (NH_2OH). Он образуется при электролизе азотной кислоты (с ртутным или свинцовым катодом) в результате восстановления HNO_3 по схеме

$$HNO_3 + 6H \longrightarrow 2H_2O + NH_2OH$$

Гидроксиламин представляет собой бесцветные кристаллы. Используется он главным образом как сильный восстановитель (окисляется до N_2 или N_2O).[82, 83]

Подобно замещению водорода, реакции окисления для аммиака сравнительно малохарактерны. На воздухе он не горит, но подожженный в атмосфере кислорода, сгорает желтым пламенем с образованием азота и водяного пара:

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2 + 303\ ккал$$

Хлор и бром энергично реагируют с аммиаком по схеме

$$2NH_3 + 3Г_2 = 6HГ + N_2$$

Так же окисляют они аммиак и в растворе. По отношению к большинству других окислителей NH_3 при обычных условиях устойчив.

Наиболее важным продуктом частичного окисления аммиака является *гидразин* (N_2H_4), образующийся по реакции

$$2NH_3 + NaOCl = H_2O + N_2H_4 + NaCl$$

Как видно из уравнения, под действием окислителя каждая молекула аммиака теряет в данном случае один атом водорода, причем остающиеся радикалы NH_2 соединяются друг с другом. Структурная формула гидразина будет, следовательно, $H_2N—NH_2$.

Гидразин представляет собой бесцветную жидкость, дымящую на воздухе и легко смешивающуюся с водой. Он находит применение в качестве сильного восстановителя (окисляется до N_2).[84–92]

При взаимодействии гидразина с азотистой кислотой по схеме

$$N_2H_4 + HNO_2 = 2H_2O + HN_3$$

образуется *азотистоводородная кислота* (H—N=N≡N), представляющая собой бесцветную летучую жидкость с резким запахом.

По силе азотистоводородная кислота близка к уксусной, а по растворимости солей (азидов) похожа на соляную. Подобно самой HN_3, некоторые азиды при нагревании или ударе сильно взрываются. На этом основано применение азида свинца [$Pb(N_3)_2$] в качестве детонатора, т. е. вещества, взрыв которого вызывает мгновенное разложение других взрывчатых веществ.[93–101]

Дополнения

1) Первые указания на азот как особое вещество были получены в 1772 г. Природный азот состоит из смеси двух изотопов — ^{14}N (99,63%) и ^{15}N (0,37%).

2) Атом азота в основном состоянии имеет структуру внешнего электронного слоя $2s^22p^3$ и трехвалентен. Вопрос о возбуждении его иных валентных состояний был рассмотрен ранее (VI § 3 доп. 9). Последовательные энергии ионизации азота имеют следующие значения (*эв*): 14,53; 29,59; 47,43; 77,45; 97,86. Ионы N^+ обнаруживаются в атмосфере выше 500 *км* (но их мало). Сродство атома азота к одному электрону оценивается в +12 *ккал/г-атом*, к трем в —500 *ккал/г-атом*.

3) Так как разложение NH_4NO_2 сильно экзотермично, нагревание (примерно до 70 °С) необходимо лишь для начала реакции. В дальнейшем приходится, наоборот, охлаждать реакционный сосуд, чтобы избежать слишком бурного протекания процесса. Вместо азотистокислого аммония можно пользоваться смесью $NaNO_2$ и NH_4Cl, так как при взаимодействии между ними по реакции $NaNO_2 + NH_4Cl \rightleftharpoons NaCl + NH_4NO_2$ частично образуется NH_4NO_2, последующее разложение которого (лучше идущее в слабокислой среде) все время смещает равновесие вправо. Практически удобнее медленно пускать по каплям насыщенный раствор $NaNO_2$ в нагретый насыщенный раствор $(NH_4)_2SO_4$. Выделяющийся газ освобождают от следов NH_3, NO и O_2 последовательным пропусканием сквозь растворы H_2SO_4 и $FeSO_4$, а затем над накаленной медью, после чего подвергают азот осушке (см. IV § 1 доп. 5).

Азот может быть получен также нагреванием смеси грубо измельченных $K_2Cr_2O_7$ (2 вес. ч.) и $(NH_4)_2SO_4$ (1 вес. ч.). Смесь эта разлагается аналогично двухромовокислому аммонию (VIII § 5 доп. 55), но реакция идет лишь при нагревании. Наиболее чистый азот получается термическим разложением при 300 °С тщательно высушенного азида натрия (по схеме $2NaN_3 = 2Na + 3N_2$). Содержащие азот баллоны должны иметь черную окраску с желтой надписью «Азот», подчеркнутой коричневой полосой.

4) В молекуле N_2 осуществляется тройная связь между атомами азота. Она характеризуется ядерным расстоянием $d(NN) = 1{,}095$ Å, волновым числом $\omega = 2331$ *см*$^{-1}$, силовой константой $\kappa = 22{,}4$ и энергией диссоциации 226 *ккал/моль*. Энергия разрыва первой из трех связей $N \equiv N$ оценивается в 130 *ккал/моль*. Ионизационный потенциал молекулы N_2 весьма высок — 15,6 *в*. Для энергии диссоциации молекулярного иона N_2^+ расчетным путем найдено 202 *ккал/моль*.

5) Экспериментально установлено, что заметная термическая диссоциация молекул N_2 на атомы до 3000 °С не наступает. По-видимому, под обычным давлением степень диссоциации не превышает нескольких процентов даже при 5000 °С. Фотохимическая диссоциация молекул N_2 протекает лишь в высоких слоях атмосферы. Искусственное получение атомарного азота может быть осуществлено путем пропускания газообразного N_2 (под сильно уменьшенным давлением) сквозь поле высокочастотного электрического разряда. Так как энергии активации реакций с участием свободных атомов обычно весьма малы (часто — близки к нулю), атомарный азот гораздо активнее молекулярного: уже при обычной температуре он непосредственно соединяется с S, P, As, а также с Hg и рядом других металлов.

6) Если азот, содержащий смесь молекул и атомов, направлять на охлаждаемую жидким гелием поверхность, происходит его мгновенное замораживание. Оно сопровождается ярким зеленым свечением, которое переходит затем в синие вспышки. И то, и другое обусловлено выделением энергии при частично происходящем обратном соединении (рекомбинации) нормальных и возбужденных атомов азота в молекулы. Однако многие атомы оказываются при замораживании отделенными друг от друга молекулами N_2. В таком «замороженном» состоянии они могут некоторое время (несколько часов) сохраняться. Если содержащее их твердое вещество нагреть, происходит рекомбинация атомов, сопровождающаяся вспышкой синего света.

Аналогично азоту может быть осуществлено «замораживание» атомов других газов, а также более сложных свободных радикалов (например, OH). Исходную смесь частиц обычно разбавляют аргоном или каким-либо другим, не взаимодействующим с данными активными частицами веществом, которое создает при замораживании скелетную сетку (матрицу), изолирующую такие частицы друг от друга. Для получения свободных радикалов (особенно — органических) чаще пользуются действием проникающих излучений на уже замороженное и сильно охлажденное исходное вещество. Так как при рекомбинации некоторых свободных радикалов выделяется много энергии, проблема их получения и хранения представляет значительный интерес не только для химии (где они могут быть использованы как инициаторы реакций или участники процессов необычного типа), но и для реактивной техники.

7) Под обычным давлением твердый азот существует в двух аллотропических формах, точка перехода между которыми лежит при —238 °С (теплота перехода 0,06 *ккал/моль*). Теплота его плавления составляет лишь 0,2 *ккал/моль*, теплота испарения 1,3 *ккал/моль*. Критические температура и давление азота равны соответственно —147 °С и 33,5 *атм*.

8) Свободный азот применяется главным образом для охлаждения и создания инертной атмосферы. Первое осуществляется жидким азотом, второе — газообразным. Было показано, в частности, что заполнение им (вместо воздуха) автомобильных шин ведет к существенному повышению срока их службы.

9) Растворимость азота в воде под обычным давлением весьма мала (рис. V-2), но с его повышением сильно возрастает, достигая при 1000 *ат* приблизительно 7 объемов на один объем воды.

10) Наиболее характерным для азота валентным состояниям отвечают значности —3, 0, +3 и +5. Схема окислительно-восстановительных потенциалов (*в*), соответствующих переходам между ними, дается ниже:

Значность	−3		0		+3		+5
Кислая среда		+0,27		+1,45		+0,94	
Щелочная среда . . .		−0,74		+0,41		+0,01	

11) В процессе поисков катализатора для синтеза аммиака было перепробовано около 20 тыс. различных веществ. Широко применяемый железный катализатор готовится обычно нагреванием тесной смеси FeO и Fe_2O_3 (содержащей небольшие примеси Fe, Al_2O_3 и KOH) в атмосфере состава $3H_2 + N_2$. Так как H_2S, CO, CO_2, водяной пар и кислород быстро «отравляют» катализатор, подаваемая к нему азотоводородная смесь должна быть тщательно освобождена от них. Примерный выход аммиака (при 500 °С и 300 *ат*) в зависимости от времени контакта реакционной смеси с катализатором показан на рис. IX-5. При правильном технологическом режиме катализатор бесперебойно работает в течение нескольких лет.

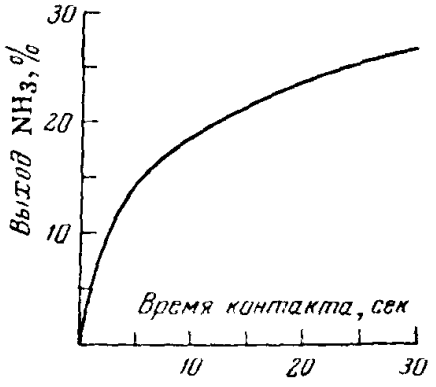


Рис. IX-5. Примерный ход реакции синтеза аммиака.

12) Для дальнейшего развития промышленности синтетического аммиака может оказаться существенным, что при давлениях в 2000 *ат* и выше синтез аммиака из азотоводородной смеси хорошо идет и *без* специального катализатора. Практический выход NH_3 при 850 °С и 4500 *ат* составляет 97%. Особенно важно то обстоятельство, что при сверхвысоких давлениях наличие в исходных газах различных примесей не влияет на ход процесса.

13) Помимо прямого синтеза аммиака из элементов, некоторое промышленное значение для связывания азота воздуха имеет разработанный в 1905 г. *цианамидный* метод. Последний основан на том, что при 1000 °С карбид кальция (получаемый накаливанием смеси извести и угля в электрической печи) реагирует со свободным азотом по уравнению: $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C + 70$ *ккал*. Полученный таким путем цианамид кальция ($Ca = N - C \equiv N$) представляет собой серый (от примеси углерода) порошок. При действии перегретого (т. е. нагретого выше 100 °С) водяного пара он разлагается с выделением аммиака: $CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3 + 53$ *ккал*.

14) Печь для получения цианамида кальция (рис. IX-6) представляет собой цилиндр из огнеупорного материала, по оси которого проходит труба, имеющая внутри нагревательную обмотку. После загрузки печи измельченным CaC_2 ее наглухо закрывают и в нее подают азот. Так как образование цианамида сопровождается выделением тепла, исходную смесь достаточно нагреть до 1000 °С, а дальше реакция идет сама.

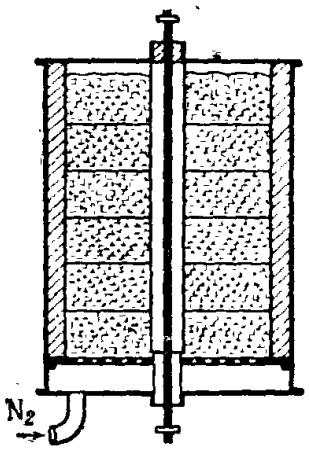


Рис. IX-6. Схема цианамидной печи.

15) Разложение цианамида кальция водой медленно протекает и при обычных температурах. Поэтому им можно пользоваться как азотным удобрением и непосредственно (не внося его в почву задолго до посева). Наличие кальция делает его особенно пригодным для подзолистых почв. «Цианамид играет роль не только азотистого, но и известкового удобрения, причем известь является бесплатным приложением к азоту» (Д. Н. Прянишников).

16) Удобным способом лабораторного получения NH_3 является обработка твердого NH_4Cl насыщенным раствором KOH. Выделяющийся газ может быть осушен пропусканием сквозь сосуд с твердым KOH или со свежепрокаленной окисью кальция (CaO). Применять для сушки H_2SO_4 и $CaCl_2$ нельзя, так как аммиак образует с ними соединения.

17) Пирамидальная структура молекулы NH_3 энергетически выгоднее плоской на 6 *ккал/моль*. Молекула эта полярна ($\mu = 1{,}47$), а ее ионизационный потенциал равен 10,3 *в*. Связь NH характеризуется средней энергией 93 *ккал/моль* (и силовой константой $k = 6{,}4$), но для энергий последовательной диссоциации атомов водорода даются значения 104, 95 и 81 *ккал/моль*.

Под обычным давлением аммиак сжижается при —33 °С и затвердевает при —78 °С. Теплота плавления NH_3 составляет 1,4 *ккал/моль*. Критическая температура

аммиака равна 132 °С, критическое давление — 112 *атм*. Содержащие его баллоны должны быть окрашены в желтый цвет и иметь черную надпись «Аммиак».

18) Интересным свойством молекул аммиака является их способность к структурной инверсии, т. е. к «выворачиванию наизнанку» путем прохождения атома азота сквозь образованную атомами водорода плоскость основания пирамиды (рис. IX-3). Так как потенциальный барьер этой инверсии равен 6 *ккал/моль*, осуществлять ее в каждый данный момент могут лишь молекулы, достаточно богатые энергией (ср. IV § 2 доп. 8). Скорость инверсии сравнительно невелика — она в 1000 раз меньше скорости ориентации молекул NH_3 электрическим полем. Инверсия связана с излучением строго определенной частоты ($\nu = 2{,}387 \cdot 10^{10}$ *сек*$^{-1}$), на основе чего была создана аппаратура для очень точного измерения времени. Такие «молекулярные часы» позволили, в частности, установить, что продолжительность земных суток ежегодно возрастает на 0,00043 *сек*.

19) Аммиак сильно раздражает слизистые оболочки уже при 0,5%-ном содержании его в воздухе. Острое отравление аммиаком вызывает поражения глаз и дыхательных путей, одышку и воспаление легких. Средствами первой помощи служат свежий воздух, обильное промывание глаз водой, вдыхание водяного пара. Хроническое отравление аммиаком вызывает расстройство пищеварения, катары верхних дыхательных путей и ослабление слуха. Предельно допустимой концентрацией NH_3 в воздухе производственных помещений считается 0,02 *мг/л*. Смеси аммиака с воздухом, содержащие от 16 до 28 объемн.% NH_3, взрывоопасны.

20) При пропускании струи аммиака над нагретой CuO он окисляется до свободного азота. Окисление аммиака озоном ведет к образованию NH_4NO_3. Интересно, что некоторое участие в таком окислении принимает, по-видимому, и смешанный с озоном обычный молекулярный кислород.

Аммиак является хорошим горючим реактивного топлива (II § 3 доп. 9). Развиваемый им в смеси с кислородом удельный импульс доходит до 255, в смеси с озоном — до 270, а в смеси с фтором — даже до 290 *сек*.

21) Подобно воде, жидкий аммиак сильно ассоциирован, главным образом за счет образования водородных связей. Однако они в данном случае сравнительно слабы (энергия связи порядка 1 *ккал/моль*). Вязкость жидкого аммиака почти в семь раз меньше вязкости воды. Его плотность (0,68 и 0,61 *г/см*^{3} соответственно при —33 и +20 °С) и диэлектрическая проницаемость (27 и 17 соответственно при —60 и +20 °С) также значительно меньше, чем у воды. Электрический ток жидкий аммиак практически не проводит, так как электролитическая диссоциация по схеме $NH_3 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$ ничтожно мала: ионное произведение $[NH_4^+][NH_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$ (при —50 °С).

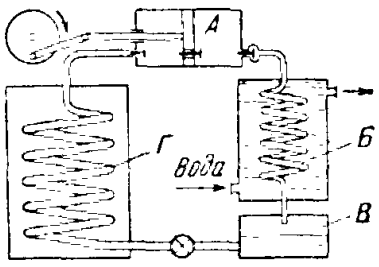


Рис. IX-7. Схема холодильной машины.

22) С ассоциацией жидкого аммиака связана его большая теплота испарения (5,6 *ккал/моль*). Так как критическая температура NH_3 лежит высоко (+133 °С) и при испарении его от окружающей среды отнимается много тепла, жидкий аммиак может служить рабочим веществом холодильных машин.

Схема холодильной машины показана на рис. IX-7. При движении поршня *А* вправо нагревающийся от сжатия NH_3 поступает в змеевик *Б*, охлаждаемый снаружи водой (или воздухом). Охлажденный аммиак уже при имеющемся в системе давлении (7—8 *ат*) сжижается и стекает в приемник *В*. Затем жидкий аммиак поступает в змеевик *Г*, где испаряется вследствие разрежения, вызываемого движением поршня *А*. Необходимое для испарения тепло поглощается из окружающего змеевик *Г* пространства. Последовательное повторение всего цикла процессов создает непрерывное охлаждение этого пространства.

23) Выше 0 °С (под давлением) жидкий аммиак смешивается с водой в любых

соотношениях. На крепких растворах воды в аммиаке при 30 °С было показано, что ее ионизация мала. Так, для 9 *М* раствора имеем $[NH_4^+][OH^-]/[H_2O] = 1 \cdot 10^{-11}$.

24) Жидкий аммиак является хорошим растворителем для очень большого числа органических соединений, а также многих неорганических. Например, хорошо растворяется в жидком аммиаке элементарная сера, крепкие растворы которой имеют красный цвет [и ниже +18 °С содержат сольват $S(NH_3)_3$]. Из солей лучше других растворимы производные аммония и щелочных металлов, причем по ряду Cl—Br—I растворимость солей возрастает. Примерами могут служить следующие данные (*г*/100 *г* NH_3 при 25 °С):

NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I	KCl	KBr	KI	AgCl	AgBr	AgI
103	238	369	0,04	13,5	182	0,83	5,9	207

Подобный же ход изменения растворимости галоидных солей характерен и для других катионов. Хорошо растворимы в жидком аммиаке также многие нитраты (и $KMnO_4$). Напротив, окислы, фториды, сульфаты и карбонаты, как правило, в нем нерастворимы.

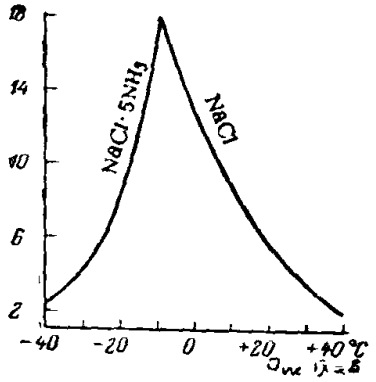


Рис. IX-8. Растворимость NaCl в жидком аммиаке (*г*/100 *г* NH_3).

Как и у воды (V § 2), растворимость солей в жидком аммиаке существенно зависит от состава равновесной с насыщенным раствором твердой фазы. Весьма показателен в этом отношении NaCl (рис. IX-8).

25) Пользуясь различием растворимости солей в жидком NH_3 и воде, можно иногда осуществлять обращение обычно наблюдаемых реакций ионного обмена. Например, равновесие по схеме $2AgNO_3 + BaBr_2 \rightleftharpoons 2AgBr + Ba(NO_3)_2$ в водной среде практически нацело смещается вправо (из-за нерастворимости AgBr), а в аммиачной среде — влево (из-за нерастворимости $BaBr_2$).

26) Характерным свойством аммиака как ионизирующего растворителя является его резко выраженное выравнивающее влияние на диссоциацию различных электролитов. Например, несоизмеримые друг с другом по диссоциации в водной среде

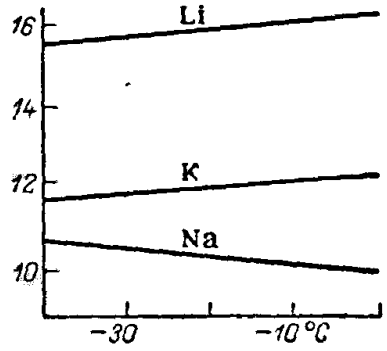


Рис. IX-9. Растворимость щелочных металлов в жидком аммиаке (*г-атомов*/1000 *г* NH_3).

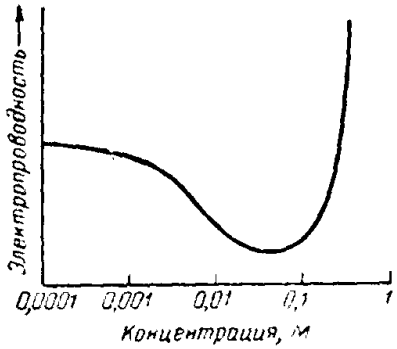


Рис. IX-10. Электропроводность растворов Na в жидком аммиаке.

$HClO_4$ и HCN в жидком аммиаке характеризуются почти одинаковыми константами диссоциации ($5 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-3}$). Соли ведут себя в жидком аммиаке как электролиты средней силы или слабые (например, $K = 2 \cdot 10^{-3}$ для KBr). Хлориды обычно бывают диссоциированы несколько менее, а иодиды — несколько более соответствующих бромидов.

27) Особенностью жидкого аммиака является его способность растворять наиболее активные металлы (рис. IX-9), причем последние подвергаются ионизации. Например, разбавленный раствор металлического натрия имеет синий цвет, проводит электрический ток подобно растворам обычных электролитов и содержит, по-видимому, катионы Na^+ (сольватированные аммиаком) и анионы $(NH_3)_x^-$. Центральной частью

такого сложного аниона является свободный электрон, находящийся в поляризационном взаимодействии с окружающей средой (т. н. полярон). При более высоких концентрациях Na его раствор приобретает вид бронзы и проявляет металлическую электропроводность (рис. IX-10), т. е. наряду с сольватированным аммиаком содержит, по-видимому, и свободные электроны. Интересно, что ниже —42 °C синяя и бронзовая фазы способны сосуществовать, не смешиваясь. Длительное хранение растворов натрия в жидком аммиаке сопровождается их обесцвечиванием в результате очень медленной реакции по схеме: $2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$. С цезием (растворимость 25 *г-атомов* на 1000 *г* NH_3 при —50 °C) аналогичная реакция протекает за несколько минут.

28) Тенденция растворенного в NH_3 металла к отщеплению валентных электронов создает возможность проведения своеобразных реакций вытеснения. Например, пользуясь растворимостью в жидком аммиаке KCl и нерастворимостью $CaCl_2$, можно осуществить вытеснение калия кальцием по схеме: $2KCl + Ca \rightarrow CaCl_2 + 2K$.

29) Имеется интересное указание на то, что пропитка жидким аммиаком сильно повышает пластичность древесины. Это позволяет сравнительно легко придавать ей те или иные заданные формы, которые после удаления аммиака сохраняются.

30) Растворение аммиака в воде сопровождается выделением тепла (около 8 *ккал/моль*). Влияние температуры на растворимость иллюстрируется приводимыми ниже данными, показывающими число весовых частей NH_3, поглощаемое одной весовой частью воды (под давлением аммиака, равным атмосферному):

Температура, °C	—30	0	10	30	50	80	100
Растворимость	2,78	0,87	0,63	0,40	0,23	0,15	0,07

Максимальной электропроводностью обладает при обычных условиях приблизительно 3 н. раствор аммиака. Растворимость его в органических растворителях значительно меньше, чем в воде.

31) Хотя сама по себе гидроокись аммония при обычных условиях совершенно неустойчива, однако в водных растворах аммиака она, несомненно, существует. Как отмечалось в основном тексте, один объем воды поглощает приблизительно 700 объемов аммиака. Если бы имело место лишь простое физическое растворение NH_3 (аналогичное сжатию газообразной системы), то давление его пара над раствором должно было бы быть несоизмеримо больше того, которое наблюдается в действительности. Из двух основных причин, которые могут обусловить столь резкое снижение давления растворенного NH_3, первая — ионизация по схеме $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$ — вследствие ее незначительности не может играть решающей роли. Тем самым эта роль должна быть отведена второй возможной причине — гидратации молекул NH_3, которая может осуществляться путем образования водородных связей (IV § 3 доп. 7) по двум типам: $H_3N \cdot HOH$ и $H_2O \cdot HNH_2$. Так как водород более положительно поляризован в воде, а протонное сродство (V § 5 доп. 5) у азота выше, чем у кислорода, взаимодействие приводит в основном к образованию молекул H_3NHOH или NH_4OH, т. е. гидроокиси аммония.

Среднее время жизни индивидуальной молекулы H_3NHOH в растворе аммиака, по-видимому, очень мало (порядка $2 \cdot 10^{-12}$ *сек*). Такие молекулы все время и разрушаются, и вновь возникают (равновесие $NH_3 + H_2O \rightleftarrows H_3NHOH$ характеризуется значением $K = 0{,}2$). В связи с их малой устойчивостью существование гидроокиси аммония — NH_4OH — нередко вообще отрицается (даже в качестве промежуточного продукта при электролитической диссоциации: $H_3N + HOH \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$). По существу в основе такого отрицания лежат сознательно или подсознательно действующие ионные представления.

Само по себе изолированное рассмотрение NH_4OH является типичным примером метафизического подхода: «Для метафизика вещи и их мысленные отображения, т. е. понятия, суть отдельные, неизменные, застывшие, раз навсегда данные предметы, подлежащие исследованию один после другого и один независимо от другого» (Эн-

гельс). Между тем от NH_4OH производятся все соли аммония, и уже тем самым это основание имеет право на существование в химической практике независимо от характера его внутримолекулярных связей и устойчивости (ср. 1 § 3 доп. 2).

Анализ данных по распределению NH_3 между водой и органическими жидкостями показывает, что в гидратированной форме находится более 90% всего растворенного в воде аммиака. Для паровой фазы над водно-аммиачным раствором установлено наличие равновесия по схеме $2NH_3 + H_2O \rightleftharpoons 2NH_3 \cdot H_2O + 18$ *ккал*, характеризующегося значением $K = 1 \cdot 10^{-4}$ при 20 °С.

32) Учитывая наличие в растворе одновременно с NH_4OH также молекул NH_3 (как гидратированных по второму типу, так и «просто» растворенных), выражение для константы диссоциации гидроокиси аммония можно было бы написать в следующей уточненной форме:

$$\frac{[NH_4^+][OH']}{[NH_4OH + NH_3]} = 2 \cdot 10^{-5}$$

Однако уточнять его подобным образом применительно именно к данному случаю нет особых оснований, так как в аналогичном положении находится ряд других электролитических систем (например, $SO_2 + H_2O$). Зависимость константы диссоциации NH_4OH от температуры показана на рис. V-18. В нормальном водном растворе аммиака pH = 11,6, в децинормальном 11,1 и в сантинормальном 10,6.

33) Продажный нашатырный спирт содержит обычно около 10% аммиака. Он находит и медицинское применение. В частности, вдыхание его паров или прием внутрь (3—10 капель на рюмку воды) используется для снятия состояния сильного опьянения. Смазывание кожи нашатырным спиртом ослабляет действие укусов насекомых. Очень разбавленным нашатырным спиртом удобно протирать окна и мыть окрашенные масляной краской полы, более крепким — удалять следы от мух, чистить серебряные или никелированные предметы. При выводе пятен хорошие результаты дают во многих случаях следующие составы (по объему): а) 4 части нашатырного спирта, 5 частей эфира и 7 частей винного спирта (денатурата); б) 5 частей нашатырного спирта, 2 части бензина и 10 частей винного спирта; в) 10 частей нашатырного спирта, 7 частей винного спирта, 3 части хлороформа и 80 частей бензина; г) 5 частей нашатырного спирта, 3 части ацетона и 20 частей спиртового раствора мыла. Попавшую на одежду масляную краску рекомендуется оттирать кусочками ваты, смоченными сперва скипидаром, а затем нашатырным спиртом. Для удаления чернильного пятна обычно бывает достаточно обработать его нашатырным спиртом и смыть водой.

34) Кислотной диссоциации иона аммония по схеме $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ отвечают следующие значения константы: $8 \cdot 10^{-11}$ при 0 °С, $6 \cdot 10^{-10}$ при 25 °С и $3 \cdot 10^{-9}$ при 50 °С. Таким образом, диссоциация эта очень мала и не может идти ни в какое сравнение с диссоциацией аммонийных солей по обычному для них типу. Кислотной диссоциации самого аммиака (по схеме $NH_3 \rightleftharpoons H^+ + NH_2'$) соответствует значение константы порядка 10^{-35}, т. е. она практически отсутствует. Сродство радикала NH_2 к электрону оценивается в 25 *ккал/моль*.

35) В газовой фазе ион NH_4^+ способен присоединять молекулы NH_3. Тепловой эффект реакций по схеме $NH_4^+(NH_3)_n + NH_3 = NH_4^+(NH_3)_{n+1}$ с увеличением n снижается (*ккал/моль*): 27 ($n = 0$), 17 (1), 16,5 (2), 14,5 (3), 7,5 (4).

36) Хлористый аммоний («нашатырь») при высоких температурах реагирует с окислами металлов, обнажая чистую металлическую поверхность. На этом основано его использование при пайке металлов. Он часто вводится в состав дымовых смесей (такая смесь может содержать, например, 50 вес.% NH_4Cl, 20 нафталина, 10 древесного угля и 20 $KClO_3$). В электротехнике NH_4Cl употребляют для изготовления «сухих» гальванических элементов, в медицине он иногда прописывается для приема внутрь (как отхаркивающее). Аммоний фторид (NH_4F) интересен тем, что хорошо растворим в льде (до 10 вес.%). Аммоний нитрат (NH_4NO_3) является основой сложных азотных удобрений и служит также для приготовления некоторых взрывчатых смесей. Наряду

с NH_4ClO_4, он часто вводится в состав твердых реактивных топлив. Смешиванием порошка NH_4NO_3 с водой (1 : 1 по массе) может быть создано охлаждение до —13 °С. Сернокислый аммоний $[(NH_4)_2SO_4]$ в больших количествах потребляется сельским хозяйством как азотное удобрение. При нагревании до 357 °С он разлагается с частичным отщеплением аммиака, тогда как чистый NH_4HSO_4 не только плавится, но и кипит без разложения (т. пл. 251, т. кип. 490 °С). Кислый углекислый аммоний (NH_4HCO_3) применяется при хлебопечении (главным образом в кондитерском производстве), что основано на его способности легко разлагаться при нагревании по схеме $NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$ с выделением газов, придающих тесту необходимую пористость. Сернистый аммоний $[(NH_4)_2S]$ является одним из основных реактивов аналитической химии.

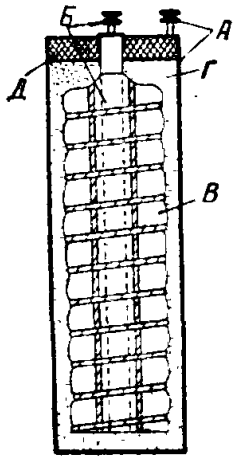


Рис. IX-11. Схема сухого элемента.

37) Взаимодействие NH_4Cl с окислами металлов при нагревании может протекать по двум схемам: $4MeO + 2NH_4Cl = 4H_2O + N_2 + MeCl_2 + 3Me$ и $MeO + 2NH_4Cl = MeCl_2 + 2NH_3 + H_2O$. В первом случае основным процессом является восстановление окисла аммиаком. Такое направление реакции характерно для окислов сравнительно малоактивных металлов (например, Cu). Во втором случае взаимодействие сопровождается возникновением только летучего при нагревании хлорида, т. е. представляет собой простую реакцию ионного обмена.

38) Устройство одного из типов «сухого» гальванического элемента схематически показано на рис. IX-11. Катодом служит внешняя цинковая оболочка элемента (*А*), анодом — угольный стержень (*Б*), вокруг которого находится смесь мелко раздробленных графита и MnO_2, заключенная в оболочку из ткани (*В*). Промежуток между анодом и катодом заполнен влажной пастой (*Г*) из муки и NH_4Cl. Во избежание испарения воды сосуд залит сверху слоем смолы (*Д*). Работа элемента протекает по схемам

отрицательный электрод	положительный электрод
$Zn = Zn^{++} + 2e$	$2NH_4^+ + 2e = 2NH_4$

и затем (вторичные реакции):

$$2NH_4 = 2NH_3 + 2H \qquad 2H + MnO_2 = H_2O + MnO \qquad 2NH_3 + 2H_2O = 2NH_4OH$$

Сухие элементы довольно широко используются в практике.

39) Взрывной распад NH_4NO_3 протекает в основном по уравнению: $2NH_4NO_3 = 4H_2O + N_2 + O_2 + 57$ *ккал*. Применяемый в практике взрывных работ **аммонал** представляет собой тесную смесь азотнокислого аммония (72%), алюминия в порошке (25%) и угля (3%). Смесь эта взрывается только от детонации.

40) Твердое реактивное топливо состоит из тщательно гомогенизированной (т. е. приведенной к однородности) смеси окислителя, горючего и добавок специального назначения (способствующих ускорению сгорания, устойчивости при хранении и т. д.). Его удельный импульс примерно таков же, как у смеси спирта с кислородом (II § 3 доп. 9). К числу наиболее подходящих окислителей относятся NH_4ClO_4 и NH_4NO_3, а горючим обычно служат синтетические полимеры типа каучука и т. п. Такое топливо может содержать, например, 75% NH_4ClO_4, 22% горючего полимера и 3% специальных добавок. В отсутствие горючего термический распад хлорнокислого аммония протекает в основном по уравнению: $4NH_4ClO_4 = 6H_2O + 4HCl + 2N_2 + 5O_2 + 157$ *ккал*. По твердым реактивным топливам имеется монография *.

41) Источником промышленного получения $(NH_4)_2SO_4$ могут служить газы коксовых печей, наряду с различными другими веществами всегда содержащие аммиак. В среднем из каждой тонны перерабатываемого на кокс каменного угля получается

* Григорьев А. И. Твердые реактивные топлива. М., «Химия», 1969, 115 с.

12 *кг* сернокислого аммония. Последний является значительно более концентрированным азотным удобрением, чем навоз. Так, для введения в почву 1 *кг* связанного азота необходимо затратить приблизительно 200 *кг* навоза или 5 *кг* $(NH_4)_2SO_4$.

42) Соли аммония при одинаковости структурного типа, как правило, тем устойчивее по отношению к нагреванию, чем сильнее кислоты, их образующие (если кислота не функционирует как окислитель). Так, термическая устойчивость солей уменьшается по ряду: HI—HBr—HCl—HF—HSH—HOH.

Давление диссоциации NH_4SH превышает 30 *мм рт. ст.* уже при обычных температурах. Но константа кислотной диссоциации HSH ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$) несравненно больше, чем у HOH ($K_1 = 2 \cdot 10^{-16}$). Отсюда следует, что соединения аммиака с водой могут быть в свободном состоянии устойчивы лишь при низких температурах. В этих условиях действительно образуются два кристаллогидрата — $2NH_3 \cdot H_2O$ и $NH_3 \cdot H_2O$, по составу отвечающие соответственно окиси аммония $[(NH_4)_2O]$ и ее гидрату (NH_4OH). Как видно из рис. IX-12, первое соединение плавится (с разложением) при —78, второе — при —77 °С. Известен также кристаллогидрат $NH_3 \cdot 2H_2O$ (т. пл. —97 °С). Кристаллы NH_4OH построены на основе водородных связей (в скобках даются расстояния между крайними атомами) OH···N (2,78 Å), NH···O (в среднем 3,25 Å) и OH···O (2,76 Å), тогда как связи NH···N отсутствуют.

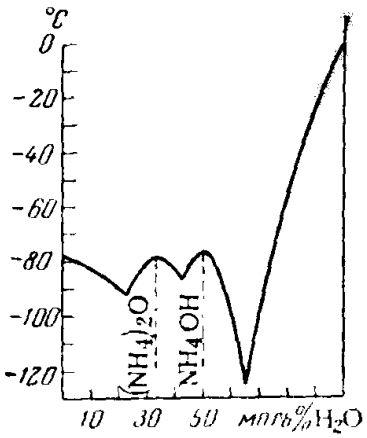


Рис. IX-12. Температуры плавления в системе NH_3—H_2O.

Взаимодействием аммиака с сильно охлажденным эфирным раствором H_2O_2 могут быть получены аналогичные производные перекиси водорода — NH_4OOH (т. пл. —24 °С) и $(NH_4)_2O_2$ (т. пл. —93 °С с разлож.). В отличие от NH_4OH первое из этих перекисных соединений имеет ионную структуру.

43) Получение хлористого аммония накаливанием смеси $(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl$ может служить примером т. н. транспортных реакций, особенностью которых является образование конечных продуктов в большем или меньшем удалении от исходных. Такие процессы протекают обычно с промежуточным возникновением газовой фазы. Так, в рассматриваемом случае при накаливании исходной смеси получаем $Na_2SO_4 + 2NH_3\uparrow + 2HCl\uparrow$ и затем (вдали от зоны накаливания) $2NH_3 + 2HCl = 2NH_4Cl\downarrow$. Транспортные реакции могут быть иногда с успехом использованы для разделения веществ, их очистки, выращивания кристаллов и т. д. По ним имеется специальная монография *.

44) На примере аммонийхлорида удобно затронуть существующее в современной химии перекрещивание различных понятий. Так, в NH_4Cl атом азота имеет степень окисления (значность) —3, ковалентность 4, электровалентность +1 и общую валентность 5, а для его эффективного заряда предлагалось значение —0,45.

45) Попытки выделить радикал аммоний (NH_4) в свободном состоянии успеха не имели, так как при обычных условиях он уже в момент образования распадается на аммиак и водород по схеме: $2NH_4 \longrightarrow 2NH_3 + H_2$. Все же при очень низких температурах, благодаря сильному замедлению реакции распада, радикал этот существовать, по-видимому, может. Если действовать NH_4I на синий раствор металлического натрия в жидком аммиаке, то он обесцвечивается вследствие реакции по схеме: $Na + NH_4I = NaI + NH_4$. Так как выделения водорода при этом не наблюдается и образовавшаяся бесцветная жидкость легко присоединяет иод (предположительно — по схеме $2NH_4 + I_2 = 2NH_4I$), весьма вероятно, что в ней содержится свободный NH_4. Заметное разложение последнего с выделением водорода начинает идти лишь выше —40 °С. Связь между молекулой NH_3 и атомом водорода осуществляется, по-видимому, только за счет межмолекулярных сил. Существует предположение, что свободный аммоний является важной составной частью планет Урана и Нептуна.

* Шефер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем., под ред. Н. П. Лужной. М., «Мир», 1964. 189 с.

46) Как уже отмечалось в основном тексте, некоторые нитриды можно получать и путем непосредственного взаимодействия металлов с азотом при нагревании. Например, марганец выше 1200 °С загорается в атмосфере азота и образует Mn_3N_2. Если исходить из аммиака, то свободные металлы часто могут быть заменены их окислами или галогенидами, причем реакции идут по уравнениям, например: $3Cu_2O + 2NH_3 = 3H_2O + 2Cu_3N$ или $CrCl_3 + NH_3 = 3HCl + CrN$. Протекание этих процессов обусловлено летучестью воды или галоидоводородов при высоких температурах образования нитридов.

Во многих нитридах видимая по составу валентность металла совместима с ее обычными значениями, в других же случаях сама простейшая формула указывает на сложность структуры. Так, из нитридов уже рассмотренных металлов к первому типу относятся Mn_3N_2, Mn_5N_2, CrN, MoN, WN, ко второму — Mn_6N_5, Mn_2N, Mn_4N, Re_3N, Re_2N, Cr_2N, Mo_3N, Mo_2N, W_2N. По нитридам имеется монография *.

47) Помимо нитридов продуктами полного замещения водорода аммиака на металл являются и некоторые более сложные производные, например оксонитрид OWN, черные нитрогалиды NReF и NMoCl, коричневый $NMoCl_3$, оранжевый $NWCl_3$, желтые соли состава $K_2[ReO_3N]$ и $K_3[MoO_3N]$, коричневые типы $Li_9ЭN_5$ (где Э — Cr, Mo, W). Для иона $[ReO_3N]^{2-}$ даются следующие параметры: d(ReO) = 1,80, d(ReN) = 1,65 Å, k(ReO) = 6,24, k(ReN) = 7,95. Сообщалось также о получении $NWCl_2$, имеющего полимерную структуру и устойчивого на воздухе до 340 °С.

48) Нитридные производные уже рассмотренных металлоидных элементов наиболее многообразны у *серы*. Важнейшим из них является нитрид состава S_4N_4, обычно называемый азотистой серой. Последняя образуется при взаимодействии серы с жидким аммиаком: $16NH_3 + 10S \rightleftarrows 6(NH_4)_2S + S_4N_4$. Равновесие этой обратимой реакции может быть смещено вправо прибавлением AgI, связывающего ионы S^{2-} по схеме: $(NH_4)_2S + 2AgI = Ag_2S\downarrow + 2NH_4I$. Азотистая сера выделяется из фильтрата при его упаривании. Она может быть очищена возгонкой в вакууме, а также перекристаллизацией из сероуглерода или бензола. Аналогичное по составу производное азота известно для селена, тогда как нитрид теллура отвечает формуле Te_3N_4.

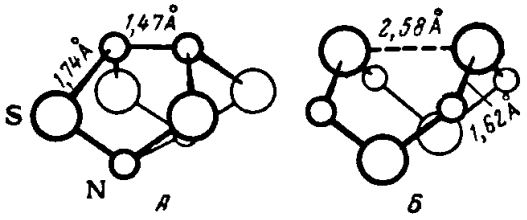


Рис. IX-13. Схемы возможных структур молекулы S_4N_4.

49) Теплота образования азотистой серы из элементов отрицательна (—110 *ккал/моль*). Молекула S_4N_4 поляриа (μ = 0,52 в бензоле или 0,72 в CS_2). Для нее предлагались две показанные на рис. IX-13 различные пространственные структуры, из которых большинство исследователей считает правильной форму *Б*. Валентные соотношения в последней неясны. По-видимому, связи NN отсутствуют, а между атомами серы осуществляется хотя и слабая, но все же истинная валентная связь (т. е. в конечном счете азот трехвалентен, а сера четырехвалентна). Энергия связи NS оценивается в 73 *ккал/моль* (без учета связей SS).

Чистая азотистая сера образует оранжево-желтые кристаллы (т. пл. 179 °С). В воде она нерастворима, но очень медленно разлагается при контакте с ней, в основном по схеме: $2S_4N_4 + 15H_2O = 2(NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_2O_3 + 2NH_3$. Концентрированной иодистоводородной кислотой она может быть восстановлена до H_2S и NH_3 по схеме: $S_4N_4 + 20HI = 4H_2S + 4NH_3 + 10I_2$. При нагревании выше температуры плавления (а также при ударе) азотистая сера со взрывом распадается на элементы.

Оранжево-красный Se_4N_4 и желтый Te_3N_4 еще более взрывчаты. Теплота образования первого из этих соединений равна —163 *ккал/моль*, а по строению оно подобно S_4N_4[d(SeN) = 1,80 Å]. Средняя энергия связи SeN оценивается в 59 *ккал/моль*.

50) Взаимодействием S_4H_4 с хлористой серой может быть получено светло-желтое твердое вещество состава S_4N_3Cl, в отсутствие воды и воздуха характеризующееся вы-

* Самсонов Г. В. Нитриды. Киев, «Наукова Думка», 1969. 380 с.

сокой термической устойчивостью (разлагается в вакууме лишь при 170 °С). Известны и некоторые другие соли катиона $S_4N_3^+$ (например, с Br^-, NCS^-, NO_3^-, HSO_4^-). По рентгеноструктурным данным он является плоским семичленным циклом с одной связью SS ($d = 2{,}06$ Å) и 6 связями NS (в среднем $d = 1{,}55$ Å). Валентные соотношения в нем неясны. Несмотря на наличие этих данных, более вероятной все же представляется структура, показанная на рис. IX-14 (ср. XII § 2 доп. 30).

51) Термическим разложением паров азотистой серы (при 300 °С под давлением 0,01 *мм рт. ст.*) может быть получен бесцветный нитрид S_2N_2, летучий (с запахом иода) и растворимый во многих органических жидкостях. Взрывной распад этого нитрида на элементы вызывается уже его растиранием или нагреванием до +30 °С. Хранение при более низких температурах сопровождается постепенным образованием S_4N_4 или нерастворимого в обычных растворителях полимера $(—S—N=)_x$ с большим значением x. Во влажном воздухе получается преимущественно димер, в сухом — полимер. Последний имеет золотисто-желтый цвет с металлическим блеском и в спрессованном состоянии обладает полупроводниковыми свойствами.

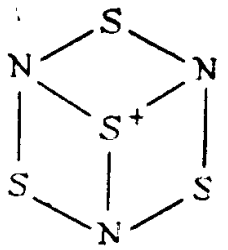


Рис. IX-14. Вероятная структура иона $S_4N_3^+$.

52) Нагреванием S_4N_4 с серой в присутствии CS_2 до 110 °С (под давлением) и последующей перегонкой продукта реакции в высоком вакууме может быть получен нитрид S_4N_2 (ранее принималась формула S_5N_2). Молекула его представляет собой шестичленный цикл типа $S(=N—S—)_2S$. Это темно-красное вещество плавится при +23 °С, но затвердевает лишь с трудом (так как легко переохлаждается). Оно обладает очень сильным запахом и растворимо во многих органических жидкостях (но не в воде). При обычных условиях S_4N_2 разлагается лишь медленно, а при 100 °С — со взрывом. Сообщалось также о получении растворимого в CS_2 нитрида $S_{11}N_2$ (т. разл. 150 °С), которому приписывается бициклическое строение с общей для двух колец из атомов серы группировкой N—S—N. По азотным соединениям серы имеется обзорная статья *.

53) Синтез $NaNH_2$ по приведенной в основном тексте реакции хорошо идет при 350 °С. Структурные параметры иона NH_2^- [$d(HN) = 1{,}03$ Å, $\angle HNH = 104°$, $\kappa = 5{,}7$] близки к соответствующим данным для аммиака. В расплавленном состоянии амид натрия (т. пл. 206 °С) хорошо проводит электрический ток, а при нагревании разлагается лишь около 500 °С. Из других амидов довольно устойчивы по отношению к нагреванию только производные наиболее активных металлов, тогда как остальные легко разлагаются (иногда со взрывом). Например, $Cr(NH_2)_3$ начинает отщеплять аммиак уже при 100 °С.

Растворенные в жидком аммиаке амиды металлов ведут себя, как типичные основания (ср. V § 5 доп. 4). Лучше всего растворимы в жидком NH_3 амиды Cs, Rb и K, тогда как $NaNH_2$ растворим хуже, а производные остальных металлов либо мало растворимы, либо практически нерастворимы.

54) *Имиды* металлов мало изучены. Производные наиболее активных металлов могут быть получены осторожным нагреванием их амидов (например, по схеме $2LiNH_2 = NH_3\uparrow + Li_2NH$), а некоторых других (например, Ge, Sn) — с помощью реакций в жидком аммиаке. При дальнейшем нагревании имиды металлов либо переходят в соответствующие нитриды, либо полностью разлагаются (иногда со взрывом).

55) В отличие от металлов имидные производные весьма характерны для серы. Обусловлено это, в частности, двухвалентностью иминогруппы, вследствие чего она валентно-подобна атому серы.

Некоторые из имидов серы со структурной точки зрения производятся непосредственно от молекулы S_8 (рис. VIII-9) путем замены в ней атомов серы на радикалы NH. Сюда относится прежде всего S_7NH (гептасульфуримид), являющийся одним из продуктов химического взаимодействия серы с жидким аммиаком. В его молекуле $d(NS) = 1{,}73$ Å и $\angle SNS = 116°$, тогда как остальные параметры очень

* Вознесенский С. А., Успехи химии, 1955, № 4, 440.

близки к данным для элементарной серы. Водород этого малоустойчивого в обычных условиях бесцветного твердого вещества (т. пл. 113 °С) может быть замещен на атомы или радикалы и металлического, и металлоидного характера. Известны, например, зеленая соль натрия ($NaNS_7$) и красная сульфо-кислота (S_7NSO_3H). При взаимодействии гептасульфуримида с хлоридами серы (SCl_2 или S_2Cl_2) происходит отщепление HCl с образованием желтоватых нитридных производных $S(NS_7)_2$ (т. пл. 137 °С) или $S_2(NS_7)_2$ (т. пл. 100 °С с разлож.). Оба эти вещества хорошо растворимы в сероуглероде и значительно устойчивее остальных нитридов серы. Гидролиз их под действием водных растворов сильных щелочей происходит лишь при длительном нагревании.

56) Помимо S_7NH известны $S_6(NH)_2$ (три изомера), $S_5(NH)_3$ (два изомера) и $S_4(NH)_4$. Все эти сульфимиды имеют строение восьмичленных циклов (в которых радикалы NH отделены друг от друга атомами серы) и представляют собой бесцветные кристаллические вещества, по подвижности водородов сходные с S_7NH. Лучше изученный $S_4(NH)_4$ может быть получен осторожным восстановлением S_4N_4 (например, хлористым оловом в спиртобензольной среде). Под действием окислителей (например, Br_2) он легко вновь окисляется до исходного нитрида. По данным для кристалла, молекула $S_4(NH)_4$ представляет собой плоское восьмичленное кольцо [средние значения: $d(SN) = 1{,}65$, $d(NH) = 1{,}04$ Å, $\angle SNS = 126$ и 129°, $\angle NSN = 109$ и 111°].

57) Нагревание $S_4(NH)_4$ несколько выше 100 °С на воздухе сопровождается присоединением к сере атомов кислорода с образованием $(OS)_4(NH)_4$, который можно рассматривать как тетрамерный тионилимид — $(OSNH)_4$. Это твердое красное вещество хорошо растворимо в органических растворителях. Известны и некоторые производящиеся от него соли, например бесцветная серебряная — $(OSNAg)_4$.

58) Взаимодействием S_4N_4 с жидким аммиаком может быть получено красное твердое вещество состава $S_2N_3H_3$, отвечающее структуре $HN{=}S{=}N{-}S{-}NH_2$. Раствор его в жидком аммиаке дает с KNH_2 крайне неустойчивую желтую соль $K_3N_3S_2$, тогда как производные некоторых тяжелых металлов вызывают разложение $H_3N_3S_2$, обусловленное выпадением в осадок малорастворимых соединений этих металлов с продуктами его распада. Известны, например, красно-коричневый $Tl(NS)_3$ и желтый HgN_2S. Последняя соль производится от не выделенного в свободном от примесей состоянии диимида серы — $S(NH)_2$. Диамид серы — $S(NH_2)_2$ известен лишь в форме органических производных, примером которых может служить $(CH_3)_2NSN(CH_3)_2$. Интересно, что в этом соединении [$d(NS) = 1{,}69$ Å] координация у атомов азота почти плоская. В порядке обобщения связи азота с серой характеризуются следующими данными: $d(N-S) = 1{,}68$ Å, энергия 59 *ккал/моль*, $d(N=S) = 1{,}58$ Å, энергия 80 *ккал/моль*.

59) Наряду с замещением на гидроксил аммиачные водороды могут быть замещены и на некоторые другие металлоидные радикалы. Примером может служить F_5SNH_2 (т. пл. 43 °С).

Лучше других изучены подобные производные для серной кислоты. Ее диамид образуется, в частности, при действии газообразного NH_3 на раствор SO_2Cl_2 в хлороформе. Реакция идет по схеме: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = 2NH_4Cl + SO_2(NH_2)_2$. Соединение это — *сульфамид* — представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 92 °С). В воде оно легкорастворимо, а под действием щелочей переходит с частичным отщеплением аммиака в соответствующую соль амидосульфоновой кислоты: $NH_2SO_2NH_2 + KOH = NH_3 + NH_2SO_2OK$. Для иона $[SO_3NH_2]^-$ имеем $d(SO) = 1{,}46$ и $d(SN) = 1{,}67$ Å. Известны и некоторые соли амидоселеновой кислоты — NH_2SeO_2OH.

60) Свободная *амидосульфоновая* (иначе сульфаминовая) кислота — NH_2SO_2OH — представляет собой растворимое в воде бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 205 °С с разл.). Хорошим методом ее получения является нагревание фторсульфоната аммония с крепким раствором NH_3. Кислотные свойства сульфаминовой кислоты выражены довольно сильно ($K = 1 \cdot 10^{-1}$), а соли ее по растворимости в большинстве случаев похожи на соответствующие нитраты. Был получен и фторангидрид сульфаминовой кислоты — NH_2SO_2F (т. пл. 8 °С).

61) Известны также производящиеся от H_2SO_4 продукты замещения остальных водородов аммиака: *имидодисульфоновая* [$HN(SO_2OH)_2$] и *нитролитрисульфоновая*

$[N(SO_2OH)_3]$ кислоты. Последняя получена лишь в виде солей, которые образуются при взаимодействии нитритов и сульфитов по реакции, например: $KNO_2 + 4KHSO_3 = N(SO_3K)_3 + K_2SO_3 + 2H_2O$. Для длины связи NS в кристалле $HN(SO_3K)_2$ найдено значение 1,66 Å. Интересно, что в рассматриваемых соединениях замещаться на металл способны водороды не только гидроксильных групп, но и связанные с азотом. В частности, был получен коричневый сульфаминат состава $AgSO_3NAg_2$ и известен ряд солей сульфамида, например $SO_2(NHAg)_2$. Особенно резко выражено это свойство у *имидодисульфамида* $HN(SO_2NH_2)_2$, имидный водород которого диссоциирован почти столь же сильно, как водород соляной кислоты. Были получены также бесцветные $HN(SO_2F)_2$ (т. кип. 170 °C) и $HN(SO_2Cl)_2$ (т. пл. 37 °C). Для первого из этих веществ известны некоторые соли, из которых серебряная — $AgN(SO_2F)_2$ — интересна тем, что хорошо растворима в бензоле.

62) Кислотный характер имеют водороды амино-группы и в *аминохлортриоксиде* («перхлориламине») — H_2NClO_3. Вещество это, являющееся одним из продуктов взаимодействия $FClO_3$ с аммиаком, представляет собой слабую двухосновную кислоту ($K_1 = 3 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-12}$), известную в виде некоторых солей. И кислые, и средние ее соли бесцветны, при обычных условиях устойчивы (но способны взрываться при нагревании или ударе) и большей частью хорошо растворимы в воде. По строению они подобны соответственно перхлоратам и сульфатам.

63) Взаимодействием паров хлористого тионила с аммиаком при низких температурах может быть получен бесцветный *тионилимид* — OSNH (т. пл. —85 °C). Силовые константы связей O=S и S=NH в его молекуле близки друг к другу ($k = 8{,}7$ и 8,3), а $d(SN) = 1{,}51$ Å. Известны также его ртутная соль — $Hg(NSO)_2$ и галоидозамещенные тионилимиды — FNSO (где Г — Cl, Br, I). Для хлорида найдены следующие структурные параметры: $d(ClN) = 1{,}70$, $d(NS) = 1{,}56$, $d(SO) = 1{,}45$ Å, $\angle ClNS = \angle NSO = 116°$.

64) Тождественный тионилимиду по составу твердый красный *гидроксонитрид серы* — HOSN — образуется при взаимодействии $SOCl_2$ и NH_3 (с добавкой CaO) в хлороформе. Оба изомера очень легко полимеризуются по типу $[—S(O)—N(H)—]_x$, давая коричневый полимер, нерастворимый в органических растворителях.

У солей HOSN (например, NaOSN) тенденция к полимеризации отсутствует. Красная аммонийная соль — NH_4OSN — постепенно теряет часть аммиака с образованием желтого *имидодисульфинамида* — $HN(SONH_2)_2$. Родственными последнему продуктами замещения водородов аммиака на сульфиновокислые радикалы (—SOOH) являются *аминосульфиновые* кислоты [NH_2SOOH и $NH(SOOH)_2$], аммонийные соли которых образуются при взаимодействии NH_3 с сернистым газом. Взаимодействие аммиака с SO_3 ведет к образованию твердой смеси ряда рассмотренных выше веществ (сульфаминовой кислоты и др.).

65) Мономерный *сульфимид* ($HNSO_2$) не получен, но известен ряд солей, являющихся производными его тримера [$(HNSO_2)_3$], а также серебряная соль тетрамера [$(AgNSO_2)_4$]. Гексамер сульфимида — $(HNSO_2)_6$ был получен взаимодействием $SO_2(NH_2)_2 + HN(SO_2Cl)_2$ при 150 °C в вакууме. Известны и некоторые его соли. Для селена получены только некоторые взрывчатые соли аналогичного тримера — $(HNSeO_2)_3$.

Аммонийная соль фторзамещенного сульфимида (NH_4NSOF_2) может быть получена (наряду с NH_4F) взаимодействием SOF_4 с аммиаком. При нагревании этой соли отщепляется NH_4F и образуется вязкий бесцветный полимер $[S(F)(O) = N—]_x$. Был синтезирован и свободный $HNSO_2F$, который представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 43 °C).

66) Тионилимиду родственны *оксонитриды серы*, из которых получены S_3N_2O (малоустойчивая красная жидкость), $S_3N_2O_2$ (желтоватые кристаллы, т. пл. 101 °C) и $S_3N_2O_5$ (бесцветные летучие кристаллы). Строение их отвечает, вероятно, формулам $OS(NS)_2$, $S(NSO_2)$ и $OS(NSO_2)_2$. Для второго из рассматриваемых соединений это было подтверждено прямым структурным определением. Взаимодействием $OSCl_2$ и жидкого аммиака (с последующим окислением раствора кислородом воздуха) были получены светло-желтые кристаллы состава $NH_4[S_4N_5O]$.

67) Наряду с кислородными производными известен ряд галоидонитридов (преимущественно — фторнитридов) серы. Большинство из них, подобно S_4N_3Cl (доп. 37), содержит связи галоида с серой. Сюда относится белый кристаллический $(NSF)_4$ (т. пл. 153 °С с разлож.) со структурой восьмичленного кольца из поочередно расположенных атомов N и радикалов SF [d(SF) = 1,60, d(NS) = 1,66 и 1,54 Å, ∠SNS = 124°, ∠NSN = 112°, ∠N—S—F = 92°, ∠N=S—F = 106°]. Аналогичную структуру, но уже шестичленного кольца, имеют галоидонитриды $(NSГ)_3$. Фторид этого типа представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 74, т. кип. 93 °С), желтый хлорид плавится при 163 °С, а красный бромид при нагревании разлагается. Сюда же относятся желтый $S(NSF)_2$ (т. пл. 83 °С), бесцветный NSF (т. пл. —89, т. кип. 0 °С) и также бесцветный NSF_3 (т. кип. —73 °С). Молекула последнего соединения полярна (μ = 1,91) и представляет собой искаженный тетраэдр с атомом серы около центра [d(NS) = 1,42, d(SF) = 1,55 Å, ∠FSF = 94°], а само вещество довольно инертно — реагирует с Na или Cl_2 только при нагревании и лишь медленно разлагается водой (с образованием HF и сульфаминовой кислоты). Напротив, NSF тотчас гидролизуется до NH_4F и SO_2, чем химически и обосновывается строение N≡S—F. Для этой молекулы даются следующие параметры: d(NS) = 1,45, d(SF) = 1,64 Å, ∠NSF = 117°, μ = 1,90. Нагреванием $(NSCl_3)$ в высоком вакууме был получен желто-зеленый газообразный NSCl[d(NS) = 1,45, d(SCl) = 2,16 Å, ∠NSCl = 118°], легко превращающийся в исходный тример. Известен и F_5SNSF_2 (желтая нелетучая жидкость).

Содержащие связи фтора с азотом производные серы бесцветны, при обычных условиях, как правило, газообразны и относительно менее устойчивы. Были описаны F_5SNF_2 (т. пл. —110, т. кип. —16 °С), FSO_2NF_2 (т. пл. —111, т. кип. —18 °С), $(FSO_2)_2NF$ (т. пл. —80, т. кип. 61 °С), F_2SNF (т. пл. —81, т. кип. —23 °С), SNF (т. пл. —79, т. кип. 5 °С) и $S(NF)_2$ (т. пл. —108, т. кип. —7 °С). Из них для SNF найдена угловая структура с параметрами d(SN) = 1,62, d(NF) = 1,42 Å и ∠SNF = 122°. Установлено также, что у F_5SNF_2 ядерное расстояние SF для находящегося в *транс*-положении к NF_2 фтора короче (1,52 Å), чем для четырех остальных (1,57 Å). С некоторой натяжкой (из-за связи N и S не непосредственно, а через кислород) сюда можно отнести F_5SONF_2 (т. пл. —139, т. кип. —10 °С) и FO_2SONF_2 (т. пл. —129, т. кип. —2 °С).

Фториду $FNSF_2$ аналогичны жидкие при обычных условиях $ClNSF_2$ (т. кип. 24 °С) и $BrNSF_2$ (т. кип. 56 °С). Для хлорида известны молекулярные параметры: d(ClN) = = 1,72, d(NS) = 1,48, d(SF) = 1,60 Å, ∠ClNS = 120°, ∠NSF = 86°. Сообщалось также о получении F_5SNCl_2 (т. разл. 80 °С). Следует отметить, что индивидуальное существование некоторых перечисленных выше соединений установлено еще не вполне надежно.

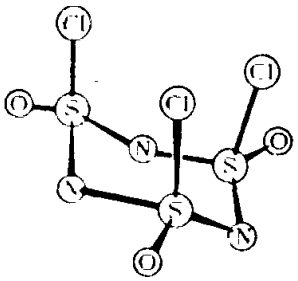


Рис. IX-15. Строение α-формы хлористого сульфанура.

68) Интересным соединением является *хлористый сульфанур* — $(NSOCl)_3$. Это бесцветное кристаллическое вещество получено в двух разновидностях, характеризующихся различными температурами плавления и значениями дипольных моментов (в бензоле). Как видно из рис. IX-15, шестичленный цикл более устойчивого (α- или *транс*-) изомера (т. пл. 145 °С, μ = 3,9) имеет форму кресла [d(SN) = 1,57, d(SO) = 1,40, d(SCl) = 2,00 Å, ∠SNS = 120°, ∠NSN = 113°, ∠OSCl = 107°] По-видимому, в менее устойчивом (β- или *цис*-) изомере (т. пл. 48 °С, μ = 1,9) этот цикл имеет форму ванны. Самопроизвольный переход β → α в твердом состоянии не происходит, но в полярных растворителях (например, в эфире) идет быстро.

69) Обработка раствора α-$(NSOCl)_3$ в CCl_4 фтористым калием при 145 °С ведет к образованию примерно равных количеств двух изомеров $(NSOF)_3$. По плавкости и летучести они мало отличаются друг от друга (т. пл. 17, т. кип. 138 и т. пл. 13, т. кип. 130 °С). Гидролиз связи SF идет очень медленно (кипящей водой на 50% за 7 ч).

70) Для молекулы NCl_3 характерны следующие параметры: d(NCl) = 1,76 Å, ∠ClNCl = 107°, k = 2,7. Пары этого вещества (т. пл. —27, т. кип. 71 °С) обладают

резким запахом и сильно действуют на слизистые оболочки. Растворы его в некоторых органических растворителях при отсутствии света сохраняются без изменения довольно долго. В воде NCl_3 почти нерастворим, но медленно разлагается ею на NH_3 и HOCl. Термический распад хлористого азота протекает по уравнению: $2NCl_3 = N_2 + 3Cl_2 +$ + 110 *ккал*.

71) Аналогичное NCl_3 **бромистое** производное образуется в результате взаимодействия раствора аммиака с избытком брома (лучшие условия — $Br_2 : NH_3 = 2{,}5$ и pH = 4,5). Действием паров брома на избыток аммиака под уменьшенным давлением с последующим охлаждением продуктов реакции до —75 °С может быть получено темно-красное вещество состава $NBr_3 \cdot 6NH_3$, разлагающееся со взрывом уже при —70 °С.

72) При действии иода на крепкий раствор NH_3 выделяется темно-коричневый осадок так называемого **иодистого** азота, представляющий собой в действительности соединение NI_3 с переменным количеством аммиака (или продукт неполного замещения водородов последнего на иод). Медно-красные игольчатые кристаллы состава $NI_3 \cdot NH_3$ были выделены и в индивидуальном состоянии. Они взрываются уже при нагревании выше 26 °С. Содержащее азот и иод в атомном соотношении 1 : 3 вещество может быть, по-видимому, получено действием газообразного NH_3 на двойное соединение $KBr \cdot IBr$ по уравнению: $3(KBr \cdot IBr) + 4NH_3 = 3KBr + 3NH_4Br + NI_3$. После промывания продуктов реакции водой остается черный осадок NI_3. Иодистый азот крайне неустойчив и в сухом виде взрывается от малейшего прикосновения.

73) В противоположность другим галоидным производным, **фтористый** азот (NF_3) является соединением экзотермичным (теплота образования 30 *ккал/моль*) и невзрывчатым. Он может быть получен электролизом расплавленного аммоний-гидродифторида (NH_4HF_2) и образуется также при взаимодействии аммиака с фтором: $4NH_3 + 3F_2 = 3NH_4F + NF_3$. Однако без сильного разбавления реакционной смеси азотом реакция эта протекает настолько энергично, что бо́льшая часть первоначальных продуктов распадается на N_2 и HF.

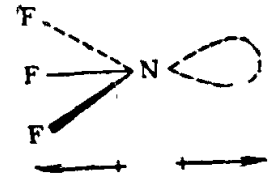


Рис. IX-16. Схема формирования дипольного момента NF_3.

74) Молекула NF_3 пирамидальна [$d(NF) = 1{,}37$, $k(NF) = 4{,}5$, $\angle FNF = 102°$], характеризуется потенциалом ионизации 13,2 *в* и малополярна ($\mu = 0{,}23$). Ее малая полярность обусловлена, по-видимому, обратными направлениями диполей $3F \leftarrow N$ и $N \rightarrow 2\,e$ к свободной электронной паре атома азота (рис. IX-16).

Следует отметить, что часто используемый аналогичный учет последнего диполя при трактовке полярности молекулы NH_3 неправомерен. В отличие от обладающих большим числом свободных электронов и действующих на электронную оболочку атома N **извне** атомов фтора, протоны располагаются **внутри** этой оболочки. Результатом является, по-видимому, сохранение молекулой NH_3 шаровой электронной симметрии (иона N^{3-}) и формирование дипольного момента только за счет полярностей связей HN. Расчет по величинам электросродства (III § 5 доп. 13) и структурным данным приводит к значению μ, практически совпадающему с экспериментальным. То же относится к молекулам H_2O (III § 6 доп. 4) и галоидоводородов (VII § 4).

75) Фтористый азот представляет собой бесцветный газ (т. пл. —209, т. кип. —129 °С). По отношению к нагреванию и различным химическим воздействиям он весьма устойчив. В частности, при обычных условиях NF_3 не реагирует с сухим стеклом, ртутью, водой и даже KOH. Вместе с тем он ядовит. В воде NF_3 почти нерастворим, а взаимодействие его с водяным паром начинается лишь под воздействием электрической искры и медленно протекает по схеме: $2NF_3 + 3H_2O = 6HF + N_2O_3$. Реакция с водородом в тех же условиях сопровождается взрывом, причем продуктами ее являются HF и N_2.

76) Взаимодействием NF_3 с F_2 и SbF_5 или AsF_5 (нагреванием под давлением или в тихом разряде при —78 °С) были получены фтористые аналоги солей аммония — $[NF_4]SbF_6$ и $[NF_4]AsF_6$. Первое из этих гигроскопичных солеобразных веществ разлагается лишь около 300 °С, второе — при 270 °С. С водой они гладко взаимодействуют по схеме: $2NF_4ЭF_6 + 14H_2O = 2NF_3 + O_2 + 2HЭ(OH)_6 + 14HF$. Установлено, что

катион NF_4^+ представляет собой тетраэдр с атомом азота в центре. Частичное его образование по схеме $NF_3 + F_2 + HF \rightleftarrows NF_4^+ + HF_2^-$ происходит, по-видимому, при растворении NF_3 и F_2 в жидком HF.

77) Известны также смешанные галиды NF_2Cl (т. пл. —190, т. кип. —66 °С) и $NFCl_2$ (т. кип. —2 °С). Для молекулы первого из них даются параметры $d(NF) = 1{,}38$, $d(NCl) = 1{,}73$ Å, $\angle FNF = 103°$, $\angle FNCl = 105°$, а энергия связи NCl оценивается в 35 *ккал/моль*.

78) С точки зрения устойчивости и реакционной способности соотношение между NF_3 и NCl_3 аналогично имеющему место между F_2O и Cl_2O: и в том, и в другом случае хлористые производные взрывчаты, тогда как фтористые устойчивы и химически гораздо более инертны. Энергии связи азота с различными галоидами оцениваются следующими средними величинами: 65 (N—F), 46 (N—Cl), 43 (N—Br) и 36 (N—I) *ккал/моль*. Для энергий последовательной диссоциации связей в NF_3 даются значения (*ккал/моль*): 55 (NF_2—F), 80 (NF—F), 55 (N—F).

79) Из продуктов неполного замещения водородов аммиака на галоид сравнительно хорошо изучен только хлорамин (NH_2Cl), представляющий собой бесцветную маслянистую жидкость с резким запахом (т. пл. —60 °С). Получают его действием NaOCl на взятое по расчету количество аммиака, после чего жидкость подвергают перегонке в вакууме и дистиллят обрабатывают безводным K_2CO_3 (для связывания воды). Получить NH_2Cl можно и по реакции $2NH_3 + Cl_2 = NH_4Cl + NH_2Cl$, если исходные газы достаточно разбавлены азотом. По строению молекулы хлорамин подобен аммиаку (рис. IX-3), в котором один из водородов заменен на хлор [$d(NCl) = 1{,}75$ Å, $\angle ClNH = 104°$, $\angle HNH = 99°$]. Он хорошо растворим в воде, но тенденция к ее присоединению и связанные с ней основные свойства выражены у него крайне слабо ($K = 1 \cdot 10^{-15}$). Несколько сильнее выражены его кислотные свойства.

В растворе NH_2Cl подвергается гидролизу по схеме $NH_2Cl + H_2O \rightleftarrows NH_3 + HOCl$, чем и обусловлены характерные для него окислительные свойства. При хранении водных растворов происходит постепенное разложение хлорамина вследствие различных вторичных реакций. Некоторые его органические производные применяются в медицине, для стерилизации воды и дегазации (уничтожения отравляющих веществ).

80) Хлорамин может быть получен также действием хлора на крепкий раствор NH_4Cl. Ход процесса сильно зависит от реакции среды. Так, при $pH < 4$ образуется NCl_3, при $pH > 8{,}5$ получается хлорамин, тогда как в интервале $pH = 4{,}5 \div 5$ продуктом реакции является не выделенный в индивидуальном состоянии *хлоримин* ($NHCl_2$). Последний обладает кислотными свойствами и может существовать лишь в области $pH = 5 \div 8$.

81) Известен и способный разлагаться со взрывом *фторимин* — NHF_2 (т. пл. —116, т. кип. —23 °С). Молекула его полярна ($\mu = 1{,}93$) и характеризуется следующими параметрами: $d(NF) = 1{,}40$, $d(NH) = 1{,}03$ Å, $\angle FNF = 103°$, $\angle HNF = 100°$. Для силовых констант связей даются значения $k(NH) = 5{,}6$ и $k(NF) = 4{,}1$. По химии фторимина имеется обзорная статья. *

82) Связь N—O в молекуле NH_2OH характеризуется длиной 1,48 Å, силовой константой $k = 4{,}4$ и энергией диссоциации 63 *ккал/моль* (по другим данным, — 48 *ккал/моль*). Под уменьшенным давлением гидроксиламин (т. пл. 33 °С) может быть перегнан без разложения (т. кип. 58 °С при 22 *мм рт. ст.*), тогда как при нагревании выше 100 °С он разлагается (часто со взрывом). Постепенно разлагается он и при обычных условиях.

Расплавленный NH_2OH является хорошим растворителем некоторых солей. С водой он образует гидрат гидроксиламина ($NH_2OH \cdot H_2O$), характеризующийся слабо выраженными основными свойствами ($K = 2 \cdot 10^{-8}$). В сочетании с дымящей HNO_3 соединение это иногда используется как реактивное топливо. С кислотами гидроксиламин дает соли, из которых легкорастворимая хлористая — $NH_2OH \cdot HCl$ (т. пл. 151 °С) — является обычным продажным препаратом, а малорастворимая фосфорнокис-

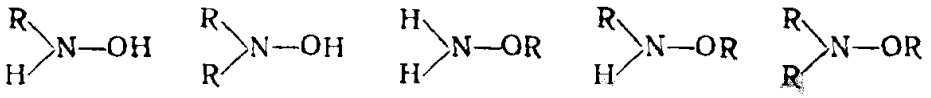
* Фокин А. В., Косырев Ю. М., Успехи химии, 1966, № 11, 1897.

лая ($3NH_2OH \cdot H_3PO_4$) может быть использована (путем нагревания ее под уменьшенным давлением) для получения безводного NH_2OH. В основе комплексообразования лежит присоединение протона к атому азота гидроксиламина. Для диссоциации образующегося иона гидроксиламмония по схеме $^+HNH_2OH \rightleftarrows H^+ + NH_2OH$ дается значение $K = 1 \cdot 10^{-6}$, т. е. он гораздо более кислотен, чем ион аммония (доп. 34). Интересно, что в кристалле $NH_2OH \cdot HCl$ связь NO оказалась значительно короче (1,38 Å), чем в свободном гидроксиламине. Были описаны и малоустойчивые продукты замещения его гидроксильного водорода на некоторые металлы (Na, Ca).

Разбавленные водные растворы солей гидроксиламина довольно устойчивы, тогда как крепкие быстро разлагаются (особенно в присутствии щелочей) с образованием NH_3, N_2 и N_2O. Такой распад сильно ускоряется в присутствии платиновой черни. Окислители обычно переводят гидроксиламин либо в N_2O, либо в N_2, например по реакциям: $6NH_2OH + 4HNO_3 = 3N_2O + 4NO + 11H_2O$ или $2NH_2OH + HOCl = N_2 + HCl + 3H_2O$.

Для гидроксиламина довольно характерна и о к и с л и т е л ь н а я функция. Например, он способен окислять $Fe(OH)_2$ до $Fe(OH)_3$, H_2SO_3 до H_2SO_4 и т. д. Эта окислительная функция более отчетливо выражена в кислой среде, тогда как наиболее характерная для гидроксиламина восстановительная — в щелочной. Иногда изменение характера среды полностью меняет поведение гидроксиламина. Например, в уксуснокислой среде он восстанавливает I_2 до HI, а в сильно солянокислой — окисляет HI до I_2.

83) Водороды гидроксиламина (как и аммиака) могут частично или полностью замещаться на сульфоновокислые радикалы ($—SO_2OH$). Результатом является образование различных *гидроксиламинсульфоновых* кислот, известных большей частью лишь в виде солей. Были получены производные, отвечающие всем пяти возможным их вариантам (буквой R обозначен радикал $—SO_2OH$):



Примером может служить бесцветный гидроксиламиндисульфонат калия—$HON(SO_3K)_2$, постепенно гидролизующийся в растворе с образованием гидроксиламиносульфоната ($HONHSO_3K$) и бисульфата калия.

84) Хороший выход гидразина при получении его по приведенной в основном тексте общей схеме может быть достигнут только в присутствии некоторых органических веществ. Обычно в реакционную смесь вводят 0,2% желатины. Сама реакция идет, по-видимому, в две стадии по уравнениям $NH_3 + NaOCl = NaOH + NH_2Cl$ (быстрая реакция) и $NH_2Cl + NH_3 + NaOH = H_2O + NaCl + N_2H_4$ (медленная реакция), причем роль желатины сводится, вероятно, к предотвращению вредной побочной реакции $2NH_2Cl + N_2H_4 = N_2 + 2NH_4Cl$. Такой ход процесса подтверждается, в частности, возможностью получения солянокислого гидразина прямым взаимодействием хлорамина с аммиаком: $NH_2Cl + NH_3 = N_2H_4 \cdot HCl$. Гидразин частично образуется также при освещении струи аммиака лучами ртутной кварцевой лампы.

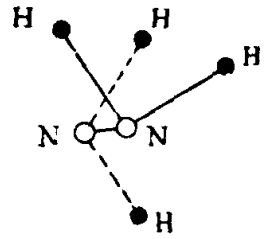


Рис. IX-17. Конформация молекулы гидразина.

85) Молекула гидразина полярна ($\mu = 1{,}83$). Ее к о н ф о р м а ц и я (т. е. взаимное пространственное расположение атомов) наиболее энергетически выгодна при структуре, показанной на рис. IX-17. Связь N—N в гидразине характеризуется длиной $d(NN) = 1{,}45$ Å, силовой константой $\kappa = 2{,}5$ и энергией диссоциации 48 *ккал/моль* (по другим данным, 60 *ккал/моль*). Угол NNH равен 112°, $d(NH) = 1{,}02$ Å, а угол поворота обеих групп NH_2 относительно *цис*-положения составляет около 90°. Барьер свободного вращения по связи NN равен 2,8 *ккал/моль*. Ионизационный потенциал молекулы гидразина (9,6 *в*) несколько ниже, чем у аммиака. Интересно, что у свободного радикала NH_2 он значительно выше (11,2 *в*). Для энергии диссоциации связи N_2H_3—H дается значение 78 *ккал/моль*.

86) Свободный гидразин (т. пл. 2, т. кип. 113 °С) способен присоединять молекулу воды, давая гидрат гидразина — $N_2H_4 \cdot H_2O$. Последний представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —52, т. кип. 119 °С) и является слабым основанием ($K_1 = 1 \cdot 10^{-6}$). Присоединение второй молекулы воды идет уже с трудом и отвечающая ему константа диссоциации очень мала ($K_2 = 9 \cdot 10^{-16}$). Присоединяя молекулы кислот, гидразин может образовывать два ряда солей, например $N_2H_4 \cdot HCl$ и $N_2H_4 \cdot 2HCl$. В продажу обычно поступает малорастворимый сульфат $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (т. пл. 254 °С с разл.).

87) Лежащий в основе двух последних солей ион гидразиния $(N_2H_6^{2+})$ имеет *транс*-конфигурацию с $d(NN) = 1{,}43$ Å. Его электролитическая диссоциация (по схемам $N_2H_6^{2+} \rightleftarrows N_2H_5^{+} + H^{+}$ и $N_2H_5^{+} \rightleftarrows N_2H_4 + H^{+}$) характеризуется значениями $K_1 = 1 \cdot 10^{-6}$ и $K_2 = 1 \cdot 10^{-8}$, т. е. ион гидразиния более кислотен, чем аммония (доп. 34).

88) В отличие от аммиака гидразин является эндотермичным соединением (теплота образования из элементов —23 *ккал/моль*). Пары его способны сгорать фиолетовым пламенем по реакции: $N_2H_4 + O_2 = 2H_2O + N_2 + 139$ *ккал*. На этом основано использование гидразина в качестве реактивного топлива. Его удельный импульс в комбинации с кислородом доходит до 270, с озоном — до 280, а с фтором — до 300 *сек* (т. е. гидразин несколько эффективнее аммиака). Еще более эффективны метилзамещенные гидразины. Так, $(CH_3)_2NNH_2$ способен дать с кислородом удельный импульс 310 *сек*.

89) Жидкий гидразин характеризуется высоким значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 53$ при 20 °С) и является хорошим ионизирующим растворителем для ряда солей. Его собственная электролитическая диссоциация невелика: $[N_2H_5^+][N_2H_3^-] = 2 \cdot 10^{-25}$. С металлическим натрием гидразин взаимодействует по схеме: $2Na + 2N_2H_4 = 2NaN_2H_3 + H_2$. Образующийся гидразинид натрия представляет собой весьма взрывчатое твердое вещество желтого цвета, хорошо растворимое в избытке гидразина.

90) В водных растворах гидразин восстанавливает иод до иодистого водорода, соли серебра и ртути — до металлов, соли меди — до ее закиси и т. д. Сам он при этом окисляется до свободного азота, но основной процесс обычно осложняется побочными реакциями. Полностью до N_2 гидразин может быть окислен лишь в строго определенных условиях (например, иодом при pH = 7 ÷ 7,2). Интересно, что его практически нерастворимое в воде двойное соединение с хромдихлоридом (VIII § 5 доп. 66) состава $CrCl_2 \cdot 2N_2H_4$ очень устойчиво к действию окислителей, хотя обе его составные части являются восстановителями.

Окислительная функция у гидразина почти отсутствует, но действием очень сильных восстановителей (водорода в момент выделения, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$) он все же может быть восстановлен до аммиака. В форме разбавленного водного раствора гидразин является хорошей антикоррозионной добавкой к воде, идущей для питания паровых котлов (так как освобождает ее от растворенного кислорода и одновременно сообщает ей слабощелочную реакцию). И сам гидразин, и его производные ядовиты. Им посвящена специальная монография *.

91) Продуктами частичного или полного замещения атомов водорода в молекуле гидразина на сульфоновые радикалы являются различные *гидразинсульфоновые* кислоты, как и у гидроксиламина (доп. 83), известные главным образом в виде солей. Примером может служить малорастворимый в воде гидразинтетрасульфонат калия — $(KSO_3)_2N—N(SO_3K)_2$. Раствор этой соли нейтрален и не дает осадка с $BaCl_2$. При взаимодействии гидразина с сернистым газом образуется *гидразиндисульфиновая* кислота — (HOOS)HN—NH(SOOH).

92) Взаимодействием NF_3 при нагревании с углем (в кипящем слое) по схеме $4NF_3 + C = CF_4 + 2N_2F_4$ может быть получен фтористый аналог N_2H_4 — тетрафторгидразин (N_2F_4). Молекула его характеризуется параметрами $d(NN) = 1{,}49$, $d(NF) = 1{,}37$ Å, $\angle FNF = 103°$, $\angle NNF = 101°$ и малополяриа ($\mu = 0{,}26$). Ее потен-

---

* Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. Пер. с англ., под ред. Я. М. Варшавского М., Издатинлит, 1954. 237 с.

циал ионизации равен 12,0 *в*, а энергия связи N—N составляет 20 *ккал/моль* (т. е. связь эта гораздо менее прочна, чем в гидразине). При обычных условиях тетрафторгидразин газообразен (т. пл. —162, т. кип. —73 °С), но его критическая температура лежит сравнительно высоко (+36 °С). И в газообразном, и в жидком состоянии он частично диссоциирован на свободные радикалы по схеме: $N_2F_4 \rightleftarrows 2NF_2$ (при 25 °С степень диссоциации составляет 0,02%). Радикал NF_2 [$d(NF) = 1{,}36$ Å, $\angle FNF = 103°$], несмотря на наличие «холостого» электрона, обладает сравнительно высокой устойчивостью. Тетрафторгидразин был предложен в качестве возможного окислителя реактивных топлив.

93) Для успешного протекания приведенной в основном тексте реакции образования HN_3 требуется достаточно кислая среда. Практически азотистоводородную кислоту и ее соли удобнее получать, исходя из азида натрия, который образуется в результате протекающей при 190 °С реакции по схеме: $NaNH_2 + N_2O = H_2O + NaN_3$.

94) Молекула HN_3 полярна ($\mu = 0{,}83$) и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(HN) = 0{,}98$, $d(N_1N_2) = 1{,}24$, $d(N_2N_3) = 1{,}13$ Å, $\angle HNN = 115°$. Ион N_3^- имеет линейную структуру с двумя равными расстояниями $d(NN) = 1{,}17$ Å и силовой константой связей $k = 13{,}7$. Строение его может быть представлено формулой $\left[:\ddot{N}=\overset{+}{N}=\ddot{N}:\right]^-$, расчет которой по значениям электросродства дает δ_N (крайн.) = = —0,53 и δ_N (средн.) = +0,06. Сродство радикала N_3 к электрону оценивается в 81 *ккал/моль*.

95) Кислотная функция HN_3 (т. пл. —80, т. кип. +37 °С) характеризуется значением $K = 2 \cdot 10^{-5}$. При нагревании паров HN_3 выше 300 °С они с сильным взрывом разлагаются, в основном по реакции: $2HN_3 = H_2 + 3N_2 + 141$ *ккал*. В безводном состоянии азотистоводородная кислота способна взрываться не только при нагревании, но и просто от сотрясения сосуда. Напротив, в достаточно разбавленном водном растворе она практически устойчива, так как реакция ее разложения (по уравнению $HN_3 + H_2O = N_2 + NH_2OH$) идет крайне медленно. Пары HN_3 очень ядовиты, а ее водные растворы вызывают воспаление кожи.

Помимо кислотной функции, для HN_3 характерна также окислительная. Взаимодействие ее с HI сопровождается выделением I_2 и образованием продуктов восстановления азотистоводородной кислоты — N_2 и NH_3. Смесь HN_3 с крепкой HCl при нагревании растворяет золото и платину, т. е. ведет себя аналогично царской водке. При действии HN_3 на металлы происходит образование не только соответствующих азидов, но и N_2 и NH_3, тогда как свободный водород не выделяется. По всем этим реакциям азотистоводородная кислота похожа на азотную. Основной причиной такого сходства является, по-видимому, наличие в молекулах обоих соединений пятивалентного азота.

Восстановительная функция для HN_3 не характерна, но с некоторыми сильными окислителями она все же взаимодействует. В частности, азотистая кислота быстро окисляет HN_3 по уравнению: $HNO_2 + HN_3 = N_2 + N_2O + H_2O$. Реакция эта может быть использована для количественного анализа азидов.

Соли HN_3, как правило, бесцветны. Производные некоторых наиболее активных металлов могут быть расплавлены без разложения, и распад их на металл и азот происходит только при несколько более сильном нагревании. Например, KN_3 плавится при 343 °С, а разлагается при 355 °С. Азид свинца ($ПР = 2 \cdot 10^{-9}$) взрывается при 327 °С и от удара.

96) Помимо солей известны продукты замещения водорода HN_3 на галоид. Фторазид (FN_3) образуется при взаимодействии HN_3 и F_2 в токе азота по уравнению: $4HN_3 + 2F_2 = NH_4F + N_2 + 3FN_3$. Он представляет собой зеленый газ (т. пл. —152, т. кип. —82 °С), медленно распадающийся по схеме: $2FN_3 = 2N_2 + N_2F_2$

97) Соединение состава N_2F_2 — *дифтордиазин* — образуется в качестве одного из продуктов при электролизе аммоний-гидродифторида (доп. 73) или действии фтора на натрийазид. Более прямым путем его получения является взаимодействие фторимина (доп. 81) с очень тщательно высушенным калийфторидом по уравнению:

$2KF + 2HNF_2 = 2KHF_2 + N_2F_2$. Получающийся почти со 100%-ным выходом бесцветный газ (похожий по запаху на NO_2) малоустойчив и медленно разлагается на N_2 и F_2 уже при обычных условиях. Тем не менее он может быть разделен на две фракции, образованные *цис-* или *транс*-формами молекул F—N=N—F (ср. рис. IV-27). Несколько более устойчивая *цис*-форма (теплота образования из элементов —16 *ккал/моль*, т. пл. ниже —195, т. кип. —106 °С) полярна ($\mu = 0{,}16$) и характеризуется параметрами $d(NN) = 1{,}21$, $d(NF) = 1{,}38$ (по другим данным, — 1,41) Å, $\angle NNF = 114°$. Для *транс*-формы (теплота образования из элементов —19 *ккал/моль*, т. пл. —172, т. кип. —111 °С) эти параметры несколько иные: $d(NN) = 1{,}23$, $d(NF) = 1{,}40$ Å, $\angle NNF = 106°$. Энергия связи NF оценивается в 68 *ккал/моль*. По фторидным производным азота имеются обзорные статьи. *

98) Хлоразид (ClN_3) получается при взаимодействии азотистоводородной и хлорноватистой кислот по схеме: $ClOH + HN_3 \rightleftarrows H_2O + ClN_3$. В кислой среде реакция протекает слева направо, в щелочной — справа налево. Хлоразид представляет собой при обычных условиях бесцветный газ (т. пл. —100, т. кип. —15 °С), соответствующее бромистое производное — красную жидкость (т. пл. —45 °С). Желтоватые кристаллы иодазида могут быть получены взаимодействием азида серебра с иодом по реакции: $I_2 + AgN_3 = AgI + IN_3$. Все галогеназиды чрезвычайно взрывчаты. Водой они постепенно разлагаются гидролитически. Известны тионилазид $[SO(N_3)_2]$, сульфурилазид $[SO_2(N_3)_2]$, фторосульфурилазид $[FSO_2N_3]$, дисульфурилазид $[S_2O_5(N_3)_2]$ и хромилазид $[CrO_2(N_3)_2]$. Из продуктов, аналогичных солям галогенсульфоновых кислот, были получены некоторые соли неизвестной в свободном состоянии *азидосульфоновой* кислоты (N_3SO_3H). Примером может служить очень взрывчатый кристаллический азидосульфат калия — KSO_3N_3.

99) Взаимодействием ClN_3 (где хлор поляризован положительно) с хлоридами некоторых металлов (где хлор поляризован отрицательно) могут быть получены их смешанные азидохлориды, например, по схеме: $WCl_6 + ClN_3 = Cl_2 + WCl_5N_3$. Разложение этого азидохлорида при нагревании идет с образованием нитрохлорида по уравнению: $Cl_5WN_3 = N_2 + Cl_3WN + Cl_2$.

100) Среди продуктов распада HN_3 под действием электрического разряда был обнаружен *диимид* (H—N=N—H), вероятно образующийся по схемам: $HN_3 \rightarrow N_2 + NH$ и $NH_3 + NH \rightarrow N_2 + N_2H_2$. Вещество это не выделено, но некоторые его энергетические характеристики оценить удалось. В частности, энергия связи N=N составляет 104 *ккал/моль*, а энергия диссоциации радикала NH равна 92 *ккал/моль*. Для гораздо более устойчивого $CH_3—N=N—CH_3$ найдено $d(NN) = 1{,}25$, $d(NC) = 1{,}48$ Å, $\angle CNN = 112°$.

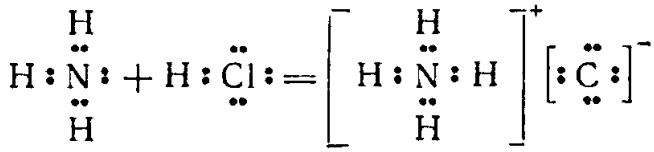
101) Аналогичный N_2H_2 по составу *полиимид* — $(NH)_x$ осаждается при охлаждении жидким азотом продуктов термического разложения HN_3 около 1000 °С (по схеме: $HN_3 \rightarrow N_2 + NH$). Это нерастворимое в жидком азоте синее вещество уже при —125 °С переходит в NH_4N_3.

§ 2. Комплексообразование. Рассмотренные в предыдущем параграфе реакции присоединения аммиака не укладываются в рамки обычных представлений о валентной связи. Действительно, молекулы и самого аммиака, и вступающего с ним во взаимодействие вещества (например, HCl) электрически нейтральны и образованы в полном соответствии с требованиями теории валентности. Ни одно из вступающих в реакцию веществ не содержит, следовательно, способных осуществить валентную связь непарных электронов. Между тем опыт показывает, что присоединение все же имеет место.

Указания на характер протекающего при взаимодействии аммиака с кислотами процесса дают сами свойства получающихся продуктов — солей аммония. Так как последние в растворе всегда отщепляют ион

* Панкратов А. В., Успехи химии, 1963, № 3, 336.
Гофман К. Д., Невил Р. Г., Успехи химии, 1963, № 8, 984.

NH_4^+, при их образовании должно происходить соединение нейтральной молекулы аммиака с ионом водорода. Для реакции, например, между NH_3 и HCl это может быть наглядно выражено следующей схемой:



Из схемы вытекает, что азот аммиака перетягивает к себе ион водорода от хлора. В противоположность химическим реакциям, ведущим к возникновению обычных валентных связей (III § 5), рассматриваемый процесс *не* сопровождается образованием новых электронных пар (или — по Косселю — переходом электронов).

Подобные хлористому аммонию молекулярные соединения определенного состава, образование которых из более простых молекул не связано с возникновением новых электронных пар, называются *комплексными*. В качестве отдельно рассматриваемой составной части ряда сходных комплексных соединений часто бывает целесообразно выделять комплексный ион. Например, комплексный ион NH_4^+ содержится во всех солях аммония, которые сами являются комплексными соединениями. [1–6]

Приведенная схема образования NH_4Cl наглядно показывает, что центральное положение в этом комплексном соединении занимает азот. Такой центральный атом (или ион) называется *комплексообразователем*. Другие составные части рассматриваемого комплексного соединения по отношению к комплексообразователю расположены различно: в то время как водороды непосредственно связаны с ним (находятся во *внутренней сфере* комплекса), ион хлора более удален (находится во *внешней сфере*) и, следовательно, связан значительно слабее. Различие между внутренней и внешней сферами часто оттеняют в формулах тем, что заключают первую (вместе с комплексообразователем) в квадратные скобки. Например, комплексное обозначение хлористого аммония будет $[NH_4]Cl$. Как эта формула, так и приведенная выше схема подчеркивают полную равноправность всех четырех расположенных около азота водородов, независимо от того, какой из них заключался в первоначально взятом аммиаке и какой был присоединен впоследствии. [7–9]

Образование комплексных соединений рассматривалось выше на примере аммонийных солей, где комплексообразователем является азот аммиака. Однако чаще приходится иметь дело с комплексообразованием около свободных ионов.

Для рассмотрения этого случая обратимся прежде всего к взаимодействию ионов с молекулами воды. Как уже отмечалось ранее (V § 4), под действием создаваемого ионом электрического поля молекулы воды определенным образом ориентируются и затем притягиваются к иону противоположно заряженным концом диполя. За счет такого притяжения в растворе образуется гидратированный ион (рис. V-32). Допустим теперь, что раствор все более концентрируется. На известной стадии из него станут выделяться кристаллы растворенного вещества, заключающие в своем составе и рассматриваемый ион. Если при этом молекулы воды, непосредственно окружающие его в растворе, связаны с ним непрочно, то вода не войдет в состав кристалла. Напротив, если связь иона с молекулами воды достаточно прочна, то в состав кристалла он войдет с некоторым числом молекул «кристаллизационной» воды. В ре-

зультате получится кристаллогидрат данного вещества, представляющий собой по существу комплексное соединение. Например, фиолетовый кристаллогидрат $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ является в действительности комплексным соединением $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, в котором около комплексообразователя (Cr^{3+}) удерживается во внутренней сфере шесть молекул воды. Подобным же образом как комплексные соединения следует рассматривать и многие другие кристаллогидраты солей.

Образование комплексного соединения может происходить при взаимодействии иона не только с водой, но и с другими нейтральными молекулами. Например, при действии аммиака на водный раствор $CuCl_2$ образуется комплекс состава $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, диссоциирующий на ионы $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$ и $2Cl'$. С другой стороны, комплексообразование не обязательно должно протекать в растворе — комплексные соединения часто образуются и при взаимодействии твердых веществ с газообразными. Например, безводный $CaCl_2$ в атмосфере аммиака дает комплекс состава $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$. Сущность процесса остается при этом той же самой и заключается в присоединении нейтральных молекул к тому или иному иону соли за счет возникающего между ними взаимного притяжения.

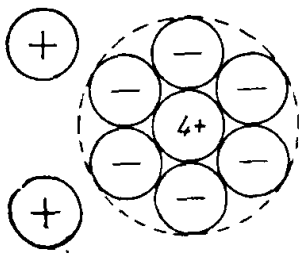


Рис. IX-18. Схема структуры $Na_2[SiF_6]$

Такое притяжение действует не только между ионом и нейтральной молекулой, но в еще большей степени между разноименно заряженными ионами. Пусть, например, к какому-нибудь положительному иону притягивается одновременно несколько отрицательных. Если при этом их взаимное отталкивание слабее притяжения к комплексообразователю, то получающаяся группировка может оказаться настолько устойчивой, что будет существовать, как таковая, и в твердом состоянии, и в растворе. Например, в $Na_2[SiF_6]$ ионы фтора притягиваются к Si^{4+} сильнее, чем отталкиваются друг от друга (рис. IX-18). Соединение это диссоциирует в водном растворе по схеме

$$Na_2[SiF_6] \rightleftharpoons 2Na^{\cdot} + [SiF_6]''$$

Наконец, вполне возможен случай, когда к данному комплексообразователю одновременно будут притянуты различные *лиганды* — и ионы противоположного знака, и нейтральные молекулы. Если лиганды удерживаются комплексообразователем достаточно прочно, комплексное соединение подобного типа, например $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$, будет устойчиво и в твердом состоянии, и в растворе, давая при электролитической диссоциации катионы $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{\cdot\cdot}$ и анионы хлора.[10]

Из изложенного вытекает, что комплексные соединения могут быть весьма разнообразны, так как в состав внутренней сферы способны входить и ионы, и нейтральные молекулы, и те и другие вместе. Суммарное число таких частиц, образующих внутреннюю сферу около данного комплексообразователя, называется его *координационным числом* (КЧ). Так, в рассмотренных выше примерах координационные числа имели значения: 4 для азота, 6 для Cr^{3+}, 4 для Cu^{2+}, 8 для Ca^{2+} и 6 для Si^{4+}. Как видно из приведенных примеров, «нет необходимости, чтобы координационное число стояло в каком-либо непосредственном соотношении с валентностью центрального атома» (Л. А. Чугаев).

Для определения заряда образовавшегося комплексного иона значение имеет, с одной стороны, заряд самого комплексообразователя, с другой — заряды входящих во внутреннюю сферу ионов противоположного знака и их число. Входящие во внутреннюю сферу молекулы

при определении заряда не учитываются, так как в целом они электронейтральны. Например, в случае $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ двойной положительный заряд комплексообразователя (Cu^{2+}) сохраняется и для всего комплексного катиона. В случаях $K_2[PtCl_6]$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ сам комплексообразователь (Pt^{4+}) имеет четыре положительных заряда (точнее, является положительно четырехвалентным), а комплексные ионы — $[PtCl_6]^{2-}$ и $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ — несут соответственно два отрицательных или два положительных.

С другой стороны, заряд комплексного иона должен численно равняться суммарному заряду ионов внешней сферы и быть противоположным ему по знаку. Отсюда опять-таки легко определить заряд комплексного иона. Например, у $K_2[PtCl_6]$ во внешней сфере находятся два положительно заряженных иона калия. Следовательно, сам комплексный ион имеет два отрицательных заряда.

Зная состав комплексного соединения, легко найти и заряд (точнее — значность) самого комплексообразователя. Очевидно, что он должен быть численно равен и противоположен по знаку алгебраической сумме зарядов всех остальных входящих в формулу ионов. Например, для $K_2[PtCl_6]$ эта сумма равна $(2+) + (6-) = (4-)$. Следовательно, комплексообразователь (Pt) в данном соединении положительно четырехвалентен. Подобным же образом находим, что в комплексе $K_2[PtCl_4]$ платина положительно двухвалентна. Сопоставление обоих примеров показывает, что координационное число комплексообразователя может изменяться с изменением его валентности.

Насколько разнообразны комплексные соединения по составу, настолько же разнообразны они и в отношении устойчивости внутренней сферы. Хотя при диссоциации, например, $K_2[PtCl_4]$ наряду с равновесием

$$K_2[PtCl_4] \rightleftharpoons 2K^{\bullet} + [PtCl_4]''$$

имеет место также равновесие по суммарной схеме

$$[PtCl_4]'' \rightleftharpoons Pt^{\bullet\bullet} + 4Cl'$$

однако последнее из них для этого соединения настолько смещено в л е в о, что ионов $Pt^{\bullet\bullet}$ и Cl' в растворе почти нет. Напротив, для комплекса, например, $K_2[CuCl_4]$ аналогичное равновесие

$$[CuCl_4]'' \rightleftharpoons Cu^{\bullet\bullet} + 4Cl'$$

настолько смещено в п р а в о, что в разбавленных растворах почти нет комплексных ионов $[CuCl_4]''$. Между подобными крайними случаями располагается ряд промежуточных, когда в растворе одновременно имеются значительные количества и самих комплексных ионов и продуктов их диссоциации.

И $K_2[PtCl_4]$, и $K_2[CuCl_4]$ образуются из нейтральных солей по однотипным схемам: $PtCl_2 + 2KCl$ и $CuCl_2 + 2KCl$. Хотя оба эти соединения одинаково подходят под определение комплексных, однако практически подобные $K_2[CuCl_4]$ вещества с малоустойчивой внутренней сферой часто называют д в о й н ы м и с о л я м и и обозначают их следующим образом: $CuCl_2 \cdot 2KCl$. Такой же способ обозначения применяется обычно и по отношению к кристаллогидратам. [11–13]

Дополнения

1) Существуют два основных подхода к теории образования комплексных соединений. С позиций э л е к т р о с т а т и ч е с к о г о подхода, ведущего свое начало от Косселя, образование комплексного соединения происходит за счет кулоновского притяжения

частиц и их взаимной поляризации. Например, при взаимодействии аммиака с HCl ион водорода одновременно притягивается и ионом хлора и азотом аммиака. Так как притяжение азотом выражено более сильно, образуется соль аммония с катионом NH_4^+ и анионом Cl^-, на которые она и распадается в растворе.

Недостаточность только такого представления для объяснения образования NH_4Cl вытекает из того, что азот аммиака имеет меньший эффективный отрицательный заряд, чем ион хлора, и деформируемость молекулы NH_3 меньше, чем этого иона. Следовательно, протон должен был бы прочнее связываться с Cl^-, чем с азотом аммиака.

2) Другой подход к теории комплексообразования был намечен Льюисом и особенно развит Сиджвиком (1927 г.). В основе этого подхода лежит допущение возможности существования донорно-акцепторной (иначе, координатной) связи. По этим представлениям, обладающие свободными электронными парами атомы имеют тенденцию использовать их для связи с другими частицами. Вместе с тем не обладающие законченной электронной конфигурацией атомы имеют тенденцию пополнять свой внешний электронный слой за счет использования чужих электронных пар. Атомы первого типа носят название доноров, второго — акцепторов. Если обе тенденции выражены достаточно сильно, то между атомами возникает связь за счет электронной пары донора. Например, образование иона NH_4^+ происходит за счет свободной электронной пары атома N и имеет место потому, что азот аммиака является лучшим донором, чем ион хлора.

При сопоставлении процессов образования обычной валентной и донорно-акцепторной связей получаются следующие схемы:

$$A^{\bullet} + {}_{\bullet}B = A : B \qquad A : + B = A : B$$

донор акцептор

Из этих схем видно, что оба процесса различаются происхождением связующей электронной пары, но сами образующиеся в конечном счете связи однотипны (и имеют более или менее четко выраженный ковалентный характер). Поэтому по смыслу рассматриваемых представлений такая координативная валентность не отличается от классической (III § 5). Однако простое суммирование их значений под названием «валентность» легко может повести к недоразумениям (например, при оценке степеней окисления). Правильнее такую сумму называть дентатностью центрального атома.

В структурных формулах соединений донорно-акцепторную связь часто обозначают не простой чертой (как обычную валентную), а стрелкой, направленной от донора к акцептору. Приведенные выше схемы можно было бы поэтому переписать следующим образом:

$$A^{\bullet} + {}_{\bullet}B = A - B \qquad A : + B = A \longrightarrow B$$

Подобно чисто электростатической, сама по себе донорно-акцепторная трактовка тоже недостаточна. Так, если рассмотреть ряд NH_3—PH_3—AsH_3, то нет оснований считать, что по этому ряду донорная функция центрального атома ослабляется (скорее можно ожидать обратное, так как свободная электронная пара последовательно удаляется от ядра). Между тем опыт показывает, что PH_3 дает с HCl соединение крайне непрочное, а AsH_3 такого соединения не образует. До известной степени это должно быть связано с быстрым уменьшением по ряду N—P—As эффективного отрицательного заряда центрального атома в молекулах EH_3.

3) Оба рассмотренных подхода не исключают, а взаимно дополняют друг друга. Это становится ясным, если учесть, что дальность действия различных сил существенно зависит от их природы:

уменьшение расстояния между взаимодействующими частицами →

начало электростатического взаимодействия:	образование ковалентных
ион — ион ион — молекула молекула — молекула	связей

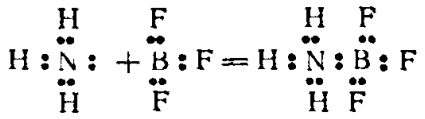
Отсканировано Кипером Русланом для http://chemister.da.ru

Как видно из приведенной схемы, последовательно сближающиеся частицы первоначально взаимодействуют друг с другом только электростатически (включая дисперсионные силы). Если по каким-либо причинам дальнейшее сближение невозможно, то дело этим и ограничивается. Напротив, если частицы могут подойти друг к другу достаточно близко (на расстояние, не слишком превышающее сумму радиусов непосредственно сближающихся атомов), то становится возможным образование обычных ковалентных и донорно-акцепторных связей. Прочность последних и их относительное значение в общей энергии комплексной связи все более возрастают по мере дальнейшего сближения частиц.

Из изложенного следует, что в общем случае комплексную связь можно рассматривать как сочетание электростатической и донорно-акцепторной. Лишь тогда, когда значение какого-либо из этих видов взаимодействия настолько доминирует, что практически допустимо считаться только с ним, становится приближенно правильной одна из рассмотренных выше трактовок.

4) Образование донорно-акцепторной связи можно представить себе происходящим путем передачи одного электрона донором акцептору, после чего между ними возникает обычная валентная связь. С этой точки зрения донор должен приобретать положительный заряд, а акцептор — отрицательный, что и отмечается в другом (реже применяемом) способе обозначения донорно-акцепторной связи: $A^+ — B^-$.

Возникающие таким путем заряды носят название формальных. По действительным величинам они, как правило, малы (гораздо меньше единицы), так как уменьшаются и нередко перекрываются за счет полярностей других связей рассматриваемой молекулы. Например, продукт взаимодействия NH_3 (где N — донор) и BF_3 (где B — акцептор) по схеме



иногда описывается формулой $H_3N^+ — {}^-BF_3$ с положительным азотом и отрицательным бором. Между тем в действительности азот этого соединения отрицателен (за счет связей H—N), а бор — положителен (за счет связей B—F). Таким образом, обозначение донорно-акцепторных связей с помощью формальных зарядов может легко повести к неверным представлениям.

5) По Льюису (1923 г.), все молекулы, содержащие в своем составе донорный атом (например, молекулу NH_3), можно считать основаниями, а содержащие акцепторный атом (например, молекулу BF_3) — кислотами. Образование донорно-акцепторной связи является с этой точки зрения реакцией нейтрализации. Такая трактовка применяется иногда при рассмотрении некоторых процессов в неводных средах. Широко пользоваться ею не следует, так как излишнее обобщение понятий идет не на пользу, а во вред химической систематике.

6) Ион аммония является правильным тетраэдром с азотом в центре [$d(NH) = 1{,}03$ Å, $\kappa(NH) = 6{,}4$]. Он имеет много общего с уже упоминавшимся ранее (V § 5 доп. 1) ионом оксония (OH_3^+). Последний представляет собой треугольную пирамиду с кислородом в вершине [$d(HO) = 0{,}98$ Å, $\angle HOH = 110°$].

Так как теплота образования иона оксония (169 *ккал/моль*) меньше, чем аммония (206 *ккал/моль*), меньше и устойчивость оксониевых солей. Последние в свободном состоянии известны только для некоторых наиболее сильных кислот. В частности, известна соль OH_3ClO_4 (т. е. $HClO_4 \cdot H_2O$), аналогичная по структуре соответствующей соли аммония — NH_4ClO_4.

7) Очевидно, что переход иона водорода к азоту аммиака будет происходить тем легче, чем слабее он удерживается кислотным остатком соответствующей кислоты (т. е. чем последняя сильнее). Поэтому теплоты образования аммонийных солей сильных кислот больше, чем слабых. Например, для HCl и H_2O (рассматривая ее как слабую кислоту) имеем: $NH_3 + HCl = NH_4Cl + 42$ *ккал* и $NH_3 + HOH = NH_4OH + 8$ *ккал*. Наоборот, разложение солей аммония на аммиак и свободную кислоту идет

тем легче, чем сильнее кислотный остаток притягивает ион водорода (т. е. чем кислота слабее). Поэтому, например, NH_4Cl разлагается только около 300 °C, тогда как NH_4OH сам по себе совершенно неустойчив уже при обычной температуре. Для эффективных зарядов атомов в ионе NH_4^+ на основе электронографии кристалла NH_4Cl или энергетики кристалла NH_4CN предлагались значения соответственно —0,45 (N) и +0,315 (H) или —0,05 (N) и +0,25 (H). Расчет по значениям электросродства дает для свободного иона аммония —0,16 (N) и +0,29 (H).

8) В энергетике образования солей аммония важную роль играют энергии кристаллических решеток (III § 8 доп. 2) этих соединений. Действительно, для газообразных систем имеем: $H^+ + Cl^- = HCl + 331$ *ккал* и $H^+ + NH_3 = NH_4^+ + 206$ *ккал*, т. е. сам по себе процесс передачи протона от хлора к азоту требовал бы затраты 125 *ккал/моль*. Поэтому индивидуальная молекула NH_4Cl не существует. Между тем стяжение ионов NH_4^+ и Cl^- в кристалл NH_4Cl сопровождается выделением 167 *ккал/моль*, что перекрывает затрату энергии на передачу протона.

Чем больше такое перекрывание, тем выше устойчивость солей аммония (§ 1 доп. 42). Например, для его галогенидов имеем (*ккал/моль*):

	NH_4F	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I
Энергия кристаллической решетки	182	167	159	152
Работа передачи протона	146	125	115	107
Разность	36	42	44	45

Малой величиной подобного перекрывания обусловлена, в частности, неустойчивость аналогичных аммонийных производных PH_3.

9) Под давлением 200 *ат* галиды аммония могут быть расплавлены без разложения при 520 (NH_4Cl), 523 (NH_4Br) или 495 °C (NH_4I). На NH_4F при тех же условиях было показано, что расплав имеет ионный характер.

10) То, что в $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ легко диссоциируют только два иона хлора, а два остальных прочно удерживаются во внутренней сфере комплекса, может быть установлено на опыте. Так, если к раствору этого соединения добавить $AgNO_3$, то тотчас выпадает осадок AgCl. Взвешивание его и соответствующий расчет показывают, что из содержащихся в молекуле четырех ионов хлора в виде AgCl сразу осаждаются только два. Следовательно, только два иона Cl^- из четырех и находятся во внешней сфере. Наряду с результатами полного химического анализа это и обосновывает приведенную формулу.

11) Устойчивость внутренней сферы комплексного соединения в водном растворе может быть количественно охарактеризована величиной ее полной константы диссоциации (т. н. константы нестойкости комплекса). Чем меньше эта величина, тем устойчивее внутренняя сфера (при данном координационном числе). Например, для комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Ag(CN)_2]'$ соответствующие выражения имеют вид:

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 6 \cdot 10^{-8} \qquad \frac{[Ag^+][CN']^2}{[Ag(CN)_2']} = 8 \cdot 10^{-22}$$

Следовательно, второй комплекс гораздо устойчивее первого.

При более детальной характеристике устойчивости комплексных соединений указываются их последовательные константы диссоциации. Например, для аммиачного комплекса серебра имеем: $[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows [AgNH_3]^+ + NH_3$ ($K_1 = 6 \cdot 10^{-4}$) и $[AgNH_3]^+ \rightleftarrows Ag^+ + NH_3$ ($K_2 = 1 \cdot 10^{-4}$). Как и в случае кислот (V § 5 доп. 17), произведение $K_1 \cdot K_2$ дает полную константу нестойкости данного комплекса.

Следует отметить, что значения констант диссоциации (нестойкости) различных комплексных соединений часто бывают несопоставимы, так как их определения производились при разных условиях. Целесообразно было бы, по возможности, работать при 25 °C и экстраполировать полученные результаты к ионной силе, равной нулю (V § 5 доп. 19).

12) Как вытекает из выражений для констант нестойкости, концентрация в растворе иона-комплексообразователя (например, Ag^+) тем меньше, чем больше концентрация молекул (например, NH_3) или ионов (например, CN^-), входящих во внутреннюю сферу комплексного соединения. С другой стороны, концентрация иона-комплексообразователя тем меньше, чем устойчивее эта внутренняя сфера.

Если под раствором имеется осадок какого-либо труднорастворимого электролита, то концентрация его ионов определяется величиной произведения растворимости (V § 6). Как только для одного из них она почему-либо уменьшится, соответственная часть осадка переходит в раствор. Поэтому, вводя в жидкость над осадком те или иные вещества, образующие с одним из его ионов комплексные соединения, можно во многих случаях достичь растворения осадка за счет комплексообразования. Добиться этого тем легче, чем больше отвечающая данному осадку величина произведения растворимости. Например, AgCl ($ПР = 1 \cdot 10^{-10}$) легко растворяется в избытке аммиака, тогда как AgI ($ПР = 4 \cdot 10^{-17}$) в нем практически нерастворимо. Последнее обусловлено тем, что отвечающая произведению растворимости AgI концентрация Ag^+ меньше, чем то соответствует диссоциации сравнительно нестойкого комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$. Однако, заменяя аммиак на KCN, можно добиться растворения и AgI, так как в этом случае та же самая концентрация Ag^+ уже достаточна для образования гораздо более устойчивого комплексного иона $[Ag(CN)_2]^-$. Растворение осадков в результате комплексообразования часто используется аналитической химией.

С другой стороны, во многих случаях оно же заставляет при реакциях осаждения остерегаться большого избытка осадителя. Например, если осаждать Ag^+ с помощью раствора NaCl, то оказывается, что последовательное повышение концентрации его избытка сопровождается сперва понижением концентрации остающегося в растворе серебра, а затем ее быстрым повышением вследствие образования комплексных ионов $[AgCl_2]^-$:

Концентрация NaCl, *моль/л*	0	0,004	0,036	0,35	0,9	1,9	2,9	3,8
Растворимость AgCl, *ммоль/л* . . .	0,013	0,0007	0,0019	0,017	0,10	0,39	10,0	24,9

13) Во многих случаях комплексообразование является промежуточной стадией окислительно-восстановительного процесса, обеспечивающей контакт между окислителем и восстановителем. Например, взаимодействие между $SnCl_2$ и $FeCl_3$ не может идти непосредственно по простой суммарной схеме $2Fe^{+++} + Sn^{++} = 2Fe^{++} + Sn^{++++}$ из-за взаимного отталкивания одноименно заряженных исходных ионов. На самом деле реакция эта проходит, по-видимому, через следующие промежуточные стадии:

$$SnCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons SnCl_4'' \qquad SnCl_4'' + Fe^{+++} \longrightarrow Fe^{++} + SnCl_4'$$

$$SnCl_4' + Fe^{+++} \longrightarrow Fe^{++} + SnCl_4$$

Вызванное комплексообразованием изменение заряда восстановителя (Sn) на противоположный заряду окислителя (Fe) и создает благоприятные условия для контакта между обоими участниками реакции.

§ 3. Кислородные соединения азота. Для азота известны окислы, по составу формально отвечающие всем его валентностям от единицы до пяти. Их формулы и названия сопоставлены ниже:

N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
закись азота	окись азота	азотистый ангидрид	двуокись азота	азотный ангидрид

Азотный ангидрид представляет собой твердое вещество, а остальные окислы при обычных условиях газообразны.[1, 2]

Закись азота может быть получена разложением азотнокислого аммония, протекающим около 250 °C по уравнению:

$$NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O + 9\ ккал$$

Структура молекулы N_2O соответствует формуле $N{\equiv}N{=}O$. Закись азота представляет собой бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом. В воде она довольно хорошо растворима, но химически с ней не взаимодействует.

Выше 500 °С закись азота разлагается по реакции

$$2N_2O = 2N_2 + O_2 + 39\ ккал$$

Поэтому при повышенных температурах она действует как сильный окислитель. Например, тлеющая лучина вспыхивает в ней.

Вдыхание закиси азота в смеси с воздухом вызывает характерное состояние опьянения, сопровождающееся ослаблением болевых ощущений. На этом основано использование N_2O при операциях в качестве наркотика.[3–5]

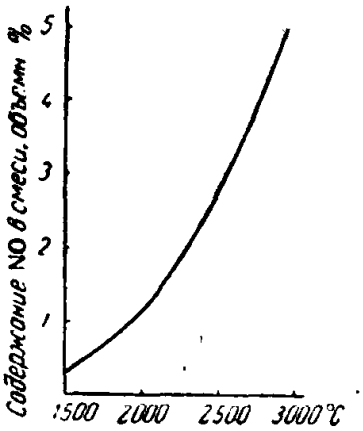


Рис. IX-19. Равновесие синтеза окиси азота.

Образование *окиси азота* из элементов при обычных условиях не происходит. Лишь примерно с 1200 °С начинает заметно протекать обратимая реакция:

$$N_2 + O_2 + 43\ ккал \rightleftarrows 2NO$$

Как следует из рис. IX-19, около 1500 °С равновесие еще почти нацело смещено влево. Устанавливается оно при этих условиях чрезвычайно медленно: для достижения равновесного состояния требуется 30 *ч*. Напротив, более высоким температурам отвечает не только большее содержание NO в газовой смеси, но и несравненно более быстрое достижение равновесия, которое при 3000 °С устанавливается практически мгновенно. По этим причинам NO всегда образуется в атмосфере при грозовых разрядах.

Несмотря на эндотермичность окиси азота, при обычных условиях она вполне устойчива. В лабораториях ее чаще всего получают по реакции

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Окись азота представляет собой бесцветный газ, сравнительно малорастворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Свой кислород она отдает лишь с трудом. Поэтому горящая лучина в атмосфере NO гаснет.[6–11]

Наиболее характерны для окиси азота реакции присоединения. Так, при взаимодействии ее с хлором по реакции

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl + 18\ ккал$$

образуется *хлористый нитрозил* (Cl—N=O), представляющий собой желтый газ. Непосредственно соединяется NO и с кислородом. Известен также ряд комплексных соединений, содержащих NO во внутренней сфере.[12, 13]

Спокойно протекающая реакция соединения NO с кислородом воздуха ведет к образованию *двуокиси азота* по уравнению

$$2NO + O_2 = 2NO_2 + 27\ ккал$$

Двуокись азота представляет собой бурый газ, легко сгущающийся в жидкость, кипящую при +21 °С. Будучи охлаждена ниже —11 °С, жидкость эта застывает в бесцветную кристаллическую массу. Определение молекулярного веса в газообразном состоянии дает цифры, ле-

жащие между простым ($14 + 2 \cdot 16 = 46$) и удвоенным (92) его значениями, причем цифры эти изменяются в зависимости от температуры опыта, уменьшаясь при ее повышении и увеличиваясь при понижении.

Такие результаты обусловлены наличием равновесия между молекулами двуокиси азота (NO_2) и *азотноватой окиси* (N_2O_4). Определение молекулярного веса около 140 °С показывает, что при этих условиях в газе имеются только молекулы двуокиси азота, тогда как при более низких температурах они частично соединяются попарно, образуя молекулы N_2O_4. Так как процесс образования из нейтральных молекул одного и того же вещества более сложных частиц с удвоенным, утроенным и т. д. молекулярным весом называется *полимеризацией*, можно сказать, что при температуре ниже 140 °С NO_2 частично полимеризуется (точнее — димеризуется) в N_2O_4. Это происходит тем в большей степени, чем ниже температура, и вблизи точки замерзания (—11 °С) вещество состоит уже исключительно из молекул N_2O_4. Напротив, при нагревании азотноватая окись диссоциирует на простые молекулы.

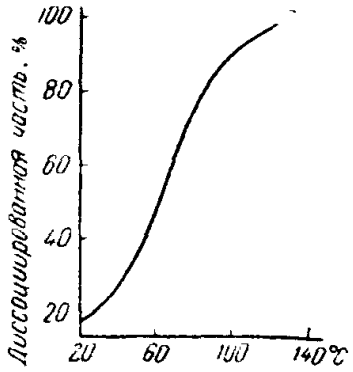


Рис. IX-20. Равновесие системы $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$.

Каждой промежуточной между —11 °С и +140 °С температуре отвечает определенное состояние равновесия обратимой реакции:

$$NO_2 + NO_2 \underset{\text{диссоциация}}{\overset{\text{димеризация}}{\rightleftarrows}} N_2O_4 + 14\ ккал$$

Положения этого равновесия при различных температурах показаны на рис. IX-20. Так как азотноватая окись бесцветна, а двуокись азота имеет красно-бурый цвет, за смещением равновесия при нагревании или охлаждении газовой смеси легко следить по изменению ее окраски.

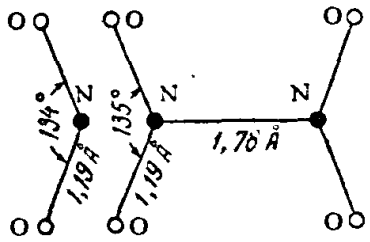


Рис. IX-21. Пространственное строение молекулы NO_2 и N_2O_4.

Склонность молекул O=N=O к взаимодействию друг с другом обусловлена наличием в каждой из них одного непарного электрона (при атоме азота). Сочетание двух таких электронов и создает связь N—N в молекуле N_2O_4. Неустойчивость последней является следствием непрочности этой связи. Пространственное строение молекул NO_2 и N_2O_4 показано на рис. IX-21.

Двуокись азота является очень сильным окислителем. Уголь, сера, фосфор и т. п. легко сгорают в ней. С парами многих органических веществ она дает взрывчатые смеси. Склонность к реакциям присоединения выражена у двуокиси азота значительно слабее, чем у окиси. [14–20]

Взаимодействие NO_2 с NO по обратимой реакции

$$NO_2 + NO \rightleftarrows N_2O_3 + 10\ ккал$$

ведет к частичному образованию *азотистого ангидрида* (N_2O_3), который при охлаждении может быть получен в виде синей жидкости. В обычных условиях он неустойчив и равновесие сильно смещено влево. [21–23]

Растворение NO_2 (или N_2O_4) в воде сопровождается образованием *азотной* (HNO_3) и *азотистой* (HNO_2) кислот:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

Тогда как азотная кислота в растворе устойчива, азотистая распадается по обратимой реакции:

$$2HNO_2 \rightleftarrows H_2O + N_2O_3 \rightleftarrows H_2O + NO_2 + NO$$

Поэтому взаимодействие NO_2 с водой практически идет по уравнению

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$

Если растворение двуокиси азота вести в присутствии избытка кислорода (воздуха), то выделяющаяся NO окисляется им до NO_2. При этих условиях можно полностью перевести двуокись азота в азотную кислоту по суммарной схеме

$$4NO_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_3$$

Подобным же образом (с образованием солей HNO_3) протекает растворение NO_2 в щелочах при наличии избытка кислорода. Напротив, в отсутствие последнего по реакции, например

$$2NO_2 + 2NaOH = NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$$

образуется смесь солей азотной и азотистой кислот (в отличие от самой HNO_2 соли ее устойчивы).

Соли азотистой кислоты называются азотистокислыми или нитритами. Подобно самому аниону NO_2^- большинство их бесцветно. Почти все нитриты хорошо растворимы в воде (хуже других — $AgNO_2$). Чаще всего встречается в практике $NaNO_2$, который получают обычно по схеме

$$NO_2 + NO + 2NaOH = 2NaNO_2 + H_2O$$

Соль эта используется при производстве органических красителей.[24]

Сама азотистая кислота известна только в разбавленных водных растворах. По силе она лишь немного превышает уксусную кислоту. Наиболее характерны для нее сильно выраженные окислительные свойства, причем восстанавливается она в большинстве случаев до NO. С другой стороны, действием сильных окислителей азотистая кислота может быть окислена до азотной. Типичные примеры характерных для HNO_2 окислительно-восстановительных процессов приводятся ниже:

$$2HNO_2 + 2HI = I_2 + 2NO + 2H_2O$$

$$2HMnO_4 + 5HNO_2 = 2Mn(NO_3)_2 + HNO_3 + 3H_2O$$

Обе эти реакции протекают в кислой среде.[25–37]

Основной продукт взаимодействия NO_2 с водой — азотная кислота — является одним из важнейших химических соединений. Она потребляется при получении удобрений, органических красителей, пластических масс, взрывчатых веществ и в ряде других производств. Ежегодная мировая выработка азотной кислоты исчисляется миллионами тонн.

Получение азотной кислоты осуществляется в настоящее время каталитическим окислением аммиака. Как было выяснено еще в 1900 г., при быстром пропускании смеси NH_3 с избытком воздуха над нагретым до 800 °С платиновым катализатором по реакции

$$4NH_3 + 5O_2 = 6H_2O + 4NO + 216\ ккал$$

образуется окись азота, которая переводится затем в NO_2 и HNO_3 по приведенным выше реакциям.[38–44]

Безводная азотная кислота представляет собой бесцветную (при хранении быстро желтеющую) жидкость, кипящую при 84°С. Кипение сопровождается частичным разложением по реакции

$$4HNO_3 + 61\ ккал = 2H_2O + 4NO_2 + O_2$$

Растворяясь в перегоняемой кислоте, двуокись азота сообщает ей желтую или красную (в зависимости от количества NO_2) окраску. Так как NO_2 постепенно выделяется из раствора, подобная азотная кислота называется дымящей. Разложение 100%-ной HNO_3 медленно идет на свету уже при обычных температурах.[45–48]

С водой HNO_3 смешивается в любых соотношениях. Применяемая в лабораторной практике реактивная азотная кислота содержит около 65% HNO_3 и имеет плотность 1,40 $г/см^3$. По составу она приблизительно соответствует формуле $HNO_3 \cdot 2H_2O$.[49–51]

С химической стороны крепкая азотная кислота характеризуется прежде всего сильно выраженными окислительными свойствами. При этом основным конечным продуктом восстановления не очень крепкой HNO_3 является NO, а концентрированной — NO_2.

Все часто встречающиеся в практике металлы, за исключением Au и Pt, переводятся крепкой азотной кислотой в окислы. Если последние растворимы в HNO_3, то образуются азотнокислые соли. По этой схеме азотная кислота растворяет и такие стоящие в ряду напряжений правее водорода металлы, как Cu, Hg и Ag.

Некоторые металлы, бурно реагирующие с разбавленной азотной кислотой, практически не взаимодействуют с концентрированной (и особенно — дымящей). Обусловлено это тем, что на их поверхности образуется очень тонкий, но плотный слой нерастворимого в концентрированной кислоте окисла, защищающий металл от дальнейшего разъедания. Такая «пассивность» особенно важна в случае Fe, так как позволяет перевозить концентрированную HNO_3 в стальных цистернах.

Весьма энергично действует крепкая (особенно — дымящая) азотная кислота на некоторые металлоиды. Так, сера окисляется ею при кипячении до H_2SO_4, уголь — до CO_2 и т. д. Животные и растительные ткани при действии HNO_3 разрушаются.[52, 53]

Для отличия азотной кислоты от азотистой важно их отношение к HI. В то время как азотистая кислота тотчас окисляет иодистый водород до свободного иода, разбавленная азотная кислота на HI не действует. Напротив, концентрированная HNO_3 окисляет не только HI, но и HCl. Однако в последнем случае реакция обратима:

$$HNO_3 + 3HCl \rightleftarrows 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

Смесь концентрированной HNO_3 с концентрированной HCl называют обычно *«царской водкой»*. Она действует значительно энергичнее, чем каждая из этих кислот в отдельности. Так, даже Au и Pt легко растворяются в царской водке с образованием соответствующих хлористых соединений по схемам

$$Au + HNO_3 + 3HCl = AuCl_3 + NO + 2H_2O$$

$$3Pt + 4HNO_3 + 12HCl = 3PtCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

Активным действующим началом царской водки является хлор в момент выделения.[54, 55]

Подобно окислительной, очень сильно выражена у HNO_3 и кислотная функция. Так как при последовательном разбавлении раствора первая из них быстро ослабляется, а вторая усиливается, реакции многих металлов с разбавленной HNO_3 протекают по общему типу, т. е. с вытеснением водорода. Однако последний обычно не выделяется, а расходуется на восстановление избытка HNO_3 до производных более низкой значности азота, вплоть до NH_3. Как правило, получается смесь различных продуктов восстановления.[56, 57]

Как очень сильная одноосновная кислота HNO_3 образует вполне устойчивые соли. Подобно самому иону NO_3^-, большинство нитратов бесцветно. Почти все азотнокислые соли хорошо растворимы в воде. Многие из них находят разнообразное практическое применение.[58–65]

При достаточном нагревании нитратов они разлагаются, причем характер распада зависит от природы катиона. Соли наиболее активных металлов (расположенных в ряду напряжений левее Mg) с отщеплением кислорода переходят в соответствующие нитриты, соли менее активных (Mg—Cu) распадаются с образованием окислов и еще менее активных (правее Cu) — с образованием свободных металлов. Примерами могут служить реакции

$$2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2 \qquad 2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

$$2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Неодинаковый характер протекания этих реакций обусловлен различной устойчивостью соответствующих нитритов и окислов при температурах распада: в этих условиях для Na еще устойчив нитрит, для Pb он уже неустойчив, но еще устойчив окисел, а для Ag неустойчиво и то и другое соединение.

Ввиду легкости отдачи кислорода солями азотной кислоты при высоких температурах, смеси их с горючими веществами сгорают чрезвычайно быстро. На этом основано применение нитратов в пиротехнике и для изготовления черного пороха.[66–70]

Отвечающий азотной кислоте ангидрид может быть получен взаимодействием NO_2 с озоном:

$$2NO_2 + O_3 = O_2 + N_2O_5 + 60 \text{ ккал}$$

Азотный ангидрид (N_2O_5) представляет собой бесцветные, очень летучие кристаллы. Последние образованы ионами NO_2^+ и NO_3^-, а в парах ангидрид состоит из отдельных молекул, строение которых отвечает формуле $O_2N—O—NO_2$. Он крайне неустойчив и уже при обычных условиях медленно разлагается на двуокись азота и кислород. Будучи сильным окислителем, азотный ангидрид бурно реагирует со способными окисляться веществами. С водой он образует азотную кислоту.[71–74]

Дополнения

1) При взаимодействии с раскаленной медью все окислы азота разлагаются, образуя CuO и N_2. По количеству окиси меди и объему выделившегося азота может быть установлена формула исходного окисла.

2) За исключением N_2O («веселящего газа»), все окислы азота ядовиты. Опасность отравления ими усугубляется тем, что дыхательные пути в данном случае раздражаются сравнительно слабо и тяжелые явления (боль в груди, сильная одышка и др.) наступают обычно лишь спустя несколько часов после вдыхания газа. Воздух,

содержащий 0,5 *мг/л* окислов азота, при вдыхании его в течение часа может вызвать опасное для жизни заболевание. В качестве мер первой помощи при острых отравлениях применяются обильные приемы молока, кислородное дыхание, а также впрыскивание камфоры. Пострадавший должен находиться в полном покое. При хронических отравлениях наблюдается сердцебиение, катар дыхательных путей, кровохаркание и разрушение зубов. Максимально допустимое содержание окислов азота в воздухе производственных помещений составляет 0,005 *мг/л*.

3) Слишком быстрое нагревание NH_4NO_3 (т. пл. 170 °С) может сопровождаться взрывом. По той же причине нельзя допускать нагрев его расплава выше 300 °С. Параллельно с ведущим к образованию N_2O основным процессом частично протекают реакции по схемам $NH_4NO_3 = NH_3 + HNO_3$ и $5NH_4NO_3 = 9H_2O + 4N_2 + 2HNO_3$, сопровождающиеся дальнейшим разложением азотной кислоты. Поэтому получаемая термическим разложением NH_4NO_3 [или смеси $2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4$] закись азота всегда содержит примеси NO и NO_2, от которых может быть освобождена пропусканием сквозь раствор $FeSO_4$. Удобным методом получения чистой закиси азота является слабое нагревание сульфаминовой кислоты (§ 1 доп. 44) с предварительно прокипяченной (для удаления окислов азота) 73%-ной азотной кислотой. Реакция в этих условиях количественно идет по уравнению: $HNO_3 + NH_2SO_2OH = N_2O + SO_2(OH)_2 + H_2O$. Из 4 *г* NH_2SO_2OH и 10 *см*^{3} HNO_3 может быть получено около 1 *л* N_2O.

4) Молекула N_2O линейна [$d(NN) = 1{,}13$, $d(NO) = 1{,}18$ Å] и малополярна ($\mu = 0{,}17$). Ее ионизационный потенциал составляет 12,6 *в*. Сяловые константы валентных связей равны 18,2 (N≡N) и 12,0 (N=O).

Закись азота (т. пл. —91, т. кип. —89 °С) является постоянной составной частью воздуха (0,00005 объемн.%). Критическая температура этого газа равна +36 °С при критическом давлении 72 *атм*. Один объем воды поглощает при 0 °С около 1,3, а при 25 °С — 0,6 объема N_2O. В результате охлаждения насыщенных растворов образуется кристаллогидрат $N_2O \cdot 6H_2O$, нагревание которого может служить методом получения очень чистой N_2O. Для наркоза обычно применяется смесь 80% закиси азота с 20% кислорода.

5) Энергия активации термического распада закиси азота в газовой фазе равна 58 *ккал/моль*, на Pt она снижается до 33 *ккал/моль*, а на Au — до 29 *ккал/моль*. Интересны приводимые ниже данные о наинизшей температуре (в °С) термического распада N_2O в присутствии различных окислов:

CoO	NiO	MgO	CaO	Al_2O_3	ZnO	Fe_2O_3
200	250	400	450	590	600	700

Первые два окисла являются полупроводниками *p*-типа, последние два — полупроводниками *n*-типа, а промежуточные — изоляторами (III § 8 доп. 9).

Параллельно с приведенной в основном тексте реакцией термического распада закиси азота незначительно протекает и побочная: $2N_2O = N_2 + 2NO$. С кислородом N_2O не соединяется, а смеси ее с водородом или аммиаком при нагревании взрываются. В кислых водных растворах H_2SO_3 медленно восстанавливает N_2O до свободного азота, $Sn^{\cdot\cdot}$ — до гидроксиламина, а $Ti^{\cdot\cdot\cdot}$ — до аммиака.

6) Приведенное в основном тексте уравнение взаимодействия Cu с HNO_3 отражает лишь г л а в н о е направление процесса. На самом деле одновременно протекают и побочные реакции, в результате чего к окиси азота оказываются примешанными другие газообразные продукты — NO_2, N_2O и N_2. Содержание этих примесей зависит от концентрации исходной кислоты и прочих условий опыта. При получении окиси азота по рассматриваемой реакции удобно пользоваться обычным аппаратом для получения газов: в средний шар кладут медные стружки и затем заполняют аппарат азотной кислотой плотностью 1,2 *г/см*^{3}.

Очень чистая окись азота может быть получена пропусканием сернистого газа в теплую азотную кислоту плотностью 1,15 *г/см*^{3}. Равномерную струю NO можно получить по реакции $FeCl_2 + NaNO_2 + 2HCl = FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO$, медленно приливая крепкий раствор $NaNO_2$ в колбу, содержащую солянокислый раствор $FeCl_2$

(или $FeSO_4$). Еще один удобный метод получения NO основан на реакции: $2HNO_2 + 2HI = 2NO + I_2 + 2H_2O$. Для этого 50%-ная серная кислота медленно добавляется к раствору, 4 *М* относительно $NaNO_2$ и 1 *М* относительно KI.

7) Образование окиси азота из элементов является, по-видимому, цепной реакцией, развивающейся по схеме

$$O + N_2 \longrightarrow NO + N \qquad N + O_2 \longrightarrow NO + O \text{ и т. д.}$$

Приведенные на рис. IX-19 данные относятся к синтезу окиси азота из воздуха (при эквивалентных соотношениях исходных газов выход NO несколько больше). Выше 3000 °С содержание NO в равновесных смесях начинает снижаться, что обусловлено главным образом диссоциацией молекул O_2 на атомы.

8) Молекула NO характеризуется расстоянием $d(NO) = 1{,}15$ Å, силовой константой связи $k = 15{,}5$ и очень малой полярностью ($\mu = 0{,}16$). Ее потенциал ионизации равен 9,3 *в*, и NO^+ является основным ионом на сравнительно небольших высотах верхней атмосферы (примерно до 200 *км*).

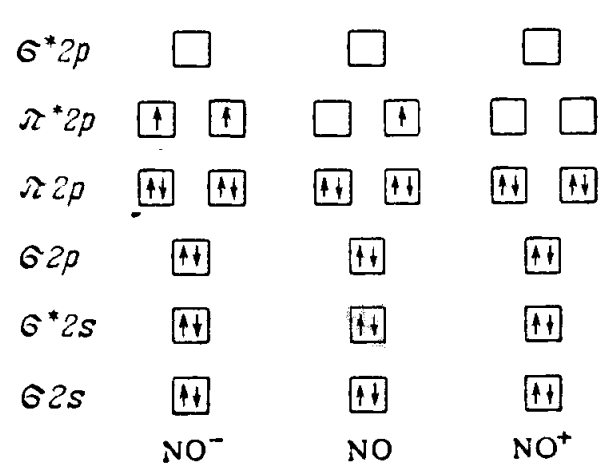


Рис. IX-22 Молекулярные орбиты окиси азота.

По вопросу об электронном строении окиси азота существуют три основные точки зрения, выражаемые следующими формулами:

$$:\dot{N}=\ddot{O}: \qquad :N\overset{\bullet\bullet\bullet}{=}O: \qquad :N\equiv\dot{O}:$$

Первая формула (классическая) не согласуется ни с малым ядерным расстоянием, ни с большим значением силовой константы. Выбор между второй и третьей формулами пока не может быть произведен вполне обоснованно, но обе они соответствуют структурным характеристикам молекулы NO лучше, чем классическая. По-видимому, наиболее правильна третья формула. Сродство молекулы NO к электрону оценивается в 20 *ккал/моль*.

9) Вторая из приведенных выше формул NO содержит две простые и одну трехэлектронную связь. Существование последней было предположено Полингом (1931 г.) также в некоторых других случаях, например для молекулы кислорода, которая с этой точки зрения изображается формулой $:\dot{O}\overset{\bullet\bullet\bullet}{-}\dot{O}:$, содержащей одну простую связь и две трехэлектронные. Некоторым основанием для такого допущения является установленная спектроскопически возможность существования в газовой фазе сравнительно устойчивого молекулярного иона He_2^+ [$d(HeHe) = 1{,}08$ Å, энергия диссоциации (на He и He^+) 55 *ккал/моль*]. По Полингу, энергия трехэлектронной связи равна приблизительно половине энергии простой связи между теми же атомами, т. е. она примерно в два раза слабее обычной двухэлектронной связи. Как и в случае NO, более вероятна структура молекулы кислорода по типу $:\dot{O}\equiv\dot{O}:$ с двумя неспаренными электронами (VIII § 1 доп. 13).

10) Типичный характер и энергия (*ккал/моль*) диссоциации окиси азота на элементы сильно зависят от заряда ее частицы:

NO^- (на N и O^-)	NO (на N и O)	NO^+ (на N и O^+)
137	151	251

Такой ход изменения энергий диссоциации наглядно истолковывается с позиций метода молекулярных орбит (VI § 3 доп. 14). Как видно из рис. IX-22, ион NO^- имеет на разрыхляющем уровне π^*2p два электрона, молекула NO — один электрон, а ион NO^+ их вовсе не имеет.

11) Критическая температура окиси азота равна —94 °С при критическом давлении 65 *атм*. В жидком и твердом состояниях окись азота (т. пл. —164, т. кип.

—151 °С) имеет синий цвет. Сто объемов воды растворяют при 0 °С около 7 объемов NO. Слабо горящий фосфор гаснет в этом газе, но сильно горящий продолжает гореть.

Смесь NO с равным объемом H_2 при нагревании взрывается. Под высоким давлением окиси азота (500 *ат*) она уже при обычных температурах окисляет сернистый газ по уравнению: $2NO + 2SO_2 = 2SO_3 + N_2$. С гидроокисями щелочных металлов NO также при обычных температурах взаимодействует по следующим параллельным реакциям: $4NO + 2ЭОН = N_2O + 2ЭNO_2 + H_2O$ и $6NO + 4ЭОН = N_2 + 4ЭNO_2 + 2H_2O$. По ряду Li → Cs скорости этих процессов возрастают.

В растворе SO_2 восстанавливает окись азота до N_2O, ион $Cr^{··}$ в кислой среде — до гидроксиламина, а в нейтральной — даже до аммиака. Точно так же до аммиака восстанавливается NO и водородом в момент выделения. Напротив, действием сильных окислителей (CrO_3, $HMnO_4$, HOCl и т. п.) NO окисляется до азотной кислоты. Озон легко переводит окись азота в N_2O_5. С хлористым водородом NO образует устойчивый лишь в твердом состоянии ниже —130 °С красный продукт присоединения состава NO · HCl.

Довольно характерно для NO вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений. Примерами таких комплексов могут служить $Cs_2[ReCl_5NO]$ и $[Cr(NH_3)_5NO]Cl_2$. Обычно связь NO с комплексообразователем осуществляется атомом азота, но иногда (например, в $K_3[Ru(ON)Cl_5]$) — атомом кислорода.

12) Молекула ClNO полярна ($\mu = 1{,}83$) и имеет треугольную форму [$d(ClN) = 1{,}97$, $d(NO) = 1{,}14$ Å, $\angle ClNO = 113°$] при силовых константах связей $\kappa(NO) = 14{,}1$ и $\kappa(NCl) = 1{,}7$. Реакцию получения хлористого нитрозила (т. пл. —60, т. кип. —6 °С) из NO и хлора целесообразно проводить при 50 °С в присутствии древесного угля (играющего роль катализатора). Аналогично хлору взаимодействует NO с бромом, образуя черно-коричневый бромистый нитрозил — BrNO [$d(BrN) = 2{,}14$, $d(NO) = 1{,}15$ Å, $\angle BrNO = 114°$, $\mu = 1{,}80$]. В противоположность ClNO, заметный термический распад которого начинает идти лишь выше 100 °С, бромистый нитрозил (т. пл. —55, т. кип. —2 °С) частично распадается уже при обычных условиях. Соответствующее иодистое производное неизвестно, а FNO [$d(FN) = 1{,}51$, $d(NO) = 1{,}14$ Å, $\angle FNO = 110°$, $\kappa(FN) = 2{,}1$, $\kappa(NO) = 15{,}1$, $\mu = 1{,}81$] может быть получен обменным разложением ClNO и AgF. Фтористый нитрозил представляет собой бесцветный газ (т. пл. —133, т. кип. —60 °С).

С химической стороны все три нитрозилгалогенида характеризуются легкостью отдачи своего галоида другим веществам. В частности, для фтористого нитрозила весьма характерно взаимодействие с кремнием, бором и красным фосфором, которые в парах FNO воспламеняются. Продуктами реакций являются соответствующие фториды и окись азота. При медленном смешивании FNO с OF_2 реакция идет по схеме $FNO + OF_2 = O_2 + NF_3$, а быстрое смешивание обоих газов сопровождается взрывом. Описаны двойные соединения FNO с фтористым водородом — FNO · 3HF (т. кип. 94) и FNO · 6HF (т. кип. 68 °С).

13) Жидкий хлористый нитрозил имеет довольно высокое значение диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 20$ при —10 °С) и несколько диссоциирован по схеме: $NOCl \rightleftarrows NO^+ + Cl^-$ (ионное произведение $[NO^+][Cl^-] = 10^{-16}$). Он способен образовывать комплексные соединения с хлоридами ряда металлов (Pt, Sn, Sb и др.), а водой легко гидролизуется до HCl и HNO_2. Известны его двойные соединения с серным ангидридом: $NOCl \cdot SO_3$ (т. пл. 104 °С) и $NOCl \cdot 2SO_3$ (т. пл. 68 °С). Фотохимическое разложение хлористого нитрозила по суммарной схеме $2NOCl + 2h\nu = 2NO + Cl_2$ с разделением продуктов распада (за счет их разной растворимости в CCl_4) и последующим — по мере надобности — использованием теплоты обратной реакции было предложено в качестве одного из принципиально возможных путей аккумулирования солнечной энергии. Для бромистого нитрозила характерно присоединение молекулы брома с образованием $NOBr_3$ (т. пл. —40, т. кип. 32 °С с разлож.). Вещество это по своему характеру аналогично другим производным, содержащим ионы Γ_3^- (VII § 4 доп. 39).

14) Лабораторное получение NO_2 и N_2O_4 удобно вести иакаливанием сухого $Pb(NO_3)_2$ (в смеси с равным объемом предварительно прокалеиного песка). Выделяющуюся при разложении по схеме $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$ двуокись азота собирают в охлаждаемом приемнике.

15) Теплота образования двуокиси азота из элементов отрицательна (—8 *ккал/моль*). Молекула NO_2 характеризуется ионизационным потенциалом 8,8 *в* и малой полярностью ($\mu = 0{,}29$). Ее сродство к электрону оценивается в 72 *ккал/моль*, энергия связи NO — в 112 *ккал/моль*, а силовая константа $k = 11{,}0$. Около 140 °С реакция образования двуокиси азота из NO и кислорода начинает становиться заметно обратимой. Положения ее равновесия при различных температурах показаны на рис. IX-23, из которого видно, что выше 620 °С двуокись азота под обычным давлением существовать уже не может.

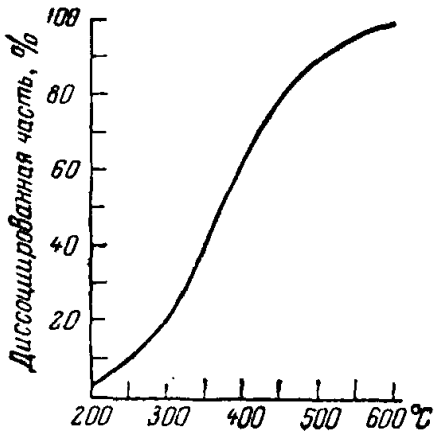


Рис. IX-23. Равновесие термической диссоциации NO_2.

16) Для силовых констант связей в молекуле N_2O_4 даются значения 11,7 (N=O) и 1,3 (N—N). Наряду с почти нацело смещенным влево равновесием $N_2O_4 \rightleftarrows NO_2 + NO_2$, в жидкой двуокиси азота имеет место очень незначительная электролитическая диссоциация по схеме: $NO_2 + NO_2 \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$ Металлический натрий реагирует с ней быстро, но спокойно, образуя NO и $NaNO_3$, который, как и другие соли, в жидкой двуокиси азота нерастворим. Растворенный в ней NOCl со многими металлами дает соответствующие хлориды. Интересно, что электропроводность твердой N_2O_4 примерно в 1000 раз больше, чем жидкой. Азотноватая окись находит применение в реактивной технике (удельный импульс ее смеси с N_2H_4 составляет 290 *сек*). Она может быть использована и как теплоноситель.

17) Помимо показанной на рис. IX-21, при низких температурах могут, по-видимому, существовать две другие, неустойчивые формы N_2O_4. Одна из них отличается от обычной только перпендикулярным друг к другу расположением плоскостей групп NO_2, другая — структурой ON—O—NO_2.

18) Если подсчитать общее число внешних электронов в молекуле NO_2, то получится цифра 17 (их 5 у азота и 2·6 у кислорода). Так как валентная связь осуществляется электронной парой, последняя должна быть системой более устойчивой, чем неспаренный электрон. Можно поэтому ожидать, что молекулы с нечетным числом электронов («нечетные» молекулы) будут склонны к димеризации (т. е. попарному сочетанию). Правильность этого предположения подтверждается уже тем обстоятельством, что подавляющее большинство всех способных к устойчивому существованию веществ состоит из «четных» молекул. К очень немногочисленным исключениям относится окись азота, которая имеет в молекуле 11 внешних электронов и легко соединяется с рядом различных веществ, но проявляет заметные признаки димеризации по схеме $NO + NO \rightleftarrows N_2O_2$ лишь при низких температурах. В жидком состоянии при —163 °С содержание молекул N_2O_2 достигает 95%. Твердая окись азота состоит уже только из димеризованных молекул $(NO)_2$, энергия связи между которыми равна лишь 3 *ккал/моль*. По-видимому, димеры могут существовать в различных формах, причем относительно более устойчив *цис*-изомер ONNO, для которого дается $d(NN) = 1{,}75$ Å и $\angle NNO = 90°$. В жидком или сжатом состоянии (а также при длительном контакте с водой) окись азота медленно разлагается по схеме: $2N_2O_2 = N_2O + N_2O_3$.

19) Так как молекула NO содержит изолированный (неспаренный) электрон, она способна соединяться со свободными радикалами. Это нередко используется для выяснения, является ли тот или иной химический процесс развивающейся по радикальному механизму цепной реакцией (VII § 2): в таком случае добавление окиси азота ведет к обрыву цепей и тем самым к резкому замедлению процесса.

20) Реакция присоединения к NO кислорода может быть использована для его открытия (в смесях с N_2O и др.). Она особенно интересна тем, что является одним из очень немногих известных случаев, когда при повышении температуры химический процесс не только не ускоряется, но даже несколько замедляется (средний температурный коэффициент скорости равен 0,9). Объяснение этой аномалии скорости исходит из того, что в реакцию вступают лишь димерные молекулы N_2O_2, вероятность возникновения которых с повышением температуры очень быстро уменьшается.

21) Получать азотистый ангидрид (т. пл. —101 °С) удобнее всего, пуская по каплям 50%-ную HNO_3 на As_2O_3 (или крахмал). Образующиеся по реакции $2HNO_3 + As_2O_3 = 2HAsO_3 + NO + NO_2$ в эквивалентных количествах NO и NO_2 при пропускании сквозь помещенную в охладительную смесь трубку легко соединяются. Азотистый ангидрид образуется также (в виде голубого порошка) при пропускании электрических искр сквозь жидкий воздух.

22) Термическая диссоциация азотистого ангидрида начинает идти уже ниже 0 °С. При 25 °С и обычном давлении содержание N_2O_3 в равновесной системе $N_2O_3 \rightleftarrows NO_2 + NO$ составляет лишь 10,5%, при 50 °С — 5,8%, а при 100 °С — 1,2%. Молекула динитротриоксида плоская и имеет несимметричное строение $ON—NO_2$ с параметрами $d(ON) = 1{,}14$, $d(NN) = 1{,}86$, $d(NO) = 1{,}21$ Å, $\angle ONN = 105°$, $\angle NNO = 113$ и 117°, $\mu = 2{,}12$. С водой жидкий N_2O_3 полностью смешивается лишь выше 55 °С (под давлением).

23) При взаимодействии N_2O_3 с сильно охлажденным жидким аммиаком по реакции $2NH_3 + N_2O_3 = H_2O + 2NH_2NO$ образуется оранжево-красный *нитрозамид*. Он крайне неустойчив и при испарении избытка аммиака разлагается (по схеме $2NH_2NO = N_2 + NH_4NO_2$), но продукты замещения в нем водородов на некоторые органические радикалы известны и в свободном состоянии. Примером может служить $(CH_3)_2NNO$, для которого определены следующие ядерные расстояния: $d(HC) = 1{,}09$, $d(CN) = 1{,}45$, $d(NN) = 1{,}33$, $d(NO) = 1{,}20$ Å. Взаимодействием NO с N_2F_4 (§ 1 доп. 92) было получено также фтористое производное — F_2NNO. Оно представляет собой фиолетовое вещество (т. пл. —160, т. кип. —112 °С), при обычных условиях разлагающееся на исходные продукты. Энергия связи NN оценивается в 10 *ккал/моль*.

24) Изучение внутренней структуры кристаллов $NaNO_2$ показало, что ион NO_2^- имеет треугольную структуру с параметрами $d(NO) = 1{,}24$ Å и $\alpha = 115°$. Лишь немногие нитриты плавятся без разложения. В растворах они постепенно окисляются кислородом воздуха с образованием соответствующих нитратов. Нитрит натрия (т. пл. 283 °С) находит медицинское использование как сосудорасширяющее средство. В больших дозах соли азотистой кислоты весьма ядовиты.

25) Для азотистой кислоты ($K = 7 \cdot 10^{-4}$) вероятно наличие двух способных переходить друг в друга структур:

Нитриты активных металлов (например, $NaNO_2$) построены, по-видимому, в соответствии с первой из них, нитриты малоактивных (например, $AgNO_2$) — со второй. Комплексные и органические производные известны для обеих форм HNO_2 (причем преимущественно для второй). Свободная кислота известна только в газовой фазе и состоит из плоских молекул HONO с параметрами $d(HO) = 0{,}96$, $d(ON) = 1{,}43$, $d(NO) = 1{,}17$ Å, $\angle ONO = 111°$, $\angle NOH = 102°$, $\mu = 1{,}86$.

26) Скорость окисления ею HI с ростом pH среды уменьшается, а при pH > 4,8 оно прекращается. Параллельно с основной реакцией (восстановлением HNO_2 до NO) может частично протекать и побочная: $2HNO_2 + 4HI = 2I_2 + N_2O + 3H_2O$. Ионами Fe^{++} азотистая кислота восстанавливается до NO, а ионами Sn^{++} — до N_2O.

Окисление HNO_2 до азотной кислоты посредством H_2O_2 происходит только в кислой среде и идет через промежуточное образование надазотистой кислоты — HOONO. Хотя последняя неустойчива и не выделена, было показано, что $K > 10^{-6}$,

т. е. кислотные свойства выражены гораздо сильнее, чем у перекиси водорода ($K = 2 \cdot 10^{-12}$). Отвечающий ей анион $OONO^-$ в щелочной среде сравнительно устойчив.

27) Диссоциация HNO_2 по основному типу очень мала и заметно выявляется только в сильнокислых средах. Для равновесия реакции $H^+ + HNO_2 \rightleftarrows H_2O + NO^+$ найдено значение $K = 2 \cdot 10^{-7}$. В менее кислых средах на нее налагается сильно смещенное вправо равновесие $NO^+ + NO_2^- \rightleftarrows N_2O_3$.

По-видимому, окислительное действие азотистой кислоты осуществляется через посредство именно ионов NO^+. Было показано, в частности, что окисление N_3^- (§ I доп. 95) идет с промежуточным образованием NON_3, распадающегося затем на N_2 и N_2O.

28) В качестве соединений, отвечающих основной функции HNO_2, можно рассматривать производные нитрозила общей формулы NOX, где X — одновалентный анион. Хотя галоидные нитрозилы (X—F, Cl или Br) и устойчивый лишь ниже —50 °C желтый NON_3 (т. пл. —57 °C) по свойствам далеки от типичных солей, однако некоторые другие известные вещества того же типа приближаются к ним. Так, кристаллическая структура $NOClO_4$ (легко получаемого действием смеси $NO_2 + NO$ на очень крепкую хлорную кислоту) однотипна со структурой NH_4ClO_4. Соль эта предлагалась в качестве окислителя твердых реактивных топлив. Из многих других производных того же типа наиболее интересны твердые, но довольно летучие солеобразные производные ксенона — $(NO)_2XeF_8$ и $NOXeOF_5$. Следует также отметить $NOBrF_4$ (т. пл. 255 °C), устойчивый лишь при низких температурах $NOClF_4$ и комплексы общих формул $NOЭF_6$ (где Э — Re, Mo), $NOЭF_7$ (где Э — Re, Mo, W), $(NO)_2ЭF_8$ (где Э — Tc, Re, W).

29) Как соль нитрозила ($NOHSO_4$) следует рассматривать и нитрозилсерную кислоту (VII § 1 доп. 107). Это бесцветное кристаллическое вещество удобно получать действием SO_2 на сильно охлажденную дымящую HNO_3. При 73 °C оно плавится и медленно переходит в пиросульфат нитрозила, который может быть получен также прямым взаимодействием NO_2 с жидким сернистым газом [по схеме: $3NO_2 + 2SO_2 = (NO)_2S_2O_7 + NO$]. Интересно, что бесцветный кристаллический $(NO)_2S_2O_7$ не только плавится, но и кипит без разложения (т. пл. 233, т. кип. 360 °C). Как и другие солеобразные производные нитрозила, он содержит в своем составе ионы NO^+. Эти ионы нитрозила (нитрозония) имеют структуру $[:N{\equiv}O:]^+$ и сильно укороченное по сравнению с молекулой NO ядерное расстояние [$d(NO) = 1{,}06$ Å]. По химии нитрозильной группы имеется обзорная статья. *

30) Растворы солей нитрозила в растворителях, не взаимодействующих с NO^+ (например, $NOHSO_4$ в концентрированной H_2SO_4), а также некоторые твердые его соли (например, $NOAlCl_4$) способны поглощать окись азота в соответствии с равновесием $NO^+ + NO \rightleftarrows N_2O_2^+$. Образование устойчивого лишь под повышенным давлением окиси азота иона $N_2O_2^+$ обычно сопровождается появлением синей (реже — фиолетовой) окраски, переходящей при очень сильном охлаждении в красную. Строение этого иона пока не установлено. Возможно, что он содержит одноэлектронную связь ON · NO.

31) При насыщении окисью азота крепкого раствора K_2SO_3 образуются бесцветные кристаллы нитрозогидроксиламиносульфоната калия, отвечающего суммарному составу $K_2SO_3 \cdot N_2O_2$ и строению $ONN(OK)SO_3K$. В водном растворе соль эта (растворимость 1 : 10) постепенно разлагается на K_2SO_4 и N_2O. Известны аналогичные производные и некоторых других катионов.

32) Окись азота может участвовать в образовании соединений и как отрицательно одновалентный радикал с вероятной структурой $[\ddot{N}{=}\ddot{O}]^-$, изоэлектронной возбужденному состоянию молекулы кислорода (VIII § 1 доп. 13). Так, действием NO на раствор Na или Ba в жидком аммиаке были получены NaNO и $Ba(NO)_2$, имеющие солеобразный характер (и не идентичные рассматриваемым ниже солям азотноватистой

* Аддисон Ч., Льюис Д., Успехи химии, 1956, № 9, 1120.

стой кислоты). Аналогичные по составу солеобразные вещества образуются и при взаимодействии окиси азота с амальгамами наиболее активных металлов.

Другая трактовка рассматриваемых соединений предполагает наличие в них не иона NO^-, а имеющего *цис*-строение иона $N_2O_2^{2-}$. Вместе с тем для нитрозильного производного лития, по данным инфракрасной спектроскопии, вероятно строение LiON с углом около 100° при атоме кислорода.

33) Отвечающее иону NO^- водородное соединение (H—N=O) образуется в результате взаимодействия NO с атомарным водородом (при температуре жидкого воздуха и низком давлении). Получающееся бледно-желтое вещество по мере нагревания белеет и выше —95 °С разлагается по схеме: $2HNO = H_2 + 2NO$. С помощью инфракрасной спектроскопии (III § 6 доп. 9) удалось установить кратковременное существование этого соединения в продуктах фотохимического разложения смесей NO с NH_3 и даже определить его структурные параметры [d(HN) = 1,06, d(NO) = 1,21 Å, $\angle$HNO = 109°].

34) При взаимодействии азотистой кислоты с гидроксиламином по схеме $HONH_2 + ONOH = H_2O + HONNOH$ образуется *азотноватистая кислота* ($H_2N_2O_2$), которой отвечает структурная формула H—O—N=N—O—H. Эта кислота представляет собой очень взрывчатое белое кристаллическое вещество, легкорастворимое в воде, спирте и эфире. При хранении и в сухом состоянии, и в растворе азотноватистая кислота постепенно распадается, в основном по схеме: $H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$. Так как распад этот практически необратим, рассматривать N_2O в качестве ангидрида азотноватистой кислоты, по-видимому, нельзя.

Кислотные свойства $H_2N_2O_2$ выражены весьма слабо ($K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 3 \cdot 10^{-12}$), а окислительные у нее практически отсутствуют. Водородом в момент выделения она лишь с трудом восстанавливается до гидразина, под действием кислорода воздуха медленно дает смесь HNO_2 и HNO_3, а сильные окислители (например, $HMnO_4$) окисляют ее до HNO_3.

Ион $N_2O_2^{2-}$ имеет *транс*-структуру с параметрами d(NN) = 1,25, d(NO) = = 1,41 Å и $\angle$NNO = 120°. Для силовых констант связей получены значения κ(NN) = = 6,9 и κ(NO) = 4,6. Большинство солей $H_2N_2O_2$ (называемых азотноватистокислыми или гипонитритами) малорастворимо в воде. Хорошо растворимый $Na_2N_2O_2$ может быть получен восстановлением $NaNO_2$ с помощью амальгамы натрия. Наиболее характерная для азотноватистой кислоты ее малорастворимая (ПР = $1 \cdot 10^{-19}$) желтая серебряная соль — $Ag_2N_2O_2$ (на свету постепенно разлагающаяся). Помимо средних, для $H_2N_2O_2$ известны и кислые соли. При нагревании и сама кислота, и ее соли разлагаются (иногда со взрывом). В частности, $Na_2N_2O_2$ разлагается при 335 °С с образованием Na_2O, $NaNO_2$, $NaNO_3$ и N_2.

35) Довольно сложным путем (взаимодействием CH_3ONa, NH_2OH и CH_3ONO_2 в CH_3OH) может быть получен гипонитрат натрия ($Na_2N_2O_3$) — соль не выделенной в свободном состоянии *азотноватой* кислоты ($H_2N_2O_3$). Последней отвечает формула $(HO)_2NNO$. Для констант диссоциации этой кислоты даются значения $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-10}$.

Помимо бесцветного и хорошо растворимого в воде $Na_2N_2O_3$ были получены малорастворимые гипонитраты ряда двухвалентных металлов (Ca, Sr, Ba, Pb), а также производные немногих других катионов. Сами по себе и в щелочных средах некоторые из них довольно устойчивы. Разбавленные кислоты вызывают их разложение по схеме $2H_2N_2O_3 = H_2O + N_2O + 2HNO_2$, а концентрированные — по схеме $H_2N_2O_3 = H_2O + 2NO$. Последняя реакция необратима, и поэтому азотноватая кислота может рассматриваться как гидрат окиси азота лишь формально. Действием окислителей (в том числе и кислорода воздуха) гипонитраты довольно легко переводятся в нитриты. В основу количественного определения гипонитратов может быть положена реакция по уравнению: $2Na_2N_2O_3 + 3NaClO_2 = 3NaCl + 4NaNO_3$. Имеется указание на возможность получения (взаимодействием N_2O_4 с $Na_2N_2O_2$ или $Na_2N_2O_3$) также солей типа $Na_2N_2O_n$ со значениями $n = 4, 5, 6$.

36) Взаимодействие растворенного в жидком аммиаке металлического натрия с избытком $NaNO_2$ сопровождается выделением желтого порошка:

$$\begin{matrix} NaO-N=O \\ \\ NaO-N=O \end{matrix} + 2Na \longrightarrow \begin{matrix} NaO-N-ONa \\ \quad | \\ NaO-N-ONa \end{matrix}$$

Образующийся продукт является солью *гидроазотистой* кислоты ($H_4N_2O_4$). Последнюю можно рассматривать как гидразин, в котором все водороды замещены на гидроксильные группы. Подобно $H_2N_2O_3$ гидроазотистая кислота могла бы считаться гидратом окиси азота ($2NO + 2H_2O$) лишь формально. В свободном состоянии она не получена. Под действием даже следов воды (или при нагревании выше 100 °С) $Na_4N_2O_4$ разлагается со взрывом.

37) Окисление гидроксиламиндисульфоната калия $[HON(SO_2OK)_2]$ в щелочной среде ведет к образованию фиолетового раствора, из которого могут быть выделены желтые кристаллы состава $ON(SO_2OK)_2$. Соединение это является сульфопроизводным неизвестной ни в свободном состоянии, ни в виде простых солей *гидроазотной* кислоты (H_2NO_3 или $H_4N_2O_6$), которая могла бы формально рассматриваться как гидрат двуокиси азота. Судя по данным магнитных исследований, для кристалла действительна удвоенная формула рассматриваемого соединения, а для раствора — простая. Это указывает на малую прочность связи N—N в вероятной структуре гидроазотной кислоты: $(HO)_2ON-NO(OH)_2$.

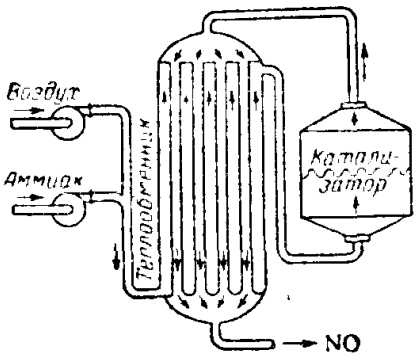


Рис. IX-24. Принципиальная схема установки для каталитического окисления аммиака.

38) Принципиальная схема установки для каталитического окисления аммиака показана на рис. IX-24. Одновременно с приведенной в основном тексте реакцией могут протекать различные побочные процессы (в частности, $4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2N_2$). Для их предупреждения время контакта газовой смеси с катализатором должно быть очень малым (порядка 0,0001 *сек*). Катализатор из сплава платины с 5—10% родия оформляют в виде тонких сеток, сквозь которые и продувается смесь исходных газов. На практике пользуются смесью аммиака с воздухом, содержащей не более 12 объемн.% NH_3. Максимальный выход окиси азота составляет около 98% от теоретического.

39) Перевод NO в HNO_3 представляет значительные технологические трудности, обусловленные главным образом сравнительной медленностью протекания реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ и отчасти уменьшением скорости растворения NO_2 по мере повышения концентрации HNO_3. Для возможно более полного использования NO приходится создавать поглотительные установки большого объема и с сильно развитой внутренней поверхностью, причем крепость получаемой в обычных условиях HNO_3 составляет лишь около 50%. Так как повышение давления ускоряет и окисление NO, и поглощение NO_2, необходимый объем поглотительных установок при работе под повышенным давлением резко снижается, а концентрация получаемой HNO_3 увеличивается (до 65% при 10 *ат*). Очень концентрированная (98%) HNO_3 может быть получена взаимодействием воды или разбавленной кислоты с жидкой N_2O_4 и кислородом под давлением 50 *ат*. Этот «прямой синтез» осуществляют обычно при 70 °С. Получаемую кислоту можно хранить в алюминиевых цистернах. Она используется (как окислитель) в реактивной технике.

40) С химической стороны интересен впервые осуществленный в 1901 г. метод получения азотной кислоты «сжиганием воздуха» (т. н. *дуговой* метод). Как показывает рис. IX-19, более или менее выгодное положение равновесия синтеза NO из элементов достигается лишь при очень высоких температурах. С другой стороны, и устанавливается оно при этих условиях практически моментально. В связи с этим задача технического осуществления синтеза NO формулировалась следующим образом: необходимо было изыскать способ нагреть воздух до достаточно высокой температуры и

затем очень быстро охладить газовую смесь ниже 1200 °С с тем, чтобы не дать возможности образовавшейся окиси азота распасться обратно на азот и кислород.

При разрешении этой задачи в качестве нагревателя была использована электрическая дуга, дающая температуру около 4000 °С. Если такую дугу поместить между полюсами сильного электромагнита, пламя ее образует огненный диск. При быстром пропускании сквозь него струи воздуха последний в момент соприкосновения с пламенем очень сильно нагревается, а затем почти тотчас же охлаждается ниже 1200 °С. В процессе дальнейшего охлаждения газовой смеси NO присоединяет кислород с образованием NO_2, из которой затем и может быть получена азотная кислота. На практике образующиеся газы переводили прямо в так называемую норвежскую селитру — $Ca(NO_3)_2$, которая затем использовалась в качестве ценного минерального удобрения.

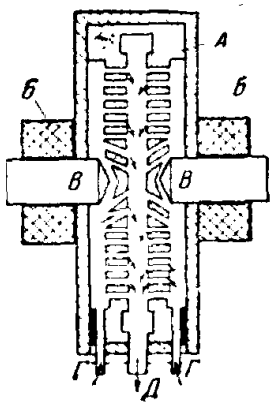


Рис. IX-25. Схема печи для «сжигания воздуха».

41) Схема одной из конструкций печи для «сжигания воздуха» изображена на рис. IX-25. На схеме: *А* — футеровка (внутренняя обкладка), *Б* — электромагнит, *В* — электроды, *Г* — вход воздуха, *Д* — выход нитрозных газов.

Хотя при техническом проведении процесса выход NO составляет лишь около 2 объемн.%, это не играет особой роли ввиду отсутствия затрат на исходное сырье — воздух. Гораздо более существенным недостатком дугового метода является очень большой расход электроэнергии, из-за чего этот метод в настоящее время и не применяется.

Вместе с тем ведутся работы по изучению новых возможностей осуществления «сжигания воздуха» (путем использования регенеративных печей и тепла ядерных реакторов). Если при этом удастся достигнуть достаточно благоприятных технико-экономических показателей, то рассматриваемый метод вновь войдет в промышленную практику.

42) «Сжигание воздуха» может служить редким пока примером химического процесса, протекающего в *плазме*, т. е. газовой фазе, важной составной частью которой являются ионы и электроны. Для земных условий это возникающее за счет ионизации атомов «четвертое состояние вещества» нехарактерно, но в масштабе вселенной оно наиболее распространено (так как из плазмы состоят и звезды, и межзвездный газ).

Плазму с температурой не выше десятков тысяч градусов обычно именуют «холодной» (в отличие от «горячей», отвечающей сотням тысяч и более градусов). Такая холодная плазма, создаваемая в специальных горелках («плазмотронах») чаще всего с помощью электрической дуги, перспективна для химии, так как при отвечающих ей температурных условиях — 5000 ÷ 15 000 °К — реакции протекают не только очень быстро, но часто в необычных направлениях. Последнее относится прежде всего к сильно эндотермическим процессам (каковым является и синтез NO).

43) Частичное образование плазмы имеет место при сжигании топлива и тем относительно в большей степени, чем выше температура горения. Если при этом продукты сгорания охлаждаются достаточно быстро, то они могут содержать NO. Установлено, в частности, что на каждом километре своего пробега легковой автомобиль выделяет с выхлопными газами около 10 *г* окиси азота.

Обычное содержание NO в воздухе у земной поверхности менее 0,005 *мг/м*^{3}. Благодаря фотохимическим реакциям (по суммарным схемам $NO + O_2 = NO_2 + O$ и $O + O_2 = O_3$) повышение содержания NO ведет к накоплению в воздухе NO_2 и озона. Эти газы становятся основой «смога» — ядовитого тумана, иногда нависающего в местностях с интенсивным автомобильным движением.

44) До разработки синтетических методов азотную кислоту получали взаимодействием природной селитры с концентрированной серной кислотой по легко протекающей при нагревании реакции: $NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$. Как видно из уравнения, при этом использовался лишь один водород H_2SO_4. Обусловлено это тем, что при высоких температурах, необходимых для введения в реакцию второго водорода, образующаяся HNO_3 сильно разлагается, а применяемая для ее получения аппаратура

быстро изнашивается. Кроме того, вместо легкоплавкого $NaHSO_4$ в этих условиях получается тугоплавкий Na_2SO_4, удалять который из реакционного пространства весьма трудно.

45) Молекула азотной кислоты полярна ($\mu = 2{,}16$). По данным микроволновой спектроскопии (III § 6 доп. 9) она является плоской и имеет строение, показанное на рис. IX-26. Энергия связи O—N между гидроксилом и нитрогруппой равна 52 *ккал/моль*. Ион NO_3^- (в кристаллах $NaNO_3$) представляет собой плоский равносторонний треугольник с азотом в центре [d(NO) = 1,22 Å]. Силовая константа связи k(NO) = 10,4, а сродство к электрону радикала NO_3 оценивается в 90 *ккал/моль*.

46) В безводной азотной кислоте имеют место следующие равновесия: $3HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^- + N_2O_5 \rightleftarrows H_3O^+ + 2NO^- + NO_2^+$. По мере разбавления водой равновесия эти смещаются влево и уступают место нормальной ионизации: $H_2O + HNO_3 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$. Однако даже обычная концентрированная HNO_3 содержит, по-видимому, небольшие количества и N_2O_5, и катиона нитроила (нитрония) NO_2^+. Последний имеет линейную структуру $[O{=}N{=}O]^+$ с ядерным расстоянием d(NO) = 1,15 Å. Для него вероятно следующее распределение электронной плотности: $\delta_N = +0{,}60$, $\delta_O = +0{,}20$.

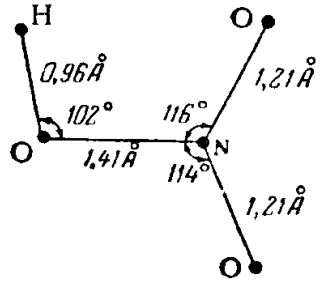


Рис. IX-26. Строение молекулы HNO_3.

47) Безводная HNO_3 очень хорошо растворяет жидкую N_2O_4 и сама несколько растворима в ней. Насыщенная обоими компонентами система HNO_3—N_2O_4 распадается на два жидких слоя, из которых при 20 °C один содержит 44% HNO_3 и 56% N_2O_4, а другой — 93% N_2O_4 и 7% HNO_3.

Растворение N_2O_4 в безводной HNO_3 ведет к повышению плотности, понижению температуры замерзания (18%-ный раствор замерзает лишь при —73 °C) и резкому усилению окислительной активности. Такие растворы используются в реактивной технике. Растворы некоторых органических веществ (например, нитробензола) в безводной HNO_3 применяются как жидкие взрывчатые вещества.

48) Безводная HNO_3 является хорошим растворителем для некоторых солей (главным образом, нитратов одновалентных металлов) и свободных кислот. Подобные растворы обладают, как правило, высокой электропроводностью, что указывает на наличие ионизации, например, по схеме: $KNO_3 + HNO_3 \rightleftarrows K^+ + [H(NO_3)_2]^-$. Комплексный анион $[H(NO_3)_2]^-$ по строению аналогичен аниону HF_2^- (VII § 1 доп. 18) и имеет плоскую структуру с расстоянием d(OO) = 2,45 Å в группировке O···H···O. Отвечающие структурному типу $M[H(NO_3)_2]$ двойные нитраты Cs, Rb, K (а также некоторых комплексных катионов) были выделены в твердом состоянии.

49) Снежно-белые кристаллы безводной азотной кислоты имеют плотность 1,52 *г/см*^{3} и плавятся при —41 °C. Известны два кристаллогидрата, состав которых показан на рис. IX-27. Как видно из рис. IX-28, максимальной электропроводностью обладает 30%-ный раствор HNO_3. Смешиванием предварительно охлажденной до 0 °C концентрированной HNO_3 со снегом (1 : 2 по массе) может быть достигнуто охлаждение до —56 °C.

50) Ниже приводятся данные, иллюстрирующие зависимость плотности и температуры кипения водных растворов от процентного содержания в них HNO_3:

HNO_3, %	100	94,1	86,0	68,4	65,3	47,5	24,8
Плотность, *г/см*^{3}	1,51	1,49	1,47	1,41	1,40	1,30	1,15
Температура кипения, °C . . .	86	99	115	122	119	113	104

Из этих данных видно, что максимальную температуру кипения (122 °C) имеет раствор, содержащий 68,4% HNO_3. Такой раствор будет в конце концов получаться при упаривании как более разбавленной, так и более концентрированной кислоты. Для

получения последней удобно пользоваться повторной перегонкой обычной 65%-ной HNO_3 из смеси с концентрированной H_2SO_4.

51) Формы азотной кислоты с повышенным содержанием химически связанной воды — $NO(OH)_3$ и $N(OH)_5$ — в индивидуальном состоянии неизвестны. Отвечающие им по составу соли натрия (Na_2HNO_4, Na_3NO_4, $Na_3H_2NO_5$) образуются при сплавлении $NaNO_3$ с Na_2O или NaOH. Однако свойства получаемых веществ говорят в пользу того, что они представляют собой не индивидуальные соединения, а простые сплавы. То же относится и к продукту протекающей при 250 °С в вакууме реакции $10Na + 8NaNO_3 = N_2 + 6Na_3NO_4$.

52) Основным первоначальным продуктом восстановления крепкой HNO_3 является, по-видимому, азотистая кислота. Если процесс проводится в не очень крепких растворах, то из образующихся при ее распаде газов выделяется только NO

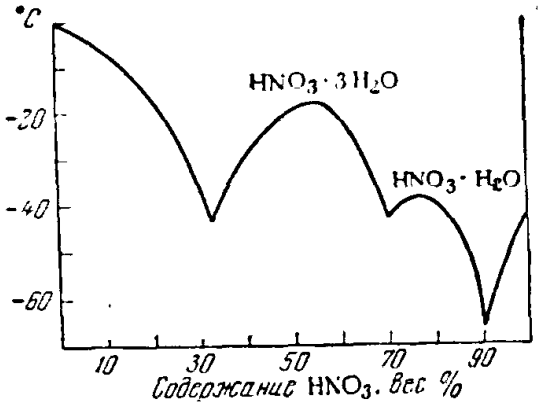


Рис. IX-27. Температуры плавления в системе H_2O—HNO_3.

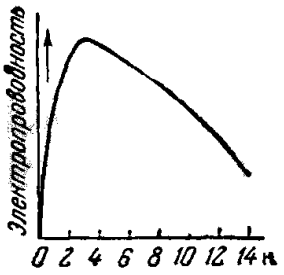


Рис. IX-28. Электропроводность растворов HNO_3.

(так как NO_2, реагируя с водой, дает HNO_3 и NO). Однако по мере повышения концентрации все большее значение начинает приобретать обратимость реакции $3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO + 17$ *ккал*. При эквивалентных соотношениях реагирующих веществ равновесие ее смещено вправо, но последовательное повышение концентрации HNO_3 все более смещает его влево. Поэтому основным конечным продуктом восстановления концентрированной HNO_3 и становится NO_2, а не NO. Само собой разумеется, что при этом может частично образовываться и N_2O_3 (доп. 22).

53) Реакции окисления азотной кислотой являются аутокаталитическими процессами, причем роль катализатора играет двуокись азота. Значительно более сильное окислительное действие дымящей HNO_3 по сравнению с обычной обусловлено именно наличием в первой больших количеств NO_2. Ход реакции может быть выражен следующими элементарными процессами:

$$NO_2 + e \longrightarrow NO_2^- \qquad H^+ + NO_2^- \rightleftarrows HNO_2$$

$$HNO_3 + HNO_2 \rightleftarrows H_2O + 2NO_2$$

Для первоначального введения в азотную кислоту ее окислительного катализатора можно воспользоваться кристаллом какого-нибудь нитрита.

Напротив, освободить HNO_3 от растворенных окислов азота можно добавлением небольшого количества сульфаминовой кислоты (§ 1 доп. 60). Основная реакция идет при этом по уравнению: $HNO_2 + NH_2SO_2OH = N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Обработанная таким образом азотная кислота в разбавленном растворе не окисляет иодистый водород.

54) Приведенные в основном тексте реакции растворения Au и Pt в царской водке передают лишь основной процесс. На последний налагается образование комплексных кислот и их нитрозосолей по схемам:

$$HCl + AuCl_3 = H[AuCl_4] \quad \text{и} \quad NOCl + AuCl_3 = NO[AuCl_4]$$

$$2HCl + PtCl_4 = H_2[PtCl_6] \quad \text{и} \quad 2NOCl + PtCl_4 = (NO)_2[PtCl_6]$$

Относительное значение этих вторичных реакций зависит от соотношения концентраций соляной и азотной кислот.

55) При приготовлении царской водки из обычно применяемых в лабораторной практике реактивных HNO_3 (1,40 *г/см*³) и HCl (1,19 *г/см*³) эквивалентное соотношение объемов составляет приблизительно 1 : 3,6. Изменяя его, можно по желанию создать избыток той или иной кислоты. Для лучшей сохранности царской водки целесообразно исходную HNO_3 разбавить равным объемом воды.

56) В достаточно крепких растворах азотной кислоты (выше 2 *М*) с помощью оптических методов можно непосредственно установить существование ее недиссоциированных молекул. При этих условиях удается также оценить константу кислотной диссоциации HNO_3, причем получается значение $K = 20$. Зависимость степени диссоциации от концентрации видна из рис. IX-29. Недавно было показано, что диссоциирующей фактически является орто-форма азотной кислоты — H_3NO_4 (отвечающая тетраэдрической координации атома азота).

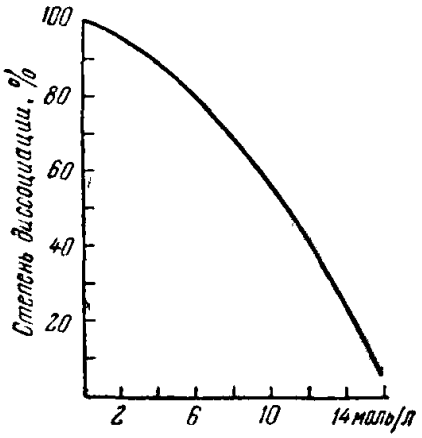


Рис. IX-29. Электролитическая диссоциация HNO_3.

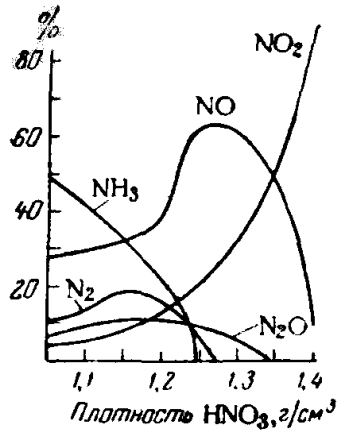


Рис. IX-30. Продукты восстановления HNO_3 железом.

57) Характер продуктов восстановления HNO_3 сильно зависит от ряда факторов — концентрации кислоты, природы восстановителя, температуры и т. д. Как влияет концентрация самой кислоты (при равных прочих условиях), видно из приводимого в качестве примера рис. IX-30. Чем левее в ряду напряжений располагается металл (и разбавленнее кислота), тем больше относительное содержание аммонийных солей в продуктах реакции. Кипячением в щелочной среде с порошком алюминия нитраты могут быть количественно восстановлены до аммиака. Реакция идет по уравнению: $8Al + 3NaNO_3 + 5NaOH + 2H_2O = 8NaAlO_2 + 3NH_3$.

58) Проявление основной функции HNO_3 имеет место при ее взаимодействии с HF (VII § 1 доп. 20) и некоторыми другими кислотами. Во всех подобных случаях диссоциация HNO_3 протекает с образованием катиона нитронила по схемам, например: $HNO_3 + 2HClO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2ClO_4^-$ или $HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$. Некоторые соли нитронила (NO_2ClO_4, NO_2HSO_4 и др.) были получены и в твердом состоянии. Водой они тотчас гидролизуются до соответствующих свободных кислот. Перхлорат нитронила (NO_2ClO_4) был предложен в качестве окислителя твердых реактивных топлив.

59) При взаимодействии по уравнению $2NO_2 + F_2 = 2NO_2F$ образуется газообразный (т. пл. —166 °С, т. кип. —72 °С) *фтористый нитронил* (нитрил). Он может быть получен также по реакции: $F_2 + NaNO_2 = NaF + FNO_2$. Молекула FNO_2 полярна ($\mu = 0{,}47$) и имеет структуру плоского треугольника [d(FN) = 1,47, d(NO) = 1,18 Å, $\angle ONO = 136°$]. Энергии связей оцениваются в 45 (FN) и 61 *ккал/моль* (NO), а для силовых констант даются значения соответственно 3,5 и 10,9. Фтористый нитронил не действует на водород, серу и уголь, но, подобно NOF, переводит кремний, бор, фосфор и многие металлы в их фтористые соединения. Водой он разлагается на HF и азотную

кислоту. С фторидами некоторых других элементов NO_2F образует комплексы, примерами которых могут служить бесцветные NO_2MoF_7 и NO_2WF_7.

60) Взаимодействием N_2O_4 с F_2 при —30 °С в алюминиевом реакторе был синтезирован изомерный нитронилфториду нитрозилгипофторит — ONOF. Он представляет собой бесцветный газ, при хранении более или менее быстро переходящий в нитронилфторид.

61) Аналогичное NO_2F хлористое производное (NO_2Cl) может быть получено действием озона на NOCl или по реакции: $HSO_3Cl + HNO_3 = H_2SO_4 + ClNO_2$. Его плоская молекула характеризуется структурными параметрами $d(ClN) = 1{,}84$, $d(NO) = 1{,}20$ Å, $\angle ONO = 130°$, малой полярностью ($\mu = 0{,}42$) и силовыми константами связей 4,2 (Cl—N) и 9,5 (N=O). Нитронилхлорид представляет собой бесцветный газ (т. пл. —145, т. кип. —14 °С). При хранении он медленно распадается на NO_2 и Cl_2, раствором щелочи разлагается по схеме $NO_2Cl + 2NaOH = NaNO_2 + NaOCl + H_2O$, а с водой дает HNO_3 и HCl (видимо, в результате вторичной реакции HNO_2 и HOCl). Бромистый нитроил не получен. По-видимому, при обычной температуре он может существовать только в газовой фазе, содержащей одновременно избыток и NO_2 и Br_2. Фторсульфонат нитронила интересен как соль, дающая при гидролизе сразу три кислоты: $NO_2SO_3F + 2H_2O = HNO_3 + H_2SO_4 + HF$.

62) Соответствующее галоидным нитронилам (нитрилам) амидное производное — *нитрамид* (NH_2NO_2) является, по-видимому, промежуточным продуктом при термическом распаде нитрата аммония ($NH_4NO_3 \rightarrow H_2O + NH_2NO_2 \rightarrow 2H_2O + N_2O$). В свободном состоянии он может быть получен лишь сложным косвенным путем. Молекула его имеет большой дипольный момент ($\mu = 3{,}6$) и следующее строение: $d(HN) = 1{,}01$, $d(NN) = 1{,}43$, $d(NO) = 1{,}21$ Å, $\angle HNH = 115°$, $\angle ONO = 130°$ с углом 52° между плоскостями H_2N и NO_2.

Нитрамид представляет собой малоустойчивое бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 75 °С с разл.), легкорастворимое в воде, спирте и эфире. В водном растворе нитрамид имеет слабо выраженный кислотный характер ($K = 3 \cdot 10^{-7}$). Однако взаимодействие его со щелочами ведет не к образованию солей, а к распаду нитрамида на H_2O и N_2O. Выделена была только одна его соль — $HgNNO_2$.

63) Действием электроразряда на смесь NF_3 и O_2 может быть получен *оксонитротрифторид* — ONF_3. Почти неполярная ($\mu = 0{,}04$) молекула этого бесцветного газа (т. пл. —160, т. кип. —85 °С) имеет строение несколько искаженного тетраэдра с атомом азота около центра и следующими параметрами: $d(ON) = 1{,}16$, $d(NF) = 1{,}43$ Å, $\angle ONF = 117°$, $\angle FNF = 101°$, $k(ON) = 11{,}6$, $k(NF) = 4{,}3$. Для энергий связей даются значения 98 (ON) и 44 *ккал/моль* (NF). Близкий к нулю дипольный момент, малое $d(ON)$ и большое $k(ON)$ исключают трактовку этой молекулы по типу $F_3N \rightarrow O$ или $ONF_2^+F^-$ и согласно обосновывают формулу $O{=}NF_3$ с пятиковалентным азотом (ср. VI § 3 доп. 12).

При обычных условиях ONF_3 устойчив (в сосудах из никеля — даже до 300 °С) и практически не реагирует ни со стеклом, ни с водой. Однако он является сильным окислителем, проявляющим преимущественно фторирующее действие (с восстановлением до ONF). Например, Cl_2 окисляется им до ClF, а N_2O_4 переводится в NO_2F. Вместе с тем он способен образовывать комплексные соединения с SbF_5 или AsF_5 (но не PF_5) типа $[ONF_2][ЭF_6]$, в которых катион ONF_2^+ имеет форму плоского треугольника. Этот катион гораздо более реакционноспособен, чем ONF_3 (где атом азота практически изолирован от внешних воздействий).

64) Взаимодействием безводной HNO_3 с фтором может быть получен продукт замещения на фтор водорода азотной кислоты — *фторнитрат*. Реакция его образования идет по уравнению: $F_2 + HNO_3 = HF + FNO_3$. Соединение это можно рассматривать и как гипофторит нитронила — NO_2OF [$d(OF) = 1{,}42$ Å].

Фторнитрат представляет собой бесцветный газ с характерным удушливым запахом (т. пл. —175, т. кип. —46 °С). При хранении он постепенно разлагается, а при соприкосновении его с некоторыми органическими веществами (спирт, эфир и т. п.) происходит взрыв. В воде фторнитрат довольно хорошо растворим, причем гидролизуется

сравнительно медленно. При взаимодействии его с разбавленным раствором NaOH реакция идет, по-видимому, по уравнению: $2FNO_3 + 2NaOH = 2NaNO_3 + F_2O + H_2O$. Взаимодействие с крепким раствором NaOH сопровождается выделением кислорода. С уксусной кислотой, перманганатом и большинством металлов FNO_3 не взаимодействует, а с $SbCl_5$ и $TiCl_3$ дает желтые твердые продукты присоединения.

65) Аналогичный фториитрату бесцветный $ClNO_3$ (т. пл. —107, т. кип. +18 °С) может быть получен по реакции: $2Cl_2O + 2NO_2 = 2ClNO_3 + Cl_2$. Взаимодействие его со щелочью сопровождается образованием соответствующих нитрата и гипохлорита. Были получены также аналогичные производные брома и иода (VII § 4 доп. 60).

66) Черный порох представляет собой тесную смесь KNO_3 с серой и углем. Смеси такого типа были, по-видимому, изобретены около 100 г. до н. э. в Китае. Их взрывное действие трактовалось как результат внезапного соединения противоположных начал «ян» и «инь» (I § 1 доп. 4), причем носителем «яи» считалась сера, а носителем «инь» — селитра. В Европе порох стал известен около 1200 г. Первый точный рецепт его изготовления дается в составленной до 1250 г. «Книге огня» Марка Грека следующим образом: «Возьми 1 фунт живой серы, 2 фунта липового или ивового угля, 6 фунтов селитры. Очень мелко разотри эти три вещества на мраморной доске и смешай».

67) Так называемый «нормальный» порох (68 KNO_3, 15 S и 17% C) приблизительно отвечает составу $2KNO_3 + 3C + S$, вообще же относительные количества составных частей в отдельных сортах колеблются. Реакция горения черного пороха протекает по суммарному уравнению $2KNO_3 + 3C + S = N_2 + 3CO_2 + K_2S + 147$ *ккал*, хотя частично образуются также CO, K_2CO_3, K_2SO_4 и K_2S_2. Ввиду наличия среди продуктов сгорания твердых веществ взрыв черного пороха сопровождается выделением дыма. Напротив, пироксилин твердых продуктов сгорания не образует, а потому приготовленные на его основе пороха сгорают без дыма («бездымные пороха»).

68) Большинство взрывчатых веществ готовят взаимодействием при определенных условиях некоторых органических соединений с азотной кислотой. Например, исходя из целлюлозы (обычно в виде хлопка), получают пироксилин по реакции: $C_6H_{10}O_5 + 3HNO_3 = 3H_2O + C_6H_7O_2(ONO_2)_3$. Он способен разлагаться по схеме: $2C_6H_7O_2(ONO_2)_3 = 3N_2 + 9CO + 3CO_2 + 7H_2O$. Так как этот распад протекает экзотермически, вода выделяется также в газообразном состоянии. Мгновенное образование из небольшого объема твердого пироксилина громадного объема газообразных веществ и обусловливает взрывной эффект. В частности, каждый килограмм пироксилина может совершить при взрыве работу, равную 470 тыс. *кГм*.

69) По характеру действия взрывчатые вещества делятся на инициирующие, бризантные и метательные. Первые (детонаторы типа азида свинца) характеризуются наибольшей скоростью разложения, которое может быть вызвано механическим воздействием — ударом, наколом и т. п. Инициирующие взрывчатые вещества применяются для снаряжения взрывателей.

Бризантные (иначе, дробящие) взрывчатые вещества характеризуются меньшей скоростью разложения, которая все же очень велика. Например, скорость распространения взрыва пироксилина составляет 6300 *м/сек*. При таком почти мгновенном разложении взрывчатого вещества образуется громадный объем газов, которые и оказывают резкое давление на окружающую среду. Бризантные взрывчатые вещества применяются для снаряжения снарядов, мин, авиабомб и т. д., а также при различных подрывных работах. Обычно они взрываются только от детонации, т. е. от происходящего в непосредственной близости взрыва инициирующего вещества.

Метательные взрывчатые вещества взрываются только от детонации и характеризуются сравнительной медленностью своего разложения. Например, скорость распространения взрыва черного пороха составляет всего 300—400 *м/сек*. Подобные взрывчатые вещества применяются для снаряжения ружейных и орудийных зарядов. Вследствие сравнительно малой скорости разложения метательного взрывчатого вещества пули или снаряд за время взрыва успевает покинуть ствол и открыть выход образующимся газам. Напротив, при снаряжении патрона пироксилином ствол в момент вы-

стрела был бы разорван. Поэтому изготовление бездымных порохов на базе пироксилина и сводится главным образом к уменьшению скорости его разложения путем добавки к нему веществ, не имеющих взрывчатого характера.

70) Возникающие при взрывах ударные волны находит ряд не существовавших ранее технических применений. Например, ими уже довольно широко пользуются для штамповки стальных деталей. Интересны исследования по созданию новых источников света, действующих лишь миллионные доли секунды, но обладающих громадной яркостью. Принцип их получения прост: небольшая емкость, содержащая газ (например, аргон) под обычным давлением, отделяется тонкой пленкой от заряда взрывчатого вещества, при взрыве которого, направленном в ее сторону, пленка разрушается и за счет резкого сжатия газа создается плазма (доп. 42). Таким путем уже удавалось получить нагретую до 90 тыс. *град* плотную плазму, по яркости (на единицу поверхности) в 50 тыс. раз превосходящую Солнце.

71) Помимо приведенной в основном тексте реакции, азотный ангидрид может быть получен дегидратацией HNO_3 посредством P_2O_5 или пропусканием сухого хлора над сухим $AgNO_3$. Последняя реакция протекает по уравнению: $2Cl_2 + 4AgNO_3 = 4AgCl + 2N_2O_5 + O_2$. Молекула N_2O_5 полярна ($\mu = 1{,}39$ для раствора в CCl_4) и слагается из двух групп NO_2 [$d(NO) = 1{,}21$ Å, $\angle ONO = 134°$], связанных друг с другом атомом кислорода [$d(ON) = 1{,}46$ Å при угле 95° между плоскостями групп NO_2]. Давление пара азотного ангидрида (т. возг. 32 °С) составляет при обычных условиях около 300 *мм рт. ст.* В запаянной трубке он плавится при 41 °С.

72) Теплота образования кристаллического N_2O_5 из элементов равна 10 *ккал/моль*, а теплота его возгонки 13,0 *ккал/моль*. Результаты изучения скорости разложения паров азотного ангидрида по суммарному уравнению $2N_2O_5 = O_2 + 2N_2O_4$ указывают на то, что реакция является не бимолекулярной, а мономолекулярной. Обусловлено это тем, что общая скорость химического превращения определяется его наиболее медленной стадией (IV § 2 доп. 3). В действительности, при распаде N_2O_5, по-видимому, имеют место следующие элементарные процессы: $N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3$ (быстрая реакция), $NO_3 \rightarrow NO + O_2$ (медленная), $NO_3 + NO \rightarrow N_2O_4$ (быстрая). Энергия активации разложения N_2O_5 составляет 24 *ккал/моль*. При 0 °С половина его исходного количества распадается за 10 дней, а при 20 °С — за 10 часов.

73) Взаимодействием N_2O_5 со 100%-ной H_2O_2 при —80 °С может быть получено очень взрывчатое вещество с запахом хлорной извести. Этому мало изученному соединению приписывают формулу надазотной кислоты — HNO_4. В растворе она частично образуется при взаимодействии 100%-ной H_2O_2 с обычной концентрированной HNO_3 по обратимой реакции: $H_2O_2 + HNO_3 \rightleftarrows H_2O + HNO_4$. Применение 70%-ной и еще более крепкой HNO_3 вызывает разложение (сопровождающееся взрывом), а при концентрациях HNO_3 ниже 20% происходит полный гидролиз $HOONO_2$.

74) При испарении смеси N_2O_4 с избытком жидкого озона получается очень неустойчивое белое вещество, отвечающее по составу простейшей формуле NO_3. Так как взаимодействие этой перекиси азота с водой медленно идет по схеме $2NO_3 + H_2O = HNO_3 + HNO_2 + O_2$, ей соответствует, вероятно, формула $O_2N—O—O—NO_2$. Следует отметить, что имеющиеся данные по перекисным производным азота довольно противоречивы.

§ 4. Круговорот азота. Азот исключительно важен для жизни, так как основа живых организмов — белки — содержат его около 17%. В природе этот элемент непрерывно проходит определенный цикл превращений.

При рассмотрении отдельных путей этих превращений удобно пользоваться приводимой схемой (рис. IX-31), на которой стрелками показаны основные направления перехода. Нумерация стрелок отвечает даваемым в дальнейшем изложении цифровым ссылкам на схему.

Основной первичной формой существования азота на земной поверхности был, по-видимому, аммиак, выделившийся из горячих земных недр. Впоследствии он дал начало свободному азоту атмосферы, частично за счет разложения на элементы под

действием ультрафиолетового излучения Солнца, частично за счет окисления. Следы аммиака (примерно 0,000002 объемн. %) постоянно содержатся и в современной нам атмосфере.

Частые и мощные электрические разряды в теплой и очень влажной атмосфере отдаленных геологических эпох обусловливали частичное связывание атмосферного азота в NO. Окись азота превращалась затем в NO_2 и азотную кислоту, которая вместе с дождем выпадала на Землю и нейтрализовалась солями более слабых кислот (например, углекислыми). Таким образом, первичным образованием кислородных соединений азота Земля, по-видимому, обязана грозам (1).

С развитием органической жизни как аммиак (4), так и соли азотной кислоты (2) стали служить материалом для выработки растениями белковых веществ. Растения частично поедаются травоядными животными, а последние служат пищей плотоядным. Экскременты тех и других, трупы их, а также останки самих растений возвращают почве взятый из нее связанный азот. Под воздействием особых видов бактерий эти останки «гниют», т. е. претерпевают ряд сложных биохимических изменений, причем в конечном счете их азот переходит в аммиак и соли аммония (3).

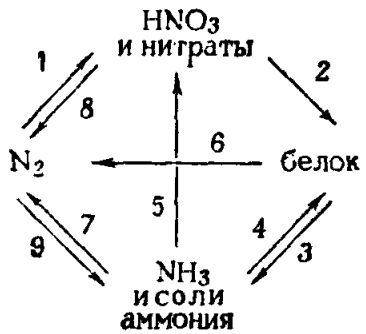


Рис. IX-31. Схема кругооборота азота.

Конечные продукты гниения частично вновь усваиваются растениями (4), частично подвергаются в почве дальнейшему превращению в соли азотной кислоты. Обусловливающий этот переход (5) природный процесс носит общее название «нитрификации» и протекает под воздействием двух видов микроорганизмов: нитрозобактерий и нитробактерий.

И для тех, и для других окисление аммиака и солей аммония за счет кислорода воздуха служит источником необходимой им для жизни энергии. При этом между обоими видами бактерий существует строгое «разделение труда». Первые вызывают окисление аммиака только до азотистой кислоты по схеме

$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O + 171 \text{ ккал}$$

вторые — окисление азотистой кислоты до азотной:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3 + 42 \text{ ккал}$$

Образующаяся азотная кислота переводит углекислые соли почвы в нитраты, которые затем вновь усваиваются растениями, и т. д. Таким образом, основной цикл превращений связанного азота замыкается.

В этом основном цикле имеются, однако, серьезные источники потерь связанного азота. Действительно, некоторая его часть всегда выделяется в свободном состоянии и при гниении (6), и при нитрификации (7). Подобным же образом связанный в виде органических соединений азот переходит в свободный при лесных и степных пожарах (6).

Другой источник потерь связан с жизнедеятельностью «денитрифицирующих» бактерий, получающих необходимую им для жизни энергию за счет окисления органических веществ кислородом по суммарной схеме (C — углерод органических веществ)

$$5C + 4KNO_3 = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2 + 359 \text{ ккал}$$

Деятельность этих бактерий ведет, таким образом, к непосредственному переводу нитратов в свободный азот (8), который выходит из круговорота.

Наряду с источниками потерь в природе имеются и источники пополнения. В этом направлении и теперь продолжают действовать атмосферные электрические разряды (1). Установлено, что на земном шаре ежесекундно разряжается около 2000 молний. Приблизительно подсчитано, что таким путем в почву ежегодно вносится до 15 *кг* связанного азота на гектар.

Другим источником пополнения является жизнедеятельность «азотобактерий», способных в присутствии органических веществ переводить свободный азот в аммиак (9). Вызываемый ими процесс протекает, по-видимому, по суммарной схеме (С — углерод органических веществ)

$$2N_2 + 6H_2O + 3C + 84\ ккал = 3CO_2 + 4NH_3$$

При благоприятных условиях азотобактерии способны за год накопить в почве до 50 *кг* связанного азота на гектар.

Еще гораздо бо́льшие количества свободного азота могут связать «клубеньковые» бактерии, колонии которых образуют характерные наросты на корнях растений семейства бобовых: клевера, люцерны, люпина, гороха, фасоли и др. Питаясь соками растения, они одновременно переводят свободный азот атмосферы в азотные соединения, которые усваиваются растением-хозяином. Это позволяет растениям семейства бобовых успешно развиваться на почвах, бедных соединениями связанного азота. Наиболее благоприятны для развития клубеньковых бактерий почвы с pH $= 6 \div 7$.

Культивирование бобовых растений является мощным средством общего поднятия урожайности, так как накапливаемый их корнями азот сохраняется в почве. Так, клевер или люпин дает примерно 150 *кг* связанного азота на 1 *га*. «Каждый куст люпина (или другого бобового) есть в сущности миниатюрный завод по утилизации атмосферного азота, работающий даром за счет солнечной энергии» (Д. Н. Прянишников). С химической стороны процесс фиксации азота клубеньковыми бактериями еще недостаточно выяснен, но ведет, по-видимому, к образованию аммиака (9).

Как видно из изложенного выше, громадную роль в круговороте азота играет жизнедеятельность бактериального мира (каждый грамм почвы содержит миллиарды микроорганизмов). Это обстоятельство почти исключает возможность количественного подсчета круговорота. Все же можно думать, что в условиях свободного протекания природных процессов поддерживается некоторое равновесие и общее количество соединений связанного азота меняется во времени лишь незначительно.

Существенные осложнения вносит в круговорот азота сознательная деятельность человека. На протяжении длительных эпох она сводилась исключительно к переводу азотных соединений в свободный азот атмосферы, т. е. к выводу его из круговорота.

Главнейшую роль при этом играл огонь. При горении топлива все содержащиеся в нем азотные соединения разлагаются с выделением свободного азота (6). Помимо поддержания огня у своего очага, человек с целью расчистки места для посевов часто выжигал целые леса и степи. Впоследствии к этому присоединилось колоссальное потребление топлива для промышленных целей. В общем за время своего существования человечество сжиганием топлива вывело из круговорота громадные количества связанного азота.

Уже в новейшую эпоху заметное значение приобрел другой источник его потерь — применение взрывчатых веществ. Последние во многих случаях (горные разработки и т. д.) значительно облегчают механическую работу человека и поэтому используются в большом масштабе. Между тем взрывчатые вещества обычно содержат кислородные соединения азота, причем последний при взрыве выделяется в свободном состоянии (8) и выходит из круговорота.

Обратное направление сознательной деятельности человека — введение в круговорот свободного азота атмосферы — могло идти двумя путями: использованием жизнедеятельности бактерий и искусственным связыванием азота атмосферы. Первый из них — введение в севооборот бобовых растений — был известен еще древним грекам, римлянам и китайцам. Важную роль играет он и в правильно поставленном сельском хозяйстве настоящего времени.

Второй путь — искусственное связывание азота атмосферы — получил свое развитие только в текущем столетии. Сюда относятся методы «сжигания воздуха» (1), синтеза аммиака (9) и цианамидный (9). Хотя все они могут рассматриваться как большие достижения химической техники, однако сопоставление с работой бактерий наглядно вскрывает грубость и несовершенство этих методов. Действительно,

относительные затраты энергии для получения одинакового количества связанного азота по каждому из них составляют:

«сжигание воздуха»	цианамид	синтез аммиака
9	2	1

Синтез аммиака является, следовательно, самым совершенным из всех трех методов. Но, как известно, он идет лишь при высоких температурах (что резко сказывается на уменьшении выхода NH_3) и больших давлениях. Между тем бактерии проводят тот же синтез при обычных условиях. Из этого следует, что в методе синтеза аммиака скрыты большие возможности его дальнейшего совершенствования.

Общие результаты рассмотрения круговорота азота сопоставлены в приводимой ниже таблице. Отдельные направления процессов занумерованы при этом в соответствии с приведенной выше схемой. Процессы подразделены на свободно протекающие в природе и обусловленные сознательной деятельностью человека. В последней графе особо отмечены процессы, вводящие азот в круговорот (знак +) и выводящие его из последнего (—). Как видно из таблицы, человек пока еще не научился искусственно

Направление	Свободно протекающие природные процессы	Сознательная деятельность человека	Отношение к круговороту
1	электрические разряды в атмосфере	«сжигание воздуха»	+
2, 4	рост растений		
3	гниение растительных и животных остатков	сухая перегонка каменного угля и т. д.	
5	нитрификация	каталитическое окисление аммиака	
6	потери при гниении, пожары	сжигание топлива	—
7	потери при нитрификации	потери при окислении аммиака	—
8	денитрификация	использование взрывчатых веществ	—
9	работа азотобактерий и клубеньковых бактерий	синтез аммиака, цианамидный метод	+

осуществлять только те направления в круговороте азота, которые связаны с синтезом сложных белковых веществ (хотя на пути к этому выполнены уже многие подготовительные работы).

До сих пор рассматривался о б щ и й баланс азота в природе. Между тем практически более важен баланс азотных соединений на тех отдельных участках земной поверхности, которые используются в качестве полей для посевов. С этой точки зрения громадное значение имеют те направления человеческой деятельности, которые, не изменяя общего баланса, ведут к п е р е м е щ е н и ю связанного азота (а также двух других важнейших для жизни растений элементов — фосфора и калия).

Приводимые ниже в качестве примера культурные растения извлекают из почвы следующие средние количества связанного азота (в *кг* на тонну):

Озимая рожь		Яровая пшеница		Картофель		Сахарная свекла	
зерно	солома	зерно	солома	клубни	ботва	корни	ботва
14	4,5	20,5	6	3	3	2	3

Лишь малая часть урожая сельскохозяйственных культур в той или иной форме потребляется на местах их произрастания. Большая часть используется для питания населения и для промышленной переработки. При этом азот и другие извлекаемые растениями элементы уже не попадают обратно на поля. В результате почва постепенно истощается и урожаи начинают из года в год падать. Для предотвращения этого необходим завоз на поля достаточного количества нужных растениям элементов (главным образом N, P и K) в форме минеральных удобрений.

§ 5. Фосфор. Элемент этот относится к весьма распространенным — на его долю приходится около 0,04% от общего числа атомов земной коры. Он входит в состав некоторых белковых веществ (в частности, нервной и мозговой тканей), а также костей и зубов. Скопления фосфора встречаются главным образом в виде минерала апатита [$Ca_5X(PO_4)_3$, где X=F, реже Cl или OH] и залежей фосфоритов, состоящих из фосфорнокислого кальция с различными примесями.[1–3]

Свободный фосфор получают из природного фосфорнокислого кальция накаливанием его с песком (SiO_2) и углем в электрической печи. Процесс протекает по суммарной схеме:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C + 337\ ккал = \\ = 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$$

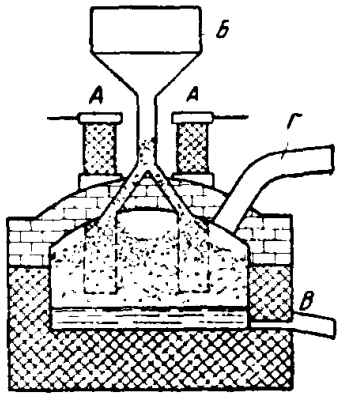


Рис. IX-32. Схема электропечи для получения фосфора.

Схема электропечи для получения фосфора показана на рис. IX-32 (*А* — массивные угольные электроды, *Б* — загрузка смеси фосфора с песком и углем, *В* — вывод жидкого шлака, *Г* — выход паров фосфора). Пары фосфора отводят в орошаемые водой конденсаторы и затем собирают в приемнике с водой, под слоем которой расплавленный фосфор и накапливается.[4]

В парах фосфор четырехатомен, причем молекула P_4 имеет структуру правильного тетраэдра (рис. IX-33). Для твердого фосфора известно несколько аллотропических модификаций, из которых практически приходится встречаться с двумя: белой и красной.

При охлаждении паров фосфора получается белая форма. Она образована молекулами P_4, характеризуется плотностью 1,8 *г/см*^{3}, температурой плавления 44 °С и температурой кипения 257 °С. В воде белый фосфор практически нерастворим, но хорошо растворяется в сероуглероде (CS_2). Хранят его под водой и по возможности в темноте.

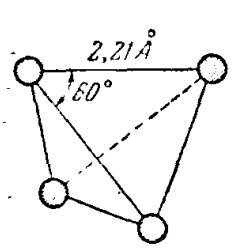


Рис. IX-33. Строение молекулы P_4.

При хранении белый фосфор постепенно (очень медленно) переходит в более устойчивую красную форму. Переход сопровождается выделением тепла (теплота перехода):

$$P_{белый} = P_{красный} + 4\ ккал$$

Процесс ускоряется при нагревании, под действием света и в присутствии следов иода.

Практически красный фосфор получают длительным нагреванием белого до 280—340 °С (в замкнутом объеме). Он представляет собой порошок с плотностью 2,3 *г/см*^{3}, нерастворимый в сероуглероде и при нагревании возгоняющийся (т. возг. 429 °С). Пары его, сгущаясь, дают белый фосфор. Последний, в противоположность красному, очень ядовит.[5–9]

Наибольшие количества свободного (красного) фосфора потребляются спичечным производством. Соединения фосфора используются главным образом в виде минеральных удобрений.[10]

Химическая активность фосфора значительно выше, чем у азота. Так, он легко соединяется с кислородом, галоидами, серой и многими металлами. В последнем случае образуются аналогичные нитридам *фосфиды* (Mg_3P_2, Ca_3P_2 и др.).

Белый фосфор значительно более реакционноспособен, чем красный. Например, он медленно окисляется на воздухе даже при низких температурах и воспламеняется уже около 50 °С, тогда как красный фосфор на воздухе почти не окисляется, а воспламеняется лишь при более высокой температуре. Точно так же и другие реакции протекают с белым фосфором энергичнее, чем с красным. Подобное различие реакционной способности аллотропических модификаций является общим случаем: из двух форм одного и того же вещества менее устойчивая обычно более активна. [11]

С водородом фосфор практически не соединяется. Однако разложением некоторых фосфидов водой по реакции, например

$$Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

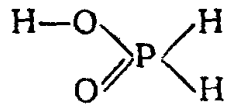
может быть получен аналогичный аммиаку *фосфористый водород* («фосфин») — PH_3. Последний представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом («гнилой рыбы»). Фосфин является очень сильным восстановителем и весьма ядовит. В противоположность аммиаку реакции присоединения для фосфина мало характерны; соли *фосфония* (PH_4^+) известны лишь для немногих сильных кислот и весьма нестойки, а с водой фосфин химически не взаимодействует (хотя довольно хорошо растворим в ней). [12–19]

Одним из применяемых для получения PH_3 методов является нагревание белого фосфора с крепким водным раствором щелочи. Реакция идет, например, по уравнению.

$$8P + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = 2PH_3\uparrow + 3Ba(H_2PO_2)_2$$

Вторым продуктом этой реакции является бариевая соль фосфорноватистой кислоты.

Действием на эту соль серной кислотой может быть получена свободная *фосфорноватистая кислота* (H_3PO_2). Несмотря на наличие в ее молекуле трех атомов водорода, она только одноосновна (и является довольно сильной), что согласуется со структурной формулой



Соли фосфорноватистой кислоты (гипофосфиты), как правило, хорошо растворимы в воде. [20, 21]

Взаимодействие фосфора с кислородом в зависимости от условий ведет к образованию различных продуктов. При сгорании фосфора в избытке кислорода (или воздуха) получается его высший окисел — *фосфорный ангидрид* (P_2O_5). Напротив, горение при недостатке воздуха или медленное окисление дает главным образом *фосфористый ангидрид* (P_2O_3). [22–24]

Последний представляет собой белую, похожую на воск кристаллическую массу. При нагревании на воздухе он переходит в P_2O_5 (а постепенно окисляется уже в обычных условиях). Взаимодействуя с холодной водой, P_2O_3 медленно образует фосфористую кислоту:

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3$$

Подобно белому фосфору, фосфористый ангидрид очень ядовит. [25]

Свободная *фосфористая кислота* (H_3PO_3) представляет собой бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе и легкорастворимые в воде. Она является сильным (но в большинстве случаев медленно

действующим) восстановителем. Несмотря на наличие в молекуле трех водородов, H_3PO_3 функционирует только как двухосновная кислота средней силы. Соли ее (фосфористокислые, или фосфиты), как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде. Из производных чаще встречающихся металлов хорошо растворимы лишь соли Na, K и Ca.

Строение фосфористой кислоты может быть выражено следующими структурными формулами:

Самой кислоте отвечает вторая формула, а ее органические производные известны для обеих структур.[26–30]

Наиболее характерный для фосфора окисел — фосфорный ангидрид (P_2O_5) представляет собой белый порошок. Он чрезвычайно энергично притягивает влагу и поэтому часто применяется в качестве осушителя газов. Вместе с тем P_2O_5 во многих случаях отнимает от различных веществ также химически связанную воду, чем пользуются при получении некоторых соединений.[31–35]

Взаимодействие P_2O_5 с водой в зависимости от числа присоединенных молекул H_2O приводит к образованию следующих основных гидратных форм:

$$P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3 \quad (\textit{мета}\text{фосфорная кислота})$$

$$P_2O_5 + 2H_2O = H_4P_2O_7 \quad (\textit{пиро}\text{фосфорная кислота})$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4 \quad (\textit{орто}\text{фосфорная кислота})$$

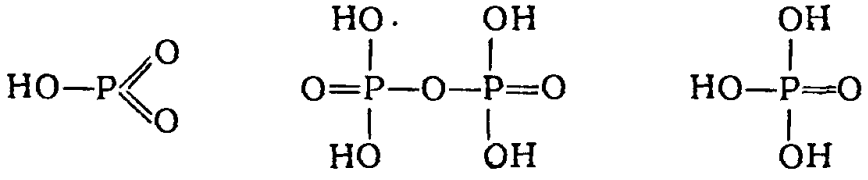
Как видно из приведенного сопоставления, наиболее богата водой орто-кислота, которую обычно называют просто *фосфорной*. При ее нагревании происходит отщепление воды, причем последовательно образуются пиро- и мета-формы:

$$2H_3PO_4 + 17\ ккал = H_2O\uparrow + H_4P_2O_7$$

и

$$H_4P_2O_7 + 24\ ккал = H_2O\uparrow + 2HPO_3$$

При действии воды обе кислоты переходят в орто-форму. Однако переходы эти на холоду протекают крайне медленно. Поэтому каждая кислота реагирует в свежеприготовленном растворе как индивидуальное вещество. Их структурные формулы приводятся ниже:



Наибольшее практическое значение из кислот пятивалентного фосфора имеет ортогидрат (H_3PO_4). Получать его удобно окислением фосфора азотной кислотой:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO$$

В производственном масштабе H_3PO_4 получают исходя из P_2O_5, образующегося при сжигании фосфора (или его паров) на воздухе.

Фосфорная кислота представляет собой бесцветные, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Продается она обычно в виде 85%-ного

водного раствора, приблизительно отвечающего составу $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ и имеющего консистенцию густого сиропа. В отличие от многих других производных фосфора, H_3PO_4 неядовита. Окислительные свойства для нее вовсе не характерны.

Будучи трехосновной кислотой средней силы, H_3PO_4 способна образовывать три ряда солей, например:

кислые соли	NaH_2PO_4	*первичный* фосфорнокислый натрий
	Na_2HPO_4	*вторичный* фосфорнокислый натрий
средняя соль	Na_3PO_4	*третичный* фосфорнокислый натрий

Все первичные фосфаты хорошо растворимы в воде, а из вторичных и третичных растворимы лишь очень немногие, в частности соли Na (рис. IX-34). Как правило, фосфаты бесцветны.[36–52]

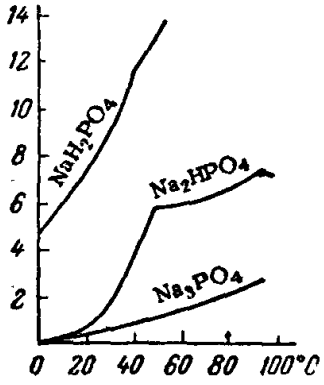


Рис. IX-34. Растворимость фосфатов натрия (*моль/л* H_2O).

Производные фосфорной кислоты находят многообразное использование в различных отраслях промышленности. Однако особенно велико их значение для сельского хозяйства. В частности, это относится к кислому фосфату кальция состава $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, который является основой важнейшего фосфорсодержащего минерального удобрения — суперфосфата.[53]

Галоидные соединения фосфора образуются путем взаимодействия элементов, протекающего, как правило, весьма энергично. Галогениды типов $PГ_3$ и $PГ_5$ (кроме PI_5) известны для всех галоидов, однако практическое значение из них имеют почти исключительно производные хлора.

Треххлористый фосфор (PCl_3) образуется при действии сухого хлора на взятый в избытке фосфор. Последний при этом воспламеняется и сгорает бледно-желтым пламенем по реакции

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3 + 159\ ккал$$

Треххлористый фосфор представляет собой бесцветную жидкость, которая во влажном воздухе сильно дымит, а с водой энергично взаимодействует по уравнению

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

Таким образом, PCl_3 является хлорангидридом фосфористой кислоты.

При действии на PCl_3 избытка хлора образуются бесцветные кристаллы пятихлористого фосфора:

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5 + 31\ ккал$$

Как видно из уравнения, реакция эта обратима. При обычных условиях равновесие ее смещено вправо, выше 300 °С — влево.

Будучи хлорангидридом фосфорной кислоты, PCl_5 нацело разлагается водой, образуя H_3PO_4 и HCl. Реакция проходит в две стадии (вторая медленнее первой):

$$PCl_5 + H_2O = POCl_3 + HCl \quad \text{и} \quad POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$$

Получающаяся по первой из них хлорокись фосфора ($POCl_3$) представляет собой бесцветную жидкость. Подобно обоим хлоридам фосфора, хлорокись применяется при органических синтезах. Пары всех трех соединений ядовиты.[54–58]

Дополнения

1) Фосфор открыт в 1669 г. Он является «чистым» элементом — состонт только нз атомов ^{31}P. По химин фосфора нмеется монографня. *

2) В основном состоянни атом фосфора имеет структуру внешнего электронного слоя $3s^23p^3$ н трехвалентен. Его последовательные энергнн нонизацнн составляют (*эв*): 10,48; 19,72; 30,16; 51,35; 65,01. Сродство атома фосфора к электрону оценнвается в 20 *ккал/г-атом*.

3) Миннеральной основой костей является гндроксоапатнт $[Ca_5(OH)(PO_4)_3]$, а зубов — более твердый фторапатнт $[Ca_5F(PO_4)_3]$. Общее содержанне фосфора в человеческом организме составляет около 1 вес. %.

Значнтельные колнчества соединенй фосфора (наряду с азотнымн) содержатся в экскрементах животных. Например, каждая тонна навоза содержит около 3 *кг* солей фосфорной кислоты (а с мочой человека нх выделяется ежедневно около 4 *г*). Еще больше фосфора содержат экскременты питающихся рыбой морскнх птнц. В результате жизнедеятельностн громадных нх стай на некоторых островах океана образуются залежи птичьнх экскрементов («гуано»), являющиеся объектом промышленного нсполь-зованнн в качестве прекрасного удобренн.

Прн действин дождей азотные соединения нз гуано вымываются, а бо́льшая часть производных фосфора остается на месте, постепенно образуя залежи фосфорнтов. Путем вымыванн азотных соединенй нз остатков от гннения фосфорнты могут образоваться н в местах массовой гибели различных жнвотных. Такое пронсхождение (нз экскрементов илн трупов жнвотных) для отдельных месторожденй фосфорнтов доказано. Другне месторождення образовывалнсь в результате жизнедеятельностн «фосфоробактерй», массовое развнтне которых нмело место в некоторых древнх морях. Наконец, существуют месторождення фосфорнтов, для которых вероятно чнсто мннеральное пронсхожденне.

Так как фосфорнты н апатнт являются исходными продуктами для получення фосфорных минеральных удобренй, достаточные запасы этнх миннералов чрезвычайно важны для развитня сельского хозяйства страны. В СССР известен ряд крупных месторождений фосфорнтов, а на Кольском полуострове имеются громадные месторожденя апатнта.

Апатнт представляет собой мннерал неорганнческого пронсхождення н находнт многообразное нспользованне. «Апатнты, которые мы думалн вначале употреблять только как средство удобреня нашей советской земли, являются одним нз важнейших видов технического сырья н находят себе прнмененне свыше чем в двадцати пронзводствах, прнчем каждый новый день открывает все новые возможности прнменення этого совершенно исключительного миннерала» (К н р о в).

4) Процесс получення элементарного фосфора протекает около 1500 °С н ндет через две основные стадни. Сначала по уравнению $Ca_3(PO_4)_2 + 8C = 8CO + Ca_3P_2$ образуетсн фосфид кальция, который реагнрует затем с $Ca_3(PO_4)_2$, давая CaO и фосфор: $3Ca_3(PO_4)_2 + 5Ca_3P_2 = 24CaO + 16P$. Ка показывает опыт, прнсутствие в нсходной смесн SiO_2, не будучн необходимым для протекания процесса, вместе с тем значительно его ускоряет [за счет поннженння температуры плавленнн $Ca_3(PO_4)_2$ н связывання CaO по реакцни: $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$].

Необходнмое для получення фосфора тепло может быть сообщено системе не только за счет электроэнергнн (около 15 тыс. *квт·ч* на тонну Р), но н за счет сжигания кокса. При гораздо реже прнменяемом втором варнанте процесс проводят в печах типа доменных. Ежегодная мнровая выработка фосфора превышает 500 тыс. *т* (без СССР).

5) В жидком нлн растворенном состоянин (как н в парах прн температуре нннже 1000 °С) фосфор четырехатомен. Энергня связи Р—Р в молекуле P_4 составляет 48 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 2{,}1$. Выше 1000 °С начинает становнться

* Ван Везер, Фосфор и его соединения. Пер. с англ., под ред. А. И. Шерешевского. М., Издатинлит, 1962, 687 с.

заметной диссоциации по схеме: $P_4 + 55$ *ккал* $= 2P_2$. Содержащаяся в молекулах :P≡P: тройная связь характеризуется длиной 1,90 А, энергией 117 *ккал/моль* и силовой константой $k = 5{,}5$. Дальнейший распад молекулы P_2 на атомы наступает лишь выше 2000 °С. Теплота атомизации фосфора (при 25 °С) равна 76 *ккал/моль*. Ниже —78 °С обычный белый фосфор превращается в другую, также бесцветную модификацию с плотностью 1,9 *г/см*³. При нагревании белой формы под давлением 500 *ат* образуется фиолетовый фосфор с плотностью 2,34 *г/см*³. По рентгенографическим данным, он имеет полимерную структуру, слагающуюся из связанных между собой группировок P_8 и P_9 со средними значениями $d(PP) = 2{,}22$ А и $\angle PPP = 101°$. Тройной точке на его диаграмме состояния соответствуют температура 590 °С и давление 43 *атм*. Обычный красный фосфор представляет собой, по-видимому, содержащее незначительные примеси мелкозернистое видоизменение фиолетового. Он известен в нескольких различных формах. При его возгонке в пар переходят молекулы P_2 (из которых затем образуются молекулы P_4). Теплота возгонки красного фосфора составляет 29 *ккал/моль* P_4.

6) Выдерживанием белого фосфора при 220 °С под давлением 12 тыс. *атм* (или под давлением 35 тыс. *атм* при 25 °С) может быть получен черный фосфор плотностью 2,7 *г/см*³. Теплота перехода в него белого фосфора составляет 9 *ккал/г-атом*. В присутствии ртути переход этот медленно осуществляется при 370 °С и без наложения высоких давлений (но полностью освободить конечный продукт от ртути не удается). Черный фосфор имеет показанную на рис. IX-35 слоистую структуру, при которой каждый атом образует две связи в слое ($d = 2{,}22$ А, $\angle = 97°$) и одну между слоями ($d = 2{,}24$ А, $\angle = 102°$). Он похож по внешнему виду на графит, обладает полупроводниковой проводимостью (с шириной запрещенной зоны 0,33 *в*), а по химическим свойствам подобен красному фосфору (но на воздухе вполне устойчив и воспламеняется лишь выше 400 °С). Под давлением 18 тыс. *ат* черный фосфор плавится около 1000 °С, а под давлением только своего пара выше 550 °С переходит в фиолетовый. Выше 111 тыс. *ат* возникает, по-видимому, металлическая фаза фосфора с простой кубической структурой и $d(PP) = 2{,}38$ А.

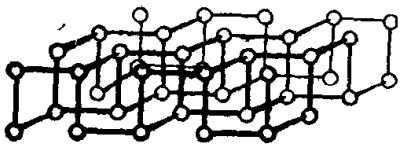


Рис. IX-35. Схема структуры черного фосфора.

7) Теплота плавления белого фосфора составляет 0,6 *ккал*, а теплота испарения 12 *ккал* (на моль P_4). Продается он обычно отлитым в палочки, которые легко режутся ножом. Эту операцию необходимо производить под водой (лучше всего при 20—25 °С), так как при разрезании на воздухе фосфор может воспламениться от трения. По той же причине высушивать кусочки белого фосфора следует, прикладывая к ним полоски фильтровальной бумаги и избегая трения или надавливания. Ни в коем случае нельзя брать кусочки белого фосфора пальцами (а только щипцами или пинцетом).

Растворимость белого фосфора в сероуглероде исключительно велика (порядка 10:1 при обычных условиях). При медленном упаривании такого раствора фосфор выделяется в виде прекрасно образованных бесцветных кристаллов. Белый фосфор растворим и в ряде других органических жидкостей (бензоле, эфире и т. д.), а также в жидких SO_2 и NH_3. Технический продукт может быть очищен перекристаллизацией или перегонкой в атмосфере азота. Расплавленный белый фосфор весьма склонен к переохлаждению (капли диаметром в 1 *мм* удавалось переохлаждать до —71 °С).

8) Средством первой помощи при отравлении фосфором служит 1%-ный раствор $CuSO_4$ (по чайной ложке через каждые 5 *мин* до появления рвоты). Горящий фосфор причиняет болезненные и трудно заживающие ожоги, которые могут вызвать также общее отравление организма. Средством первой помощи при ожоге фосфором служит мокрая повязка, пропитанная 5%-ным раствором $CuSO_4$.

Раствор $CuSO_4$ рекомендуется и для тушения горящего фосфора. Действие его основано на восстановлении меди до металла (по схеме $2P + 5CuSO_4 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 5Cu + 5H_2SO_4$), пленка которого обволакивает еще не окислившийся фосфор. По сути дела реакция эта аналогична вытеснению меди цинком (V § 8), т. е.

наглядно демонстрирует наличие у элементарного (белого) фосфора электродотной функции (III § 5 доп. 4).

9) Хотя красный фосфор окисляется несравненно труднее белого, однако его медленное взаимодействие с кислородом воздуха все же происходит (особенно — в присутствии следов Fe или Cu). Результатом этого является образование незначительных количеств очень гигроскопичных продуктов окисления и «отмокание» красного фосфора при его хранении в неплотно закупоренных банках. Отмокший красный фосфор перед употреблением следует перенести на фильтр, тщательно промыть водой и высушить в сушильном шкафу. От примеси белого фосфора красный может быть очищен длительным кипячением с 7%-ным раствором едкого натра и затем с водой.

10) Ввиду ядовитости белого фосфора употребление его для выработки *спичек* (воспламеняющихся при трении о любую твердую поверхность) запрещено. Изготовляемые на основе красного фосфора и воспламеняющиеся только при трении о специально подготовленную поверхность (намазку спичечной коробки) обычные спички вырабатываются по различным рецептам. Примером может служить приводимый ниже состав (в вес. %):

Головка		Намазка	
Бертолетова соль	46,5	Красный фосфор	30,8
Хромпик	1,5	Трехсернистая сурьма	41,8
Сера	4,2	Сурик или мумия	12,8
Цинковые белила	3,8	Мел	2,6
Сурик или мумия	15,3	Цинковые белила	1,5
Молотое стекло	17,2	Молотое стекло	3,8
Клей костяной	11,5	Клей костяной	6,7

При трении головки о намазку мельчайшие частички фосфора воспламеняются на воздухе и поджигают состав головки. Для уменьшения пожарной опасности осиновая древесина («соломка») спичек при их выработке примерно до половины пропитывается раствором фосфорнокислого аммония, вследствие чего они гаснут без последующего тления.

11) Как и в случае азота, наиболее характерным валентным состояниям фосфора отвечают значности —3, 0, +3 и +5. Схема окислительно-восстановительных потенциалов (*в*), соответствующих переходам между ними, дается ниже:

	−3		0		+3		+5
Кислая среда		+0,06		−0,50		−0,28	
Щелочная среда		−0,89		−1,73		−1,12	

По химии пятивалентного фосфора имеется обзорная статья *.

12) Реакция взаимодействия фосфора (белого) с водородом слабоэкзотермична: $2P + 3H_2 \rightleftarrows 2PH_3 + 3$ *ккал*. С заметной скоростью она протекает лишь выше 300 °С, когда выход фосфина не превышает долей процента. Применением высоких давлений он может быть несколько повышен, но все же при 350 °С и 200 *ат* составляет только 2%. Равновесие в этих условиях устанавливается лишь через 6 суток.

13) Молекула PH_3 полярна ($\mu = 0{,}58$) и имеет структуру треугольной пирамиды с атомом P в вершине [$d(HP) = 1{,}42$ Å, $\angle HPH = 93{,}5°$]. Ее потенциал ионизации равен 10,2 *в*, а для сродства к протону дается значение 184 *ккал/моль*. Средняя энергия связи PH оценивается в 77 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 3{,}2$. Барьер инверсии равен 32 *ккал/моль*, т. е. он несравненно выше, чем у аммиака (§ 1 доп. 18).

Фосфин (т. пл. —133, т. кип. —88 °С) довольно неустойчив, но при обычных температурах самопроизвольно не разлагается. На воздухе он воспламеняется около 150 °С. При отравлениях фосфином прежде всего страдает нервная система (одышка, слабость, конвульсии). В качестве средства первой помощи рекомендуется вдыхание кислорода. Предельно допустимой концентрацией PH_3 в воздухе производственных помещений считается 0,0001 *мг/л*.

* Виттиг Г., Успехи химии, 1968, № 7, 1288.

Растворимость фосфина в воде составляет около 1:4 по объему (в органнческих растворителях она значительно выше). Для него известен очень нестойкий кристаллогидрат $PH_3 \cdot H_2O$, по составу отвечающий гидроокиси фосфония (PH_4OH). Электролитическая диссоциация фосфина ничтожно мала и имеет амфотерный характер: для реакций по схемам $PH_3 + H_3O \cdot \rightleftarrows PH_4^+ + H_2O$ и $PH_3 + H_2O \rightleftarrows PH_2^- + H_3O \cdot$ были найдены значения констант равновесия соответственно $4 \cdot 10^{-29}$ и $2 \cdot 10^{-29}$.

14) Содержащие в своем составе тетраэдрические ионы PH_4^+ [$d(PH) = 1{,}42$ Å] соли фосфония представляют собой бесцветные кристаллнческие вещества. Перхлорат фосфония (PH_4ClO_4) весьма взрывчат, а галогениды при нагревании возгоняются, причем в парах они практнчески полностью диссоцинированы на PH_3 и соответствующий галоидоводород. Термическая их устойчивость несравненно меньше, чем у аналогичных солей аммония, как это видно из приводимого сопоставления температур, при которых давление возникающих в результате диссоциации паров достигает одной атмосферы:

NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I	PH_4Cl	PH_4Br	PH_4I
339	388	400	−28	35	62 °C

Подобно самому PH_3, галогениды фосфония являются очень сильными восстановителями. Водой они разлагаются на фосфин и соответствующую галоидоводородную кислоту. Особенно легко идет подобный распад в присутствии щелочи, чем пользуются для получения чистого PH_3. Другим методом получения чистого фосфина может служить нагревание белого фосфора с крепкнм спиртовым раствором KOH.

15) По своей донорной активности PH_3 не идет ни в какое сравнение с NH_3, который является типичным донором (§ 2 доп. 2). Замена водородов органическими радикалами (R) несколько ослабляет донорную функцию аммиака, но резко усиливает эту функцию фосфина. Поэтому замещенные фосфины PR_3 входят во внутреннюю сферу многих комплексных соединений.

16) Продукты частичного замещения водородов PH_3 на металл плохо изучены. В частности, $NaPH_2$ может быть получен взаимодействием PH_3 с раствором металлического натрия в жидком аммнаке и представляет собой белое твердое вещество с ионной структурой (раднус иона PH_2^- равен 2,12 Å). На воздухе $NaPH_2$ самовоспламеняется, при нагреванин в вакууме до 100 °C переходит в Na_2PH (по реакции $2NaPH_2 = PH_3\uparrow + Na_2PH$), а водой тотчас разлагается на PH_3 и NaOH. Интересна протекающая в водном растворе реакция по уравнению $PH_3 + 3HgCl_2 = P(HgCl)_3\downarrow + 3HCl$, которая может быть использована для количественного определения фосфина.

17) В качестве продуктов полного замещения водородов PH_3 на металлы можно рассматривать их фосфиды, хотя состав последних, как и у нитридов (§ 1 доп. 35), далеко не всегда отвечает валентным соотношениям. Например, для уже рассмотренных металлов описаны следующие типы составов: $Э_3P$ (Mn, Re, Cr, Mo), $Э_2P$ (Mn, Re, Cr, W), ЭР (Mn, Re, Cr, Mo, W), $ЭР_2$ (Re, Cr, Mo, W), $ЭР_3$ (Mn, Re). Подобно нитридам, многне фосфнды весьма устойчивы по отношению не только к воде, но и к кнслотам. По фосфидам имеется монографическая сводка *.

18) Наряду с PH_3 при разложении водой фосфидов всегда образуются небольшие количества дифосфина — P_2H_4. Последний представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. −99, т. кип. 63 °C). По строенню молекулы он подобен гидразину [$d(PP) = 2{,}22$, $d(PH) = 1{,}45$ Å, $\angle HPH = 91°$]. Связь P—P характернзуется энергией 74 (по другим данным, 61) *ккал/моль* и силовой константой $k = 1{,}9$. Для потенциала ионизацин фосфина дается значение 8,7 *в*. Имеющие оранжевую окраску солеобразные продукты замещения в нем водорода образуются, по-видимому, при взаимодействии белого фосфора со щелочными металлами в жидком аммнаке. С кислотами дифосфин («жидкий фосфористый водород») не реагирует, а на воздухе самовоспламеняется. Сообщалось также о получении трифосфина (P_3H_5), но свойства его не определялись.

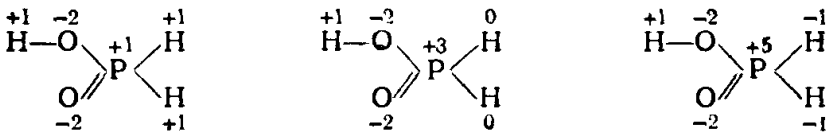
* Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л. Фосфиды. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 128 с.

19) При хранении P_2H_4 постепенно распадается на PH_3 и аморфное твердое вещество желтого цвета, которому приписывались формулы $P_{12}H_6$ или P_5H_2. Описан также оранжевый гидрид состава P_9H_2. Эти «твердые фосфористые водороды» представляют собой, по-видимому, не какие-либо определенные химические соединения, а растворы PH_3 в белом фосфоре.

Вместе с тем может быть получен (например, взаимодействием LiH с эфирным раствором PCl_3) желтый твердый полимер $(PH)_x$. Он нерастворим во всех обычных растворителях, устойчив по отношению к щелочам и кислотам, а при нагревании выше 400 °С (в вакууме) разлагается по схеме: $6PH = P_4 + 2PH_3$. Существует также указание на возможность получения смеси высших фосфинов — цепеобразных P_nH_{n+2} и циклических P_nH_n. По гидридам фосфора имеется обзорная статья *.

20) Гипофосфит бария легко очищается перекристаллизацией. После его обменного разложения с H_2SO_4 из сгущенного и охлажденного фильтрат (от $BaSO_4$) фосфорноватистая кислота выделяется в виде больших кристаллов, плавящихся при 27 °С (и при дальнейшем нагревании разлагающихся). Она может быть, по-видимому, получена также взаимодействием PH_3 с водной суспензией иода (по схеме $2I_2 + 2H_2O + PH_3 = 4HI + H_3PO_2$). В растворе H_3PO_2 проявляет тенденцию к распаду с выделением водорода и образованием H_3PO_3 и H_3PO_4, но распад этот без катализаторов (Pd и т. п.) становится практически заметным лишь при высоких температурах или в сильнощелочной среде. При нагревании возможна также дисмутация по схеме: $2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3$. Водородом в момент выделения фосфорноватистая кислота ($K = 9 \cdot 10^{-2}$) восстанавливается до PH_3. В сильнокислой среде (особенно при нагревании) она является очень энергичным восстановителем. Например, соли ртути восстанавливаются ею до металла: $HgCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + Hg + 2HCl$. Напротив, в разбавленных растворах на холоду H_3PO_2 не окисляется ни кислородом воздуха, ни свободным иодом. Приводившаяся в основном тексте ее структурная формула была непосредственно подтверждена результатами рентгеновского анализа кристаллов $NH_4H_2PO_2$. Вместе с тем для раствора кислоты вероятно наличие сильно смещенного влево равновесия по схеме: $H_2PO(OH) \rightleftarrows HP(OH)_2$.

21) Находимая обычным путем (VII § 5) значность фосфора в фосфорноватистой кислоте зависит от оценки состояния водорода связи P—H. Так, приписывая ему значности +1, 0 или —1, в силу электронейтральности молекулы получаем следующие схемы:



Какой именно из этих схем пользоваться при подборе коэффициентов — безразлично, так как окисление молекулы H_3PO_2 во всех трех случаях связано с потерей одного и того же числа электронов (например, при окислении до H_3PO_4 — четырех). Разница заключается лишь в том, что по первой схеме теряемые электроны мы приписываем только фосфору, по второй — фосфору и водородам связей P—H, а по третьей — только этим водородам.

Так как истинное распределение зарядов в молекулах неизвестно, практически можно пользоваться любой из приведенных схем. Следует отметить, что затронутый здесь вопрос имеет довольно общее значение.

22) Реакция медленного окисления фосфора кислородом воздуха интересна с различных сторон. Прежде всего, она сопровождается свечением, которое хорошо видно в темноте. Параллельно с окислением фосфора всегда происходит образование озона. Обусловлено это, по-видимому, промежуточным возникновением радикала фосфорила (PO) по схеме $P + O_2 = PO + O$ и последующей побочной реакцией $O + O_2 = O_3$. Наконец, с окислением фосфора связана ионизация окружающего воздуха, что резко сказывается на его электропроводности. Этот эффект наблюдается и

* Осадченко И. М., Томилов А. П., Успехи химии, 1969, № 6, 1085.

при некоторых других химических процессах, например при окислении на воздухе натрия или калия.

23) Выделение света при протекающих без заметного разогревания химических реакциях называется *хемилюминесценцией*. Она наблюдается не только при медленном окислении фосфора, но и при некоторых других химических и биохимических процессах, которыми обусловлено, в частности, свечение светляков, гнилушек и т. д. Зеленая хемилюминесценция фосфора во влажных средах связана, по-видимому, с промежуточным образованием при окислении молекулы HPO [d(HP) = = 1,43, d(PO) = 1,51 Å, ∠HPO = 105°].

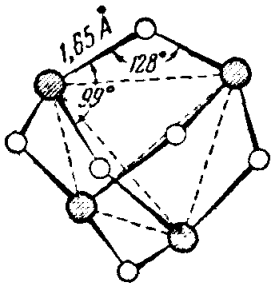


Рис. IX-36. Пространственная структура молекулы P_4O_6.

24) Реакция окисления фосфора протекает только в известном интервале концентраций кислорода. При его парциальных давлениях ниже некоторого минимального (порядка 0,05 *мм рт. ст.*), а также выше некоторого максимального предела окисление практически не происходит. Сам интервал благоприятных для реакции концентраций зависит от температуры (и некоторых других факторов). Так, при обычных условиях скорость окисления фосфора чистым кислородом возрастает с увеличением его давления вплоть до 300 *мм рт. ст.*, а затем начинает уменьшаться и при давлении 700 *мм рт. ст.* и выше становится близкой к нулю. Таким образом, в чистом кислороде фосфор при обычных условиях практически не окисляется. Само наличие нижней и верхней границ давления связано с цепным характером реакции окисления. Подобные случаи изучены также для мышьяка и серы.

25) Фосфористый ангидрид (т. пл. 24, т. кип. 175 °C) можно отделить от менее летучего P_2O_5 отгонкой. В органических растворителях P_2O_3 хорошо растворим.

Определения молекулярного веса дифосфортриоксида и в газообразном состоянии, и в растворах согласно приводят к удвоенной формуле, которой отвечает приводимая на рис. IX-36 пространственная структура. Теплота образования P_4O_6 из элементов равна 392 *ккал/моль*, а энергия связи P—O оценивается в 86 *ккал/моль*. При взаимодействии P_4O_6 с холодной водой образуется только H_3PO_3, а с горячей водой и газообразным HCl реакции протекают в основном по уравнениям: $P_4O_6 + 6H_2O = PH_3 + 3H_3PO_4$ и $P_4O_6 + 6HCl = 2H_3PO_3 + 2PCl_3$. Очень энергично реагирует фосфористый ангидрид также с хлором, бромом и серой (выше 150 °C).

26) Фосфористую кислоту (т. пл. 74 °C, $K_1 = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) удобно получать гидролизом треххлористого фосфора и последующим упариванием жидкости до начала кристаллизации. Установленное рентгеновским анализом кристалла строение молекулы H_3PO_3 показано на рис. IX-37 (пунктирами отмечены водородные связи с соседними молекулами). Для иона HPO_2H^- даются следующие значения силовых констант: κ(P—OH) = 5,8, κ(P=O) = 7,8, κ(PH) = 3,3.

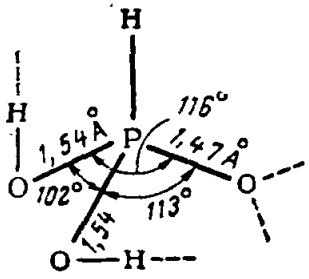


Рис. IX-37. Строение молекулы H_3PO_3.

В растворе равновесие по схеме $HPO(OH)_2 \rightleftarrows P(OH)_3$ смещено влево, по-видимому, еще гораздо значительнее, чем у фосфорноватистой кислоты (доп. 20). Вместе с тем было показано, что фосфористая кислота способна присоединять протон, причем для константы равновесия такой ее функции дается значение $[H_3PO_3][H^+]/[H_4PO_3^+] = 10^5$.

Водородом в момент выделения H_3PO_3 восстанавливается до PH_3, а при нагревании безводной кислоты или ее концентрированных растворов происходит диспропорционирование по схеме: $4H_3PO_3 = PH_3 + 3H_3PO_4$. Кислородом воздуха растворы фосфористой кислоты при обычных условиях заметно окисляются только в присутствии следов иода, а чистая (не содержащая окислов азота) азотная кислота не окисляет ее даже при кипячении. Взаимодействие фосфористой кислоты с хлорной ртутью медленно идет по уравнению: $H_3PO_3 + 2HgCl_2 + H_2O = H_3PO_4 + Hg_2Cl_2 + 2HCl$.

Для фосфористой кислоты известны не только средние, но и кислые соли. Примерами тех и других могут служить $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ и $NaH_2PO_3 \cdot 2^1/_2H_2O$. Получены

также некоторые комплексные производные H_3PO_3, например зеленая кислота $H_3[Cr(HPO_3)_3]\cdot 10H_2O$ и некоторые ее соли. При накаливании фосфитов происходит распад их на соответствующие фосфаты и производные низших степеней окисления фосфора, вплоть до PH_3.

27) Нагреванием NaH_2PO_3 при 150 °С в вакууме до прекращения выделения воды может быть получен $Na_2H_2P_2O_5$, представляющий собой соль *пирофосфористой* кислоты ($H_4P_2O_5$). Свободная кислота (т. пл. 36 °С) была получена по схеме: $5H_3PO_3 + PCl_3 = 3HCl + 3H_4P_2O_5$. Она двухосновна и малоустойчива, имеет симметричное строение, выражаемое формулой HO(H)(O)POP(O)(H)OH. Растворы пирофосфита натрия в обычных условиях устойчивы, но при кипячении (или в кислой среде) происходит присоединение воды с образованием ортофосфита. Получены также соли, отвечающие *метафосфористой* кислоте (HPO_2). В свободном состоянии она частично образуется при сгорании фосфина.

28) При окислении влажного фосфора кислородом наряду с P_2O_3 и P_2O_5 всегда образуется также *фосфорноватая* кислота — $H_4P_2O_6$ (необходимость удвоения простейшей формулы доказана определением молекулярного веса и результатами изучения магнитных свойств), структура которой отвечает формуле $(HO)_2OP—PO(OH)_2$ с непосредственной связью между обоими атомами фосфора. От других кислот этого элемента фосфорноватую отделяют при помощи ее труднорастворимой (2:100) соли $Na_2H_2P_2O_6\cdot 6H_2O$. Последнюю удобно получать обработкой красного фосфора смесью H_2O_2 и крепкого раствора NaOH. Ион $H_2P_2O_6^{2-}$ характеризуется параметрами $d(PP) = 2{,}17$, $d(P—OH) = 1{,}57$, $d(P=O) = 1{,}50$ Å.

Свободную кислоту выделяют обычно обменным разложением ее почти нерастворимой бариевой соли с разбавленной H_2SO_4. После упаривания раствора фосфорноватая кислота кристаллизуется в виде больших бесцветных пластинок состава $H_4P_2O_6\cdot 2H_2O$, плавящихся при 62 °С. На воздухе эти кристаллы легко расплываются, тогда как собственную кристаллизационную воду они теряют лишь при длительном хранении в вакууме над P_2O_5. Безводная $H_4P_2O_6$ плавится при 73 °С (с разл.). Как кислота она характеризуется средней силой ($K_1 > 10^{-2}$, $K_2 = 2\cdot 10^{-3}$, $K_3 = 5\cdot 10^{-8}$, $K_4 = 9\cdot 10^{-11}$). При хранении фосфорноватая кислота постепенно разлагается. В растворах на холоду она довольно устойчива, а нагревание сопровождается ее распадом по схеме: $H_4P_2O_6 + H_2O = H_3PO_3 + H_3PO_4$, причем процесс протекает тем быстрее, чем выше концентрация водородных ионов. Ангидрид фосфорноватой кислоты неизвестен. Окисел фосфора состава P_4O_6 (доп. 35) в качестве такового рассматривать нельзя, так как ни перехода от него к фосфорноватой кислоте, ни обратного перехода осуществить не удается.

Фосфорноватая кислота окисляется до фосфорной лишь при действии самых сильных окислителей ($KMnO_4$ и т. п.). С другой стороны, сама она окислителем не является. Все четыре водорода фосфорноватой кислоты могут быть замещены на металл, причем образующиеся соли (гипофосфаты), как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде. Хорошо растворяются лишь производные наиболее активных одновалентных металлов. Растворы их вполне устойчивы. Как у самой $H_4P_2O_6$, так и у ее солей сильно выражена склонность к реакциям присоединения.

29) Непосредственная связь между атомами P имеется не только в $H_4P_2O_6$, но и в молекулах некоторых других кислот фосфора. Сюда относятся $H_4P_2O_4$, $H_5P_3O_9$ и изомерная пирофосфористой трехосновная $H_4P_2O_5$ (по одной связи P—P), $H_5P_3O_8$ и $H_6P_4O_{11}$ (по две связи), циклические $H_4P_4O_{10}$ (две связи) и $H_6P_6O_{12}$ (шесть связей). Кислоты эти известны главным образом в виде своих солей.

Несколько лучше других изучена $H_4P_2O_4$, строение которой отвечает, по-видимому, формуле HO(H)OP—PO(H)OH. Кислота эта была выделена в виде ее малорастворимой барневой соли ($BaH_2P_2O_4$) из продуктов гидролиза P_2I_4. В растворах она легко окисляется.

30) В результате реакции по схеме $PCl_3 + 2H_2O + H_3PO_4 = 3HCl + H_4P_2O_6$ образуется *фосфористофосфорная* кислота, имеющая тот же общий состав, что и фосфорноватая. Как следует из ее структурной формулы HO(H)(O)P—O—P(O)(OH)$_2$,

кислота эта трехосновна. Она является главным продуктом разложения фосфорноватой кислоты при ее хранении, а в растворе быстро гидролизуется. Фосфитофосфат натрия ($Na_3HP_2O_6$) может быть получен совместным нагреванием NaH_2PO_3 с Na_2HPO_4 при 180 °С.

31) Теплота образования P_2O_5 из элементов составляет 357 *ккал/моль*. Определение молекулярного веса фосфорного ангидрида в парах указывает на удвоенную формулу — P_4O_{10}, которой отвечает приводимая на рис. IX-38 пространственная структура.

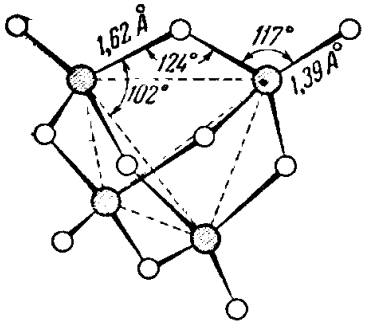


Рис. IX-38. Пространственная структура молекулы P_4O_{10}.

32) Твердый фосфорный ангидрид — $(P_2O_5)_n$ — известен в трех кристаллических модификациях. Первая (I), по виду похожая на снег, слагается из отдельных молекул P_4O_{10}, связанных друг с другом лишь межмолекулярными силами. Она имеет плотность 2,3 *г/см*^{3} и довольно легко возгоняется (т. возг. 359 °С). Тройной точке на ее диаграмме состояния соответствуют 420 °С и 5 *атм*. Энергии связей P—O и P=O оцениваются соответственно в 86 и 138 *ккал/моль* (по другим данным, в 88 и 127 *ккал/моль*).

При нагревании этой формы до 400 °С (в запаянной трубке) получается полимерная форма P_2O_5 (II), образованная бесконечными слоями тетраэдров PO_4 с общими (тремя из четырех) атомами кислорода (рис. IX-39). Она характеризуется плотностью 2,7 *г/см*^{3} и малой летучестью (тройная точка лежит при 562 °С и 437 *мм рт. ст.*).

Длительное выдерживание формы II в запаянной трубке при 450 °С сопровождается ее переходом в другую полимерную форму (III), схема строения которой показана на рис. IX-40. Эта наиболее устойчивая модификация фосфорного ангидрида характеризуется плотностью 2,9 *г/см*^{3} (тройная точка лежит при 580 °С и 555 *мм рт. ст.*). Она энергетически выгоднее молекулярной формы (I) на 7 *ккал/моль* P_2O_5.

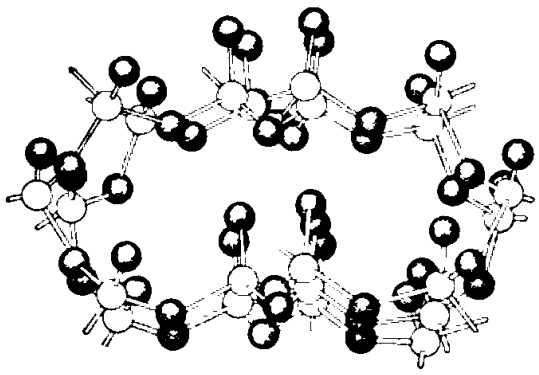


Рис. IX-39. Схема структуры второй формы P_2O_5.

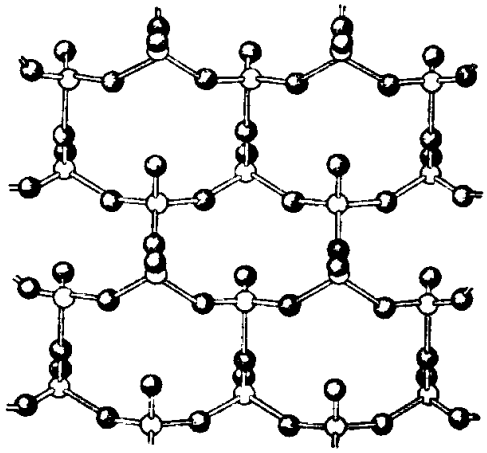


Рис. IX-40. Схема структуры третьей формы P_2O_5.

Продажный фосфорный ангидрид обычно представляет собой смесь форм I и II, более или менее загрязненную примесями воды и продуктов неполного сгорания фосфора. Очистка P_2O_5 осуществляется его возгонкой в быстром токе сухого кислорода (причем получается форма I). Чистый фосфорный ангидрид совершенно не имеет запаха.

33) Из изложенного выше следует, что простейшая формула фосфорного ангидрида — P_2O_5 — сама по себе не отвечает строению ни одной из форм этого вещества. Однако именно поэтому такая «формальная молекула» наилучшим образом отражает о б щ е е всем формам. Вводя в уравнение реакции формулу P_2O_5, мы тем самым указываем, что реагировать будет л ю б а я форма фосфорного ангидрида. Напротив, формула P_4O_{10} подразумевала бы только одну определенную его форму.

34) Ниже сопоставлены остаточные давления водяного пара (в *мм рт. ст.* при 20 °С) над некоторыми наиболее употребительными осушителями. Чем меньше эти давления, тем энергичнее действует данный осушитель.

$CuSO_4$	$ZnCl_2$	$CaCl_2$	NaOH	H_2SO_4	KOH	$Mg(ClO_4)_2$	P_2O_5
1,4	0,8	0,36	0,16	0,003	0,002	0,0005	0,00002

Из сопоставления видно, что по интенсивности осушающего действия P_2O_5 далеко превосходит все остальные вещества. Однако при пользовании техническим продуктом следует учитывать возможность загрязнения очищаемых газов фосфористым водородом (из-за наличия в P_2O_5 примеси низших окислов фосфора). Во многих случаях не исключена также возможность протекания при сушке химических процессов (например, хлористый водород способен реагировать по схеме: $P_4O_{10} + 3HCl = POCl_3 + 3HPO_3$). Взаимодействие фосфорного ангидрида с водой идет весьма энергично и сопровождается значительным выделением тепла (до 46 *ккал/моль* P_2O_5).

35) Термическое разложение P_4O_6 (доп. 25) сопровождается частичным отщеплением элементарного фосфора с образованием смесей окислов состава P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9, по строению подобных P_4O_{10} (без части периферических атомов кислорода). Лучше изученный из них P_4O_8 может быть индивидуально получен по схеме $4P_4O_6 = P_4 + 3P_4O_8$ длительным нагреванием тетрафосфоргексоксида в запаянной трубке несколько выше 210 °С. Он представляет собой блестящие бесцветные кристаллы, возгоняющиеся выше 180 °С, устойчивые по отношению к нагреванию (в отсутствие воздуха), нерастворимые в органических растворителях и медленно взаимодействующие с водой по схеме: $P_4O_8 + 6H_2O = 2P(OH)_3 + 2H_3PO_4$. Оксид этот является, следовательно, смешанным ангидридом фосфористой и фосфорной кислот.

36) Интересен метод получения H_3PO_4 путем взаимодействия паров фосфора и воды по реакции $P_4 + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2 + 312$ *ккал*, в присутствии катализатора (например, мелкораздробленной меди) достаточно быстро протекающей около 700 °С. Как видно из уравнения, фосфор ведет себя в данном случае подобно цинку или железу (IV § 1). С использованием одновременно получающегося водорода при синтезе NH_3 рассматриваемый процесс особенно пригоден для выработки аммофоса (доп. 53).

37) По данным рентгеноструктурного анализа кристалла H_3PO_4, молекула фосфорной кислоты характеризуется ядерными расстояниями P=O и P—OH соответственно 1,52 и 1,57 Å при углах: $\angle O{=}P{-}OH = 112°$ и $\angle HO{-}P{-}OH = 106°$. Известное выравнивание обоих расстояний обусловлено наличием в кристалле коротких [$d(O\cdots O) = 2{,}53$ Å] водородных связей типа PO—H···O=P. Сохранением таких связей и в жидком состоянии обусловлена вязкость крепких растворов фосфорной кислоты.

38) Безводная фосфорная кислота (т. пл. 42 °С) весьма склонна к переохлаждению, а при нагревании заметно летуча. В жидком состоянии она характеризуется высоким значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 61$ при 25 °С) и в ней довольно сильно представлена самодиссоциация по схеме: $2H_3PO_4 \rightleftarrows H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$. При нагревании она активно разъедает стекло и почти все металлы. Для нее известен кристаллогидрат $2H_3PO_4 \cdot H_2O$ (т. пл. 30 °С). В водных растворах H_3PO_4 умеренно диссоциирована ($K_1 = 7 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4 \cdot 10^{-13}$). Ее 0,1 н. раствор имеет pH = 1,5, максимальной электропроводностью обладает 48%-ный раствор, а 65%-ный раствор замерзает лишь около —85 °С. Помимо других применений фосфорная кислота используется иногда при изготовлении прохладительных напитков.

39) Наличие у фосфорной кислоты заметных признаков амфотерности выявляется при ее взаимодействии с $HClO_4$. Реакция (в отсутствие воды) идет по уравнению: $PO(OH)_3 + HClO_4 = [P(OH)_4]ClO_4$. Получающееся солеобразное соединение представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 47 °С). Подобным же образом взаимодействует H_3PO_4 и с серной кислотой.

40) Содержащийся в фосфатах ион PO_4^{3-} имеет структуру тетраэдра [$d(PO) = 1{,}54$ Å, $\kappa(PO) = 9{,}1$]. Разбавленные (1%-ные) растворы фосфатов натрия характеризуются следующими значениями концентрации водородных ионов: NaH_2PO_4 — pH = 4,6, Na_2HPO_4 — pH = 8,9 и Na_3PO_4 — pH = 12,1.

При накаливании первичных фосфатов они с выделением воды переходят в соответствующие *метафосфаты*, вторичные дают *пирофосфаты*, а третичные остаются без изменения. Изложенное представляет общий случай. В частном случае термически неустойчивого катиона при прокаливании происходит распад соли с выделением летучих продуктов разложения. Например, из малорастворимого смешанного третичного фосфата магния и аммония ($MgNH_4PO_4$) с выделением NH_3 и H_2O образуется пирофосфорнокислый магний — $Mg_2P_2O_7$. Это используется при количественном определении фосфорной кислоты (а также магния).

41) Пирофосфорная кислота образуется при постепенном нагревании ортофосфорной до 260 °С. Она представляет собой мягкую стекловидную массу (т. пл. 61 °С), легкорастворимую в воде. Обратный переход в ортогидрат идет на холоду лишь очень медленно. При кипячении раствора, особенно в присутствии сильных кислот, он значительно ускоряется.

Пирофосфорная кислота четырехосновна, причем по легкости диссоциации два первых ее водорода резко отличаются от двух других ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 6 \cdot 10^{-10}$). Ион $P_2O_7^{4-}$ построен из двух тетраэдров PO_4 с одним общим кислородным атомом [d(PO) = 1,63 Å, $\angle$POP = 134°]. Длины остальных связей фосфора с кислородом лежат в пределах 1,45 ÷ 1,48 Å.

Для пирофосфорной кислоты характерны соли двух типов: кислые $M_2H_2P_2O_7$ и средние $M_4P_2O_7$. Первые, как правило, хорошо растворимы в воде, причем растворы их показывают кислую реакцию (в 1%-ном растворе $Na_2H_2P_2O_7$ pH = 4,2). Из вторых растворимы только соли наиболее активных одновалентных металлов. Растворы их имеют щелочную реакцию (в 1%-ном растворе $Na_4P_2O_7$ pH = 10,2).

42) При нагревании пирофосфорной кислоты до 300 °С постепенно образуется метафосфорная кислота. Она является полимерным соединением состава $(HPO_3)_n$ и представляет собой бесцветную стекловидную массу, которая плавится около 40 °С. Метафосфорная кислота (главным образом $H_4P_4O_{12}$) получается также при взаимодействии P_2O_5 с малым количеством воды. В растворе она очень медленно (быстрее при кипячении и в присутствии сильных кислот) присоединяет воду и переходит в ортогидрат. Кислотные свойства $(HPO_3)_n$ выражены очень сильно (последние константы диссоциации $H_3P_3O_9$ и $H_4P_4O_{12}$ равны соответственно $K_3 = 2 \cdot 10^{-2}$ и $K_4 = 3 \cdot 10^{-3}$). Из средних метафосфатов растворимы только соли Mg и наиболее активных одновалентных металлов. Остальные почти нерастворимы в воде, но растворяются в HNO_3 или избытке HPO_3 и ее растворимых солей. Сплавлением NaH_2PO_4 с H_3PO_4 могут быть получены кислые метафосфаты общей формулы $Na_xH_y(PO_3)_{x+y}$.

Некоторые соли отдельных метафосфорных кислот (с определенными значениями n) были выделены в индивидуальном состоянии. Так, медленным взаимодействием фосфорного ангидрида с раствором соды на холоду может быть получен $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$. Для триметафосфата натрия ($Na_3P_3O_9$) известны кристаллогидраты с 6 и 1, для гексаметафосфата ($Na_6P_6O_{18}$) с 6 молекулами воды.

Практически важен гексаметафосфат натрия, который может быть получен нагреванием NaH_2PO_4 до 700 °С (с последующим быстрым охлаждением расплава). Процесс его образования проходит, по-видимому, через следующие стадии:

$$NaH_2PO_4 \xrightarrow{160} Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{250} (NaPO_3)_x \xrightarrow{525} (NaPO_3)_3 \xrightarrow{650\,^\circ C} (NaPO_3)_6$$

Гексаметафосфат натрия (т. пл. 610 °С) гигроскопичен и при хранении на воздухе расплывается, постепенно переходя в пирофосфат и затем ортофосфат. В воде он довольно труднорастворим. Раствор имеет слабокислую реакцию (pH ≈ 6,5) и настолько прочно связывает катионы двухвалентных металлов (путем обменного разложения с образованием $Na_4ЭP_6O_{18}$ или $Na_2Э_2P_6O_{18}$), что в нем медленно растворяется даже $BaSO_4$. Гексаметафосфат натрия используется для умягчения воды и удаления накипи из паровых котлов, а также для предупреждения коррозии металлов.

Следует отметить, что вопрос о составе и строении метафосфатов далеко еще не вполне ясен. Возможно, что некоторые из описанных соединений этого типа предста-

вляют собой смеси веществ. Вместе с тем весьма вероятно существование метафосфатов с $n \gg 6$. В частности, обычный «гексаметафосфат» натрия, по-видимому, правильнее описывается формулой $(NaPO_3)_n \cdot H_2O$, где n тем больше, чем выше применяемая при получении температура и меньше давление водяного пара в окружающей атмосфере. Что касается строения, то для низших членов, включая индивидуальные гексаметафосфаты, оно кольцевое — из связанных общими атомами кислорода тетраэдров PO_4 (рис. IX-41). В связях P—O—P ядерное расстояние $d(PO) = 1.61$ Å, в остальных — 1,49 Å. Более высокомолекулярные метафосфорные кислоты строятся по типу $(HO)_2OP$—···—$OP(O)(OH)$—···—$OPO(OH)_2$ с двумя гидроксильными группами на концах более или менее длинной цепи из радикалов HPO_3. Схемы координации тетраэдров PO_4 в таких цепях могут быть различными (рис. IX-42). Кислотный характер водородов цепи выражен сильнее, чем концевых. По полифосфорным кислотам и их аммонийным солям имеется обзорная статья.*

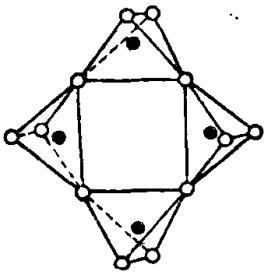


Рис. IX-41. Схема структуры иона $P_4O_{12}^{4-}$.

43) При сильном накаливании метафосфаты с отщеплением P_2O_5 переходят в пиро- и затем в ортофосфаты по уравнениям, например: $2Ca(PO_3)_2 = P_2O_5\uparrow + Ca_2P_2O_7$ (> 900 °C) и $3Ca_2P_2O_7 = P_2O_5\uparrow + 2Ca_3(PO_4)_2$ (> 1200 °C). Деполимеризация полифосфатов щелочных металлов может быть вызвана их сплавлением при 700 °C с перхлоратами (процесс сопровождается частичным выделением хлора и кислорода).

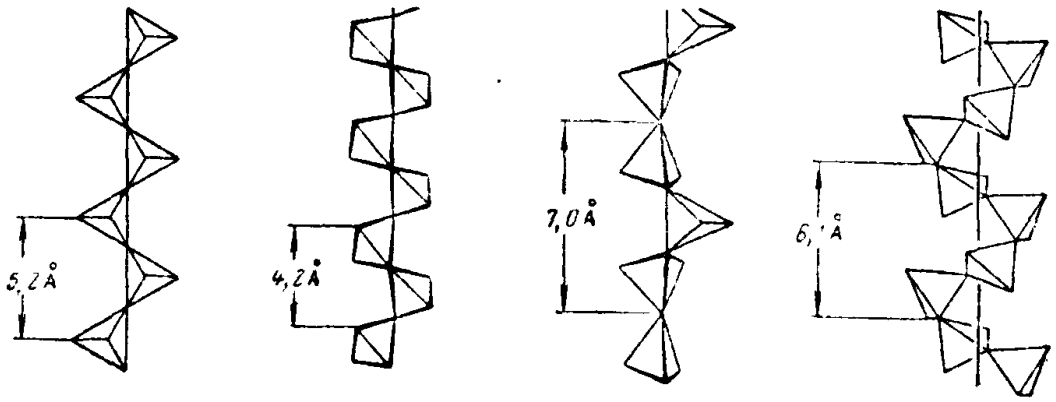


Рис. IX-42. Типы строения цепных полифосфатов.

44) Для общей характеристики фосфатов была предложена схема, основанная на величине мольного отношения $(M_2O + H_2O)/P_2O_5$, где M — эквивалент металла. Как видно из рис. IX-43, термин «метафосфаты» отнесен в ней лишь к соединениям стехиометрического состава.

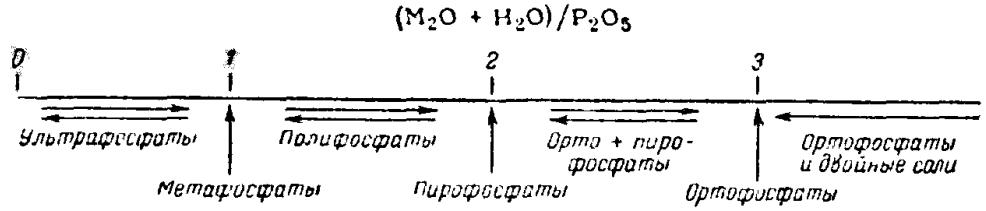


Рис. IX-43. Схема общей классификации фосфатов.

45) При нагревании полифосфаты хорошо сцепляются с металлами и сообщают огнеупорность их поверхностям. Полифосфаты натрия являются обычными составными частями стиральных порошков. Практическое значение для качественного химического анализа имеет образование метафосфорнокислого натрия при прокаливании так называемой «фосфорной соли»: $NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O$. Расплавленный

* Кубасова Л. А., Успехи химии, 1971, № 1, 3.

метафосфат натрия легко реагирует с окислами металлов, образуя соответствующие ортофосфаты, например, по уравнениям: $NaPO_3 + CoO = NaCoPO_4$ или $3NaPO_3 + Cr_2O_3 = 2CrPO_4 + Na_3PO_4$. Так как получающиеся фосфаты часто бывают окрашены в характерные цвета (например, Co — в синий, Cr — в зеленый), образованием их иногда пользуются для открытия соответствующих металлов.

46) Для отличия ортофосфорной кислоты от мета- и пирофосфорной пользуются реакцией их солей с $AgNO_3$, образующим в присутствии иона PO_4''' желтый осадок Ag_3PO_4, а в присутствии ионов P_2O_7'''' и PO_3' — белый осадок соответствующей серебряной соли. Две последние кислоты отличают друг от друга по их разному действию на белок: пирофосфорная его не свертывает, метафосфорная свертывает.

47) Сплавлением смеси $NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4$ может быть получена соль состава $Na_5P_3O_{19}$, являющаяся производным не выделенной в индивидуальном состоянии трифосфорной кислоты $H_5P_3O_{10}$. Последняя характеризуется значениями констант диссоциации $K_3 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_4 = 3 \cdot 10^{-7}$ и $K_5 = 6 \cdot 10^{-10}$, т. е. она значительно сильнее пирофосфорной. В 1%-ном растворе $Na_5P_3O_{10}$ pH = 10,0. Ион $P_3O_{10}^{5-}$ образован тремя тетраэдрами PO_4, из которых средний имеет по одному общему атому кислорода с двумя другими [$\angle POP = 121°$, $d(PO) = 1{,}64$ Å при длине концевой связи $d(PO) = 1{,}50$ Å]. Выше 620 °C $Na_5P_3O_{10}$ распадается на пирофосфат и метафосфат натрия (из которых вновь образуется при медленном охлаждении системы). В растворах соль эта при обычных условиях довольно устойчива и лишь медленно (гораздо быстрее при подкислении) гидролизуется до ортофосфата. По своему отношению к катионам двухвалентных металлов $Na_5P_3O_{10}$ похож на гексаметафосфат.

48) Взаимодействие тетраметафосфата натрия с едким натром протекает по схеме $Na_4P_4O_{12} + 2NaOH = Na_6P_4O_{13} + H_2O$ с образованием известной лишь в стеклообразном состоянии натриевой соли тетрафосфорной кислоты $H_6P_4O_{13}$. Получены были и некоторые другие ее соли (Ba, Pb, Bi). По диссоциации первых двух водородов кислота эта относится к сильным, а для остальных при $\mu = 1$ получены следующие значения: $K_3 = 4 \cdot 10^{-2}$, $K_4 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_5 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_6 = 5 \cdot 10^{-9}$. Переход к $\mu = 0$ вызывает их существенное изменение: $K_5 = 4 \cdot 10^{-8}$, $K_6 = 8 \cdot 10^{-10}$ (ср. V § 5 доп. 19).

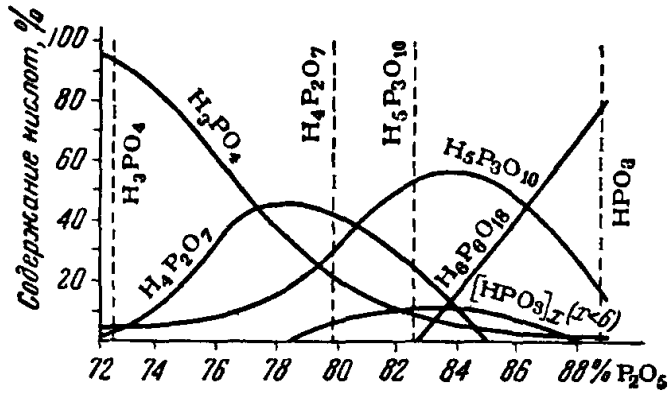


Рис. IX-44. Кислотный состав в системе $P_2O_5 - H_2O$.

49) При высоких концентрациях фосфорного ангидрида в системе $P_2O_5 - H_2O$ имеют место сложные равновесия между различными кислотами фосфора. Как видно из несколько упрощенной схемы рис. IX-44, формульному составу той или иной кислоты отвечает лишь ее преобладающее содержание. Отсюда следует, что в расплавленном (или стеклообразном) состоянии ни одна из этих кислот не является индивидуальным химическим соединением. По другим данным, рассматриваемая система состоит из смеси H_3PO_4 с различными линейно полимеризованными фосфорными кислотами, имеющими в молекуле до 10 и даже более атомов фосфора. Кипящая при 869 °C азеотропная смесь фосфорного ангидрида с водой содержит 92% P_2O_5 и приблизительно отвечает составу $3P_2O_5 \cdot 2H_2O$.

50) Хотя гидрат фосфорного ангидрида типа H_7PO_6 (т. е. $P_2O_5 + 7H_2O$) неизвестен, однако могут быть получены его производные, в которых кислороды замещены на кислотные остатки некоторых других кислот, в частности на MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, $W_2O_7^{2-}$. Комплексные кислоты подобного типа называются *гетерополикислотами*. Практическое значение из этих производных фосфора имеет кислый молибдофосфат аммония — $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$. Образованием этой труднорастворимой интенсивно

желтой соли пользуются для открытия H_3PO_4. Реакция идет по уравнению: $H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\downarrow + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$. Интересно, что в аналогичном комплексном производном фосфористой кислоты — $Na_3[P(Mo_2O_7)_3]\cdot 10H_2O$ — последняя трехосновна.

51) Для фосфора известны две *надкислоты*: надфосфорная ($H_4P_2O_6$) и мононадфосфорная (H_3PO_5), по строению аналогичные соответствующим надкислотам серы (VIII § 1). Обе они могут быть получены взаимодействием P_2O_5 или HPO_3 с 30%-ной перекисью водорода (по схемам $P_2O_5 + 2H_2O_2 + H_2O = 2H_3PO_5$ и $2HPO_3 + H_2O_2 = H_4P_2O_8$). Кислотные свойства надфосфорной кислоты ($K_1 = 2$, $K_2 = 3\cdot 10^{-1}$, $K_3 = 7\cdot 10^{-6}$, $K_4 = 2\cdot 10^{-8}$) выражены сильнее, чем у пирофосфорной, а для ее солей характерны типы $M_2H_2P_2O_8$ и $M_4P_2O_8$. Наиболее обычной из них является хорошо растворимый $K_4P_2O_8$, получать который удобно анодным окислением K_2HPO_4 (по схеме $2HPO_4^{2-} + O = H_2O + P_2O_6^{4-}$). Соль эта отщепляет кислород (с переходом в $K_4P_2O_7$) лишь при 340 °С.

Хуже изученная H_3PO_5 ($K_1 = 8\cdot 10^{-2}$, $K_2 = 3\cdot 10^{-6}$, $K_3 = 2\cdot 10^{-13}$) характеризуется легкостью, с которой она окисляет $Mn^{\cdot\cdot}$ до $HMnO_4$. Из раствора KI в фосфатном буфере (V § 5 доп. 40) она выделяет иод тотчас же, а $H_4P_2O_8$ — лишь очень медленно (возможно, что только по мере гидролиза: $H_4P_2O_8 + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + H_3PO_5$).

Помимо обеих надкислот и их солей, известен ряд производных фосфора (например, $Na_2HPO_4\cdot H_2O_2$), образующихся при взаимодействии фосфатов с H_2O_2 и содержащих кристаллизационную перекись водорода. От солей истинных надкислот подобные соединения отличаются тем, что не выделяют иода из крепкого раствора KI в фосфорном буфере (как и сама H_2O_2), а разлагаются с выделением кислорода. Вместе с тем истинные надкислоты (в отличие от H_2O_2) не взаимодействуют с $KMnO_4$.

52) Описана также *перекись* фосфора, образующаяся при действии электрического разряда на смесь паров P_2O_5 с кислородом (под уменьшенным давлением). Соединение это имеет фиолетовую окраску (по-видимому, обусловленную примесью свободных радикалов), но в основном состоит из бесцветной перекиси P_4O_{11}. Разлагается она лишь при 130 °С, а водой гидролизуется по схеме: $P_4O_{11} + 4H_2O = H_4P_2O_7 + H_4P_2O_8$.

53) Суперфосфат получают обработкой предварительно размолотых природных фосфоритов (или апатитовых концентратов) серной кислотой. После тщательного перемешивания влажная масса некоторое время «вызревает». При этом по схеме $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$ образуется смесь сульфата и первичного фосфата кальция, которая после измельчения и применяется в качестве удобрения (под названием простого суперфосфата). Входящий в состав легкорастворимого $Ca(H_2PO_4)_2$ фосфор хорошо усваивается растениями.

Большим недостатком рассматриваемого удобрения является наличие в нем бесполезного «балласта» в виде $CaSO_4$. Для получения т. н. двойного суперфосфата из природного фосфорита сначала выделяют фосфорную кислоту по реакции: $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$. Затем, отделив осадок $CaSO_4$, полученной кислотой обрабатывают новую порцию фосфорита: $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$. Иногда вместо этого нейтрализуют H_3PO_4 гидроокисью кальция, причем осаждается т. и. преципитат ($CaHPO_4\cdot 2H_2O$), также являющийся хорошим удобрением. На многих почвах (имеющих кислый характер) фосфор довольно хорошо усваивается растениями непосредственно из тонко размолотого фосфорита (фосфоритной муки).

Для дальнейшего концентрирования необходимых растениям элементов большое значение приобретает выработка смешанных удобрений. Важнейшим из них является т. н. аммофос [смесь $NH_4H_2PO_4$ и $(NH_4)_2HPO_4$], получаемый прямым взаимодействием аммиака и фосфорной кислоты. Тонна аммофоса заменяет три тонны простого суперфосфата и одну тонну $(NH_4)_2SO_4$. Особенно удобна для пользования смесь аммофоса с солями калия (т. н. азофоска), содержащая все наиболее нужные растениям «удобрительные» элементы — N, P и K. Соотношение между ними можно изменять в соответствии с особенностями почв и культур.

54) Пространственное строение галогенидов $PГ_3$ отвечает треугольным пирамидам с атомом P в вершине. Некоторые их свойства сопоставлены ниже:

Вещество	Теплота образования, *ккал/моль*	Структурные данные		Энергия связи P—Г, *ккал/моль*	Момент диполя	Агрегатное состояние при обычных условиях	Температура, °C	
		d (PГ) Å	α				плавления	кипения
PF_3	229	1,55	104°	120	1,03	бесцв. газ	—151	—101
PCl_3	75	2,04	100°	77	0,78	бесцв. жидкость . .	—90	+75
PBr_3	42	2,23	100°	63	0,52	бесцв. жидкость . .	—40	173
PI_3	11	2,52	98°	44	0,34	красные кристаллы	+61	разл.

Энергии связей (*ккал/моль*) и их силовые константы равны 120 и 5,3 (PF), 76 и 2,0 (PCl), 62 и 1,7 (PBr). Для ионизационного потенциала и критической температуры PCl_3 даются значения 12,3 *в* и 290 °C.

Известны и смешанные галогениды типа $PГ_3$: PF_2Cl (т. пл. —165, т. кип. —47 °C), PF_2Br (т. пл. —134, т. кип. —16 °C), $PFCl_2$ (т. пл. —144, т. кип. 14 °C), $PFBr_2$ (т. пл. —115, т. кип. 78 °C). Фтороиодид PF_2I очень склонен к диспропорционированию на PF_3 и PI_3. Показано, что в смеси PCl_3 и PBr_3 устанавливается равновесие по схеме: $PCl_3 + PBr_3 \rightleftarrows PCl_2Br + PClBr_2$. Водой все рассматриваемые соединения разлагаются (медленнее других — PF_3) с образованием соответствующего галоидоводорода и фосфористой кислоты (при гидролизе PI_3 частично образуется и PH_3). В щелочных средах гидролиз протекает сложнее — с образованием ряда различных продуктов.

55) Взаимодействием по уравнению $PF_2I + HI + 2Hg = Hg_2I_2 + HPF_2$ был получен газообразный при обычных условиях (т. пл. —124, т. кип. —65 °C) и довольно устойчивый к диспропорционированию гидрофторид HPF_2 [d(HP) = 1,41, d(PF) = 1,58 Å, μ = 1,32]. Его щелочной гидролиз медленно протекает по параллельным схемам: $PF_2H + HOH = H_2 + PF_2OH$ и $PHF_2 + 2HOH = 2HF + HP(OH)_2$. Наличие первой реакции указывает на отрицательную поляризацию связанного с фосфором водорода.

56) Очень ядовитый PF_3 способен функционировать в качестве донора (§ 2 доп. 2), преимущественно по отношению к переходным металлам середин больших периодов. Так, для уже рассмотренных элементов известны комплексы $Э(PF_3)_6$ (где Э — Cr, Mo, W), $[Э(PF_3)_5]_2$ (где Э — Mn, Re), а также $ГRe(PF_3)_5$ (где Г — Cl, Br, I) и $KRe(PF_3)_5$. Из приведенных формул вытекают значности металлов (0, ±1), совершенно нехарактерные для них в обычных соединениях.

Как правило, эти и им подобные продукты присоединения PF_3 представляют собой бесцветные, более или менее летучие в вакууме кристаллы, нерастворимые в воде, но растворяющиеся в органических растворителях, устойчивые к разбавленным кислотам, но легко разлагаемые щелочами. Получают их различными методами. Например, комплекс вольфрама синтезируют при 250 °C путем взаимодействия WCl_6 с порошком меди под давлением PF_3 в 250 *атм*. Легко возгоняющиеся в высоком вакууме уже около 40 °C кристаллы $W(PF_3)_6$ плавятся при 214 °C, а начинают разлагаться лишь выше 320 °C.

57) Жидкие галиды $PГ_3$ растворяют белый фосфор, но без химического взаимодействия с ним. Вместе с тем известны фторид, хлорид и иодид общего типа $Г_2P—PГ_2$ с *транс*-строением молекул. Первое из этих соединений было получено по реакции $2PF_2I + 2Hg = Hg_2I_2 + P_2F_4$ и при обычных условиях газообразно (т. пл. —86, т. кип. —6 °C). Молекула $F_2P—PF_2$, по-видимому, частично распадается на радикалы PF_2 (ср. § 1 доп. 92). Под действием HI она легко расщепляется на PF_2I и PF_2H. Интересным производным радикала PF_2 является бесцветный $P(PF_2)_3$ (т. пл. —68 °C), быстро разлагающийся уже выше 10 °C. Сообщалось также о получении взрывчатого F_2NPF_2.

Хлорид (P_2Cl_4) образуется при действии тихого электрического разряда на смесь паров PCl_3 с водородом. Он представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —28, т. кип. 180 °C), медленно разлагающуюся уже при обычных условиях.

Соответствующий иодид (P_2I_4) может быть получен непосредственно из элементов. Он образует оранжевые кристаллы (т. пл. 126 °С), слагающиеся из полярных ($\mu = 0{,}45$) молекул, имеющих показанное на рис. IX-45 строение [d(PP) = 2,21, d(PI) = = 2,48 Å, ∠IPI = 102°]. Для энергии связи PP дается значение 73 *ккал/моль*.

58) Теплоты образования из элементов галидов $PГ_5$ быстро уменьшаются по ряду 381 (F), 104 (Cl), 55 (Br), а иодистое производное неизвестно. Энергии связей равны 110 (PF), 62 (PCl) и 50 (PBr) *ккал/моль*. Пятифтористый фосфор представляет собой бесцветный газ (т. пл. —94, т. кип. —85 °С), пятихлористый — летучее твердое вещество (т. возг. 159, т. пл. 160 °С под давл.), а пятибромистый (т. пл. 106 °С с разл.) известен в двух формах: красной и светло-желтой.

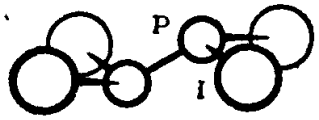


Рис. IX-45. Схема строения молекулы P_2I_4.

В парах PBr_5 полностью диссоциирован на PBr_3 и Br_2, а молекулы двух других пентагалогенидов имеют строение типа тригональной бипирамиды. Как видно из рис. IX-46, в молекуле PCl_5 три хлора расположены к фосфору ближе двух остальных. Аналогичное строение имеет и молекула PF_5 с d(PF) = 1,54 и 1,58 Å (по другим данным, 1,50 и 1,60 Å). Решетка кристаллического PCl_5 состоит из ионов $[PCl_4]^+$ и $[PCl_6]^-$, а кристаллического PBr_5 — из ионов $[PBr_4]^+$ и Br^-. Ядерные расстояния P—Cl в ионах $[PCl_4]^+$ и $[PCl_6]^-$ соответственно равны 1,98 и 2,07 Å. Первый из них имеет форму тетраэдра, второй — октаэдра с фосфором в центре. В тетраэдрическом ионе $[PBr_4]^+$ расстояние P—Br равно 2,15 Å (т. е. оно существенно меньше, чем в молекуле PBr_3). Энергия кристаллической решетки $[PBr_4]^+Br^-$ оценивается в 89 *ккал/моль*. Тот же катион [d(PBr) = 2,17 Å] содержится в бромиде PBr_7. Интересно, что почти линейный анион этого соединения — Br_3^- (ср. VII § 4 доп. 39) асимметричен [d(BrBr) = 2,91 и 2,39 Å].

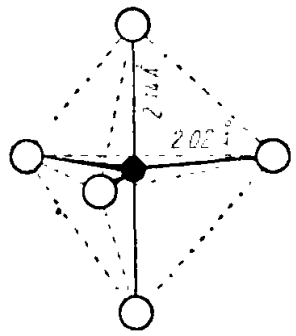


Рис. IX-46. Строение молекулы PCl_5.

59) Для молекулы PF_5 характерна сильно выраженная тенденция к присоединению иона F^-, дополнительного до октаэдра. Известно большое число образующихся таким путем соединений. Пожалуй, наиболее интересным из них является синтезированное при —126 °С по схеме $2O_2F_2 + 2PF_5 = F_2 + 2O_2[PF_6]$ неустойчивое в обычных условиях солеобразное производное катиона O_2^+ (VIII § 1 доп. 13). Более устойчив бесцветный твердый $2XeF_6 \cdot PF_5$ (давление диссоциации 7 *мм рт. ст.* при 20 °С), образующийся из XeF_6 и PF_5 при любых соотношениях компонентов. По фторидам фосфора имеется обзорная статья *.

60) Кроме производных какого-либо одного галоида известны смешанные галогениды $PГ_5$, например PF_4Cl (т. пл. —132, т. кип. —43 °С), PF_3Cl_2 (т. пл. —125, т. кип. 7 °С) и PF_3Br_2 (т. пл. —20 °С). Интересно, что молекула PF_3Cl_2 полярна ($\mu = 0{,}68$), тогда как молекула PF_2Cl_3 неполярна ($\mu = 0$).

Устойчивость подобных смешанных галогенидов обычно меньше, чем нормальных, и при нагревании они переходят в последние, например, по схеме: $5PF_3Cl_2 = 3PF_5 + 2PCl_5$. Необходимая для быстрого осуществления такого перехода температура равна 200 °С, тогда как в случае PF_3Br_2 он происходит уже при +15 °С. Получены были также димерные формы PF_3Cl_2 и PF_3Br_2 — кристаллические вещества типа $[PГ_4][PF_6]$. При 100 °С в вакууме $[PCl_4][PF_6]$ распадается на $2PF_3Cl_2$. Раствор иода в PCl_3 имеет фиолетовую окраску, что говорит об отсутствии химического взаимодействия (с образованием PCl_3I_2).

61) Особенно интересен тетрахлорофторид фосфора, способный при неизменном составе существовать в формах и молекулярной — PCl_4F (т. пл. —63, т. кип. 67 °С, $\mu = 0{,}21$), и ионной — $[PCl_4]F$ (т. возг. 175, т. пл. 177 °С под давлением). При хранении первая из них медленно переходит во вторую (энергия активации такого перехода составляет около 11 *ккал/моль*). В двух аналогичных рассмотренным выше формах был получен и PBr_4F.

* Дрозд Г. И., Успехи химии, 1970, № 1, 3.

62) Исходя из безводной HF и H_3PO_2 или H_3PO_3 были получены смешанные гидрофториды пятивалентного фосфора — H_2PF_3 (т. пл. —47, т. кип. +1 °С) и HPF_4 (т. пл. —89, т. кип. —36 °С). В газовой фазе оба соединения мономерны. Они устойчивы лишь при низких температурах.

63) Для галогенидов фосфора характерна тенденция к реакциям присоединения. Были описаны $PCl_3 \cdot 2Br_2$, $PCl_3 \cdot 9Br_2$, $PCl_3 \cdot 5NH_3$, $PCl_5 \cdot 8NH_3$, $PBr_5 \cdot 9NH_3$, $PCl_5 \cdot N_2O_4$, $2PCl_5 \cdot SeCl_4$, $PCl_5 \cdot MoCl_4$ и др. Некоторые из них (например, $PCl_3 \cdot 5NH_3$) могут существовать только при низких температурах, другие довольно устойчивы. Например, $PCl_5 \cdot 8NH_3$ разлагается лишь около 175 °С. Однако соли металлов типа $M[PГ_6]$ (где Г — Cl, Br, I) неизвестны. Вместе с тем для некоторых очень объемистых катионов получены комплексные азиды типа $M[P(N_3)_6]$.

64) В качестве частного проявления ненасыщенного характера PCl_3 можно рассматривать окисление его кислородом воздуха до $POCl_3$ (т. пл. +1, т. кип. 107 °С). При обычных условиях реакция эта идет крайне медленно, но может быть значительно ускорена, если кислород заменить озоном или проводить ее в присутствии нагретого катализатора (платиновой черни). Еще более энергично, со взрывом, протекает образование газообразного при обычных условиях POF_3 [т. пл. —39 °С (под давл.), т. возг. —40 °С], если дать реакции первоначальный толчок пропусканием сквозь смесь PF_3 и O_2 электрической искры. Бромистый аналог хлорокиси фосфора — $POBr_3$ (т. пл. 56, т. кип. 192 °С) сравнительно неустойчив и постепенно разлагается под действием света. Соответствующий иодид неизвестен. Из смешанных оксогалогенидов наиболее интересен POFClBr (т. кип. 79 °С). Прямую связь водорода с фосфором [d(HP) = 1,39 Å] имеет OPF_2H. Кипячением раствора $POBr_3$ в сухом эфире с металлическим магнием был получен полимерный окисел $(PO)_x$. Известны и полимерные галиды фосфора общей формулы $(PГ)_x$.

65) Строение молекул $OPГ_3$ отвечает несколько искаженным тетраэдрам с фосфором около центра [d(OP) = 1,45, d(PF) = 1,52, d(PCl) = 1,99 Å, $\angle ГРГ \approx 103°$]. Дипольные моменты OPF_3 и $OPCl_3$ равны соответственно 1,77 и 2,40. Интересно, что энергия связи O=P по ряду галоидов F(130) — Cl(122) — Br(119 *ккал/моль*) уменьшается, а не возрастает (как можно было бы ожидать из-за ослабления по тому же ряду связей P—Г). Для силовых констант связей были найдены k(PF) = 5,6 и k(PCl) = 2,5, а значение k(OP) зависит от природы галоида и равно 11,9 (F), 10,2 (Cl), 9,7 (Br). По оксогалидам фосфора имеется обзорная статья *.

66) Для получения $POCl_3$ может быть использована протекающая при нагревании реакция по уравнению: $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$. Хлорокись фосфора характеризуется значением диэлектрической проницаемости $\varepsilon = 14$ (при 22 °С), в ничтожной степени диссоциирована по схеме $OPCl_3 \rightleftarrows OPCl_2^+ + Cl^-$ и способна растворять некоторые неорганические вещества (например, 0,3 *г/л* NaCl или 0,6 *г/л* KCl). Интересно, что раствор в ней KI (растворимость 1,7 *г/л*) обладает коричнево-красным цветом, хотя и не содержит свободного иода. Подобно галогенидам фосфора, $OPCl_3$ проявляет склонность к реакциям присоединения.

67) Помимо рассмотренных выше производных типа $OPГ_3$, известны и некоторые другие оксогалиды фосфора. Примером может служить газообразная (т. кип. —18 °С) фторокись $O(PF_2)_2$, при обычных условиях полностью разлагающаяся за сутки на PF_3 и $(POF)_x$. Из продуктов взаимодействия PF_3 с O_2 в поле тихого разряда при низких температурах были выделены жидкий $O(POF_2)_2$ (т. пл. 0, т. кип. 72 °С) и кристаллический $(FPO_2)_x$. Вещества эти являются ангидридами соответственно дифторофосфорной и монофторофосфорной кислот.

68) Для хлора известен бесцветный маслообразный PO_2Cl и ряд других производных типа $P_xO_yCl_z$. Общим методом их получения является нагревание в запаянной трубке смесей $POCl_3$ и P_2O_5. Лучше других изучен жидкий при обычных условиях $O(POCl_2)_2$ (т. пл. —16, т. кип. 65 °С). Взаимодействием его со льдом при низких температурах может быть получена *дихлорофосфорная кислота* — HPO_2Cl_2 (т. пл. —28 °С).

* Наумова Т. Н., Введенская Т. С., Степин Г. Д., Успехи химии, 1972, № 6, 977.

Сама по себе она довольно устойчива, но в водных растворах гидролизуется до HCl и H_3PO_4. Аналогичная по составу бромофосфорная кислота образуется при гидролизе $POBr_3$ в водно-ацетонной среде, но не была выделена. Известны и некоторые соли обеих этих кислот.

69) Для химии фосфора важна реакция по схеме: $HF + PF_5 \rightleftarrows HPF_6$. В подходящей среде при низких температурах (например, в жидкой SO_2 при —20 °С) процесс этот протекает слева направо и ведет к образованию *гексафторофосфорной* кислоты (HPF_6). Последняя представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, при обычных температурах постепенно разлагающуюся на исходные вещества. Несколько устойчивее ее кристаллогидрат $HPF_6 \cdot 6H_2O$ (т. пл. 32 °С). Соли HPF_6 (гексафторфосфаты) удобно получать действием BrF_3 на соответствующие метафосфаты. В щелочных и нейтральных растворах гексафторофосфаты устойчивы, а в кислых подвергаются гидролизу. Входящий в их состав ион PF_6^- имеет структуру октаэдра с фосфором в центре [d(PF) = 1,59 Å].

При внесении P_2O_5 в 40%-ную HF (или при нагревании NH_4F с P_2O_5 до 135 °С) параллельно с HPF_6 образуются две другие кислоты — *монофторофосфорная* (H_2PO_3F) и *дифторофосфорная* (HPO_2F_2). Обе они выделены в индивидуальном состоянии и представляют собой бесцветные жидкости (с плотностью соответственно 1,8 и 1,6 $г/см^3$), при взаимодействии с водой подвергающиеся гидролизу (до H_3PO_4 и HF) несравненно легче, чем HPF_6. Для HPO_2F_2 даются т. пл. —91 и т. кип. 108 °С (с частичным разложением).

Все три кислоты настолько сильны, что их соли с активными металлами показывают в растворах нейтральную реакцию. Из них производные $H[PO_2F_2]$ и HPF_6 по растворимости похожи на соли $HClO_4$, а производные $H_2[PO_3F]$ — на соли H_2SO_4. Для H_2PO_3F было найдено $K_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 7 \cdot 10^{-6}$. Ион $[PO_2F_2]^-$ характеризуется структурными параметрами d(PO) = 1,47, d(PF) = 1,58 Å, ∠OPO = 122°, ∠FPF = 97°.

70) Расплавленный белый фосфор хорошо растворяет сер у, но химическое взаимодействие между обоими элементами наступает лишь при достаточном нагревании их смеси (или сероуглеродного раствора). Таким путем было установлено существование сульфидов фосфора, плавящихся при следующих температурах (°С):

P_4S_2	P_4S_3	P_4S_5	P_4S_6	P_4S_7	P_4S_9	P_4S_{10}
46	174	162 с разл.	232 с разл.	308	250 с разл.	288

Важнейшими и лучше изученными из них являются P_4S_3, P_4S_7 и P_4S_{10}. Образование того или иного соединения зависит от относительных количеств обоих элементов. Получение их при нагревании (в атмосфере CO_2) удобнее вести с красным фосфором, так

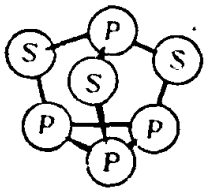


Рис. IX-47. Строение молекулы P_4S_3.

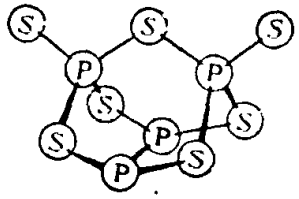


Рис. IX-48. Строение молекулы P_4S_7.

как белый реагирует слишком бурно. Путем перекристаллизации (например, из расплавленного нафталина) все три сульфида могут быть выделены в виде хорошо образованных желтых кристаллов. Интересно, что P_4S_3 несравненно лучше двух других сульфидов растворим в сероуглероде (1 : 1 по массе при обычных условиях).

По строению молекула P_4S_{10} подобна молекуле P_4O_{10} (рис. IX-38) с d(PS) = 2,10 и 1,91 Å. Для P_4S_3 установлена структура, показанная на рис. IX-47 [d(PP) = 2,21, d(PS) = 2,17 Å], а для P_4S_7 — строение, схематически показанное на рис. IX-48 [d(PP) = 2,33 Å].

Несмотря на то что точки кипения рассматриваемых сульфидов лежат весьма высоко (соответственно при 408, 523 и 514 °С), при нагревании в отсутствие воздуха

они кипят без разложения, причем плотности паров двух первых соединений отвечают приведенным выше формулам, а последнего — формуле P_2S_5. Этот сульфид в твердом состоянии способен образовывать две различные модификации. Из них более устойчивая, образованная молекулами P_4S_{10}, темнее окрашена и значительно хуже растворима в сероуглероде.

В сухом воздухе все три сульфида при обычных температурах устойчивы, но при нагревании воспламеняются (P_4S_3 уже при 100 °С) и сгорают с образованием P_2O_5 и SO_2. В присутствии влаги P_4S_3 при обычных температурах не изменяется, а P_4S_7 и P_4S_{10} медленно разлагаются с выделением H_2S и образованием кислородных кислот фосфора.

71) Получены были и селениды фосфора, из которых лучше других изучен темно-желтый P_4Se_3 (т. пл. 243 °С), по строению аналогичный P_4S_3 [d(PSe) = 2,24, d(PP) = 2,25 Å]. Черный хрупкий теллурид фосфора отвечает составу P_2Te_3. При нагревании он разлагается на элементы.

72) Из аналогичных кислородным кислотам сернистых производных фосфора лучше других охарактеризованы соли *тиофосфорной* (H_3PS_4) и *тиофосфористой* (H_3PS_3) кислот, обычно получаемые сплавлением взятых по расчету количеств соответствующего металла, фосфора и серы. Из своих расплавов эти, в большинстве случаев окрашенные, соединения часто могут быть выделены в виде хорошо образованных и плавящихся без разложения кристаллов. Ион $[PS_4]^{3-}$ представляет собой тетраэдр с d(PS) = 2,05 Å. Интересно, что H_3PS_3 (в противоположность H_3PO_3) при образовании солей выступает в качестве трехосновной кислоты.

Большинство рассматриваемых солей нерастворимо в воде, а растворимые (соли Na, K и т. п.) постепенно разлагаются ею с выделением сероводорода и образованием продуктов замещения серы на кислород по ряду, например: Na_3PS_4, Na_3PS_3O, $Na_3PS_2O_2$, Na_3PSO_3, Na_3PO_4. Все промежуточные члены этого ряда известны и в твердом состоянии. Для H_3PO_3S найдены значения $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$ и $K_3 = 2 \cdot 10^{-11}$.

73) Из оксосульфидов фосфора получен $P_4O_6S_4$ (т. пл. 102, т. кип. 295 °С). Его пространственное строение аналогично строению P_4O_{10} (рис. IX-38) с d(PS) = = 1,86 Å. Были описаны также оксосульфиды $P_4O_4S_6$ и $P_4O_4S_3$.

74) Взаимодействием монотиофосфатов с иодом в солянокислой среде могут быть получены соли дитионадфосфорной кислоты ($H_4P_2S_2O_6$), по строению аналогичной надфосфорной. Свободная кислота образуется в результате обменного разложения сравнительно малорастворимого $K_2H_2P_2S_2O_6$ с $HClO_4$. Она известна лишь в растворе, сильно диссоциирована и устойчива только в кислой среде, а под действием избытка щелочи разлагается с образованием H_2S, серы и соответствующего фосфата.

75) Ближайшие аналоги $H_4P_2S_2O_6$ — кислоты общей формулы $(HO)_2OPS_nPO(OH)_2$ с $n = 3 \div 10$ — могут быть получены конденсацией H_3PO_3S в эфирной среде при —20 °С с хлорсульфанами (VIII § 1 доп. 47). Их бесцветные или желтоватые бариевые соли устойчивы при обычных условиях, а свободные кислоты медленно разлагаются на воздухе и быстро — водой.

76) Конденсацией H_3PS_4 с SCl_2 и S_2Cl_2 были получены соответственно $(P_2S_{11})_n$ и $(P_2S_{14})_n$. Эти пластичные желтые вещества имеют полимерный характер. Они устойчивы при обычных условиях, нерастворимы в воде и органических растворителях, но разлагаются щелочами или при нагревании выше 200 °С. Известен также полимерный фосфорсульфид состава $(PS)_x$.

77) При нагревании до плавления тесной смеси $NaHSO_4$ и Na_2HPO_4 образуется натриевая соль смешанной *пиросернофосфорной* кислоты (H_3PSO_7), строение которой отвечает формуле $HOSO_2—O—PO(OH)_2$. Соль эта хорошо растворима и в растворе довольно устойчива. Обменным разложением была получена также соль бария — $Ba_3(PSO_7)_2 \cdot 2H_2O$. В кислой среде H_3PSO_7 быстро гидролизуется до H_2SO_4 и H_3PO_4. По-видимому, возможно существование и производных пирохромофосфорной кислоты (H_3PCrO_7).

78) Из тиогалогенидов фосфора наряду с $PSCl_3$ ($\mu = 1,41$; т. пл. —36, т. кип. +125 °С) известны $PSBr_3$ (т. пл. 37, т. кип. 206 °С), PSI_3 (т. пл. 47 °С) и PSF_3 ($\mu =$

$= 0{,}63$; т. пл. —149, т. кип. —52 °С). Последний интересен тем, что самовоспламеняется на воздухе. Как и $\kappa(OP)$ в оксогалидах (доп. 65), по мере ослабления поля галоида силовая константа связи серы с фосфором не возрастает, а уменьшается: $\kappa(SP) = 5{,}4$ (F), 5,1 (Cl), 4,7 (Br). Получены были и смешанные производные типа $SPГ_3$ [$d(SP) \approx 1{,}86$ Å, $\kappa(SP) \approx 3{,}0$], в том числе SPFClBr (т. кип. 98 °С). Валентную связь водорода с пятивалентным фосфором содержит устойчивый при обычной температуре SPF_2H. Тиохлорид фосфора хорошо растворяет некоторые неорганические хлориды ковалентного характера (например, $SbCl_3$ и $SbCl_5$). При его гидролизе в водно-ацетонной среде образуется, по-видимому, $HOP(S)Cl_2$. Взаимодействием $SPCl_3$ с P_4O_{10} были получены смешанные оксотиохлориды фосфора состава $P_2O_2SCl_4$ и $P_4O_5S_2Cl_6$. Интересен оранжево-желтый $P_4S_3I_2$ (т. пл. 121 °С), молекула которого имеет своеобразное бицикличское строение (рис. IX-49) с $d(PS) = 2{,}10$, $d(PP) = 2{,}20$, $d(PI) = 2{,}48$ Å. Известно и аналогичное по составу красное производное селена (т. пл. 155 °С).

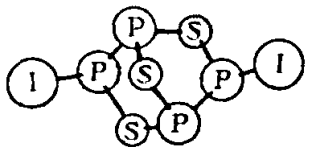


Рис. IX-49. Строение молекулы $P_4S_3I_2$.

79) Взаимодействие галогенидов фосфора с избытком жидкого аммиака ведет к первичному образованию амидов $P(NH_2)_3$ или $P(NH_2)_5$, дальнейшие превращения которых при последовательном нагревании системы описываются следующими схемами:

$$P(NH_2)_3 \xrightarrow{-NH_3} HNPNH_2 \xrightarrow{-NH_3} P_2(NH)_3 \xrightarrow{-H_2} P_4N_6 \xrightarrow{-N_2} \mathbf{PN}$$

$$\mathbf{PN} \xrightarrow{-N_2} (PNH_2)_5 \xrightarrow{-NH_3} HNP(NH_2)_3 \xrightarrow{-NH_3} NP(NH_2)_2 \xrightarrow{-NH_3} NPNH \xrightarrow{-NH_3} P_3N_5$$

Амиды фосфора крайне неустойчивы и не получены; малоустойчивы также продукты отщепления от них по одной молекуле аммиака — амидоимиды $HNPNH_2$ и $HNP(NH_2)_3$. Напротив, остальные азотные производные фосфора термически более или менее устойчивы. Так, отщепление аммиака от $NP(NH_2)_2$ происходит лишь при нагревании выше 125 °С в вакууме. Образующийся NPNH (т. н. ф о с ф а м) представляет собой легкий белый порошок, нерастворимый в воде, щелочах и кислотах.

Накаливание фосфама в вакууме выше 400 °С сопровождается отщеплением аммиака с образованием *нитрида* п я т и в а л е н т н о г о фосфора — P_3N_5. Дальнейшее накаливание последнего до 700 °С и выше ведет к распаду его на желтый (при 700 °С) или красно-коричневый (выше 700 °С) нитрид т р е х в а л е н т н о г о фосфора (PN) и свободный азот. Лишь выше 700 °С переходит в PN и бесцветный смешанный нитрид трех- и пятивалентного фосфора — P_4N_6 (следует отметить, что химическая индивидуальность этого аморфного и самовоспламеняющегося на воздухе вещества не бесспорна). Выше 800 °С PN распадается на элементы. Энергия диссоциации газообразной молекулы PN ($d = 1{,}49$ Å, $\mu = 2{,}75$) оценивается в 147 *ккал/моль*. Оба основных нитрида фосфора весьма устойчивы по отношению к воде, щелочам и кислотам.

80) Исходя из фосфама, по протекающей при 600 °С реакции $LiNH_2 + HNPN = NH_3\uparrow + LiPN_2$ может быть получен бесцветный кристаллический $LiPN_2$. Этот устойчивый в вакууме до 1000 °С двойной нитрид не взаимодействует с кислотами и щелочами.

81) Взаимодействие $OPCl_3$ или $SPCl_3$ с аммиаком (в хлороформе при низких температурах) ведет к образованию соответственно $OP(NH_2)_3$ или $SP(NH_2)_3$. Оба эти триамида представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде (но постепенно подвергающиеся гидролизу). Молекула $OP(NH_2)_3$ представляет собой искаженный тетраэдр с атомом P около центра и параметрами $d(OP) = 1{,}51$, $d(PN) = 1{,}66$ Å, $\kappa(OP) = 7{,}0$, $\kappa(PN) = 3{,}6$. Получено и аналогичное по составу производное гидразина — $OP(N_2H_3)_3$. Энергия простой связи P—N оценивается в 67 *ккал/моль*.

82) Известны многочисленные продукты замещения гидроксильных групп или атомов кислорода в кислородных кислотах фосфора на амино-группу ($—NH_2$), имино-группу ($=NH$) или атом азота ($\equiv N$). В частности, получены *аминофосфорные* кислоты — $NH_2PO(OH)_2$ и $(NH_2)_2PO(OH)$, представляющие собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Первая из этих кислот двухосновна ($K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-9}$), тогда как вторая ($K = 1 \cdot 10^{-5}$) может быть даже пятиосновной (за счет замещения на металл не только гидроксильного, но и аминных водородов). Наиболее характерны для обеих рассматриваемых кислот их труднорастворимые серебряные соли. Уже около 100 °С $NH_2PO(OH)_2$ легко изомеризуется в NH_4PO_3.

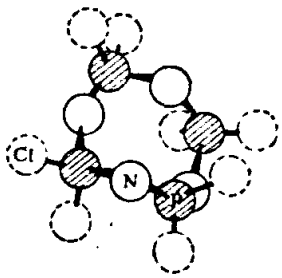


Рис. IX-50. Строение молекулы $(NPCl_2)_4$.

При нагревании до 210 °С в вакууме аминофосфат натрия $[H_2NPO(ONa)_2]$ переходит в $HN[PO(ONa)_2]_2$ (иминодифосфат) и затем при 450 °С — в $N[PO(ONa)_2]_3$ (нитрилотрифосфат). Другими хорошими примерами соединений рассматриваемого типа могут служить $O[PO(NH_2)_2]_2$ (тетрамид пирофосфорной кислоты) и изоструктурный ему $HN[PO(NH_2)_2]_2$ (тетрамид имидодифосфорной кислоты). Интересны соли гидразидодифосфорной кислоты — $(HO)_2OPNHNHPO(OH)_2$, окислением которых (например, перекисью водорода) могут быть получены соответствующие соли дназодифосфорной кислоты — $(HO)_2OPN = NPO(OH)_2$. Интересным производным является также $[OP(NH_2)NH]_4$, представляющий собой, по-видимому, восьмичленный цикл из поочередно расположенных групп $OPNH_2$ и NH. Нагревание его ведет к отщеплению аммиака по схеме: $OP(NH_2)NH = NH_3\uparrow + OPN$. Образующийся оксонитрид фосфора представляет собой аморфный белый порошок, нерастворимый ни в одном из обычных растворителей, нелетучий и не изменяющийся при нагревании до 750 °С. Выше этой температуры $(OPN)_n$ медленно разлагается на P_2O_5 и PN, причем полное разложение достигается лишь выдерживанием при 1000 °С под уменьшенным давлением. Известно и аналогичное оксонитриду по составу тиопроизводное — $(SPN)_n$.

83) При нагревании смеси PCl_5 с хлористым аммонием (под давлением) по суммарной схеме $nNH_4Cl + nPCl_5 = 4nHCl + (NPCl_2)_n$ образуется смесь *фосфонитрилхлоридов*, из которой путем фракционной перегонки в вакууме могут быть выделены некоторые индивидуальные соединения этого типа. Члены ряда с $n = 3$—6 представляют собой кристаллические вещества (т. пл. 114, 124, 41, 91 °С), а $(NPCl_2)_7$ — жидкость (т. пл. —18 °С). Все фосфонитрилхлориды бесцветны, нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях (несколько хуже других растворим тетрамер).

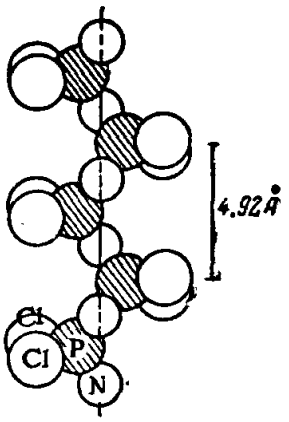


Рис. IX-51. Структура цепи фосфонитрилхлорида.

Строение $(NPCl_2)_3$ отвечает почти плоскому шестичлениому кольцу из поочередно расположенных атомов N и групп PCl_2 [$d(NP) = 1{,}60$, $d(PCl) = 1{,}98$ Å, $\angle NPN \approx \angle PNP \approx 120°$, $\angle ClPCl = 102°$ и расположен перпендикулярно к плоскости кольца]. Для $(NPCl_2)_4$ на основании рентгеновского исследования была предложена неплоская структура, схематически показанная на рис. IX-50. Аналогичную в принципе кольцевую структуру имеют, по-видимому, и остальные члены приведенного выше ряда. Молекулы их обладают небольшими (практически не зависящими от n) дипольными моментами: $\mu \approx 0{,}5$. Судя по значениям волновых чисел связи NP — 1220 и 1315 $см^{-1}$ — в $(NPCl_2)_3$ она менее прочна, чем в $(NPCl_2)_4$.

Нагревание фосфонитрилхлоридов до 250—350 °С вызывает их полимеризацию с образованием прозрачной эластичной массы, нерастворимой в органических растворителях, но сильно набухающей во многих из них. Напротив, нагревание этой массы («неорганического каучука») выше 350 °С ведет к ее деполимеризации. Полимеризация фосфонитрилхлоридов связана с разрывом колец и образованием длинных цепей (рис. IX-51). Нагревание фосфонитрилхлоридов выше 350 °С с добавками PCl_5 сопро-

вождается возникновением линейных полимеров типа $PCl_4(NHCl_2)_nCl$ со сравнительно небольшими значениями n. По неорганическим полимерам имеется обзорная статья *.

84) С химической стороны фосфонитрилхлориды характеризуются устойчивостью по отношению к действию воды, кислот и щелочей. Обусловлено это, по-видимому, прежде всего тем, что они не смачиваются водой. В эфирном растворе при взаимодействии с водой постепенно идет замещение хлора на гидроксильные группы, а при взаимодействии с аммиаком — на амино-группы. Интересны продукты присоединения $[NPCl_2]_3 \cdot 3SO_3$, $[NPCl_2]_3 \cdot HClO_4$ и $[NPCl_2]_4 \cdot 2HClO_4$, свидетельствующие о возможности проявления фосфонитрилхлоридами донорной функции. При нагревании смеси $(NPCl_2)_3 + 3PCl_5$ (в запаянной трубке) получается соединение вероятной структуры $[PCl_4^+][NPCl_3^-]$. Были также описаны бесцветные кристаллические вещества, отвечающие формулам $Cl_3PNP(O)Cl_2$ (т. пл. 35 °С), $Cl_2P(NPCl_3)_3$ т. пл. 170 °С с разл.) и $[Cl_3PNPCl_3^+][PCl_6^-]$ (т. пл. 310 °С).

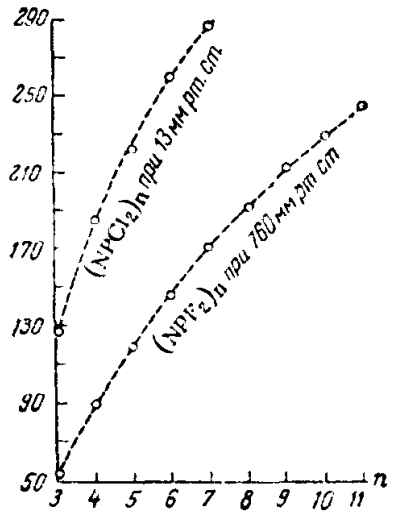


Рис. IX-52. Температуры кипения фосфонитрилгалидов, °С.

85) Известны (но хуже изучены) аналогичные фосфонитрилхлоридам производные фтора и брома. Низшие их представители — $(NPF_2)_3$, $(NPF_2)_4$, $(NPBr_2)_3$ и $(NPBr_2)_4$ — плавятся соответственно при 28, 30, 192 и 202 °С. Как видно из рис. IX-52, фосфонитрилфториды [известные вплоть до $(NPF_2)_{17}$] сравнительно летучи. По строению $(NPF_2)_3$ аналогичен соответствующему хлориду [$d(NP) = 1{,}56$, $d(PF) = 1{,}52$ Å], а молекула $(NPF_2)_4$ почти плоская с $d(NP) = d(PF) = 1{,}51$ Å. Получены были также некоторые смешанные фторохлориды или хлоробромиды типа $N_3P_3Г_6$ и фторохлориды $N_4P_4Г_8$. Для последнего типа известен весь последовательный ряд соединений с их точками плавления и кипения (°С):

FCl_7	F_2Cl_6	F_3Cl_5	F_4Cl_4	F_5Cl_3	F_6Cl_2	F_7Cl
63	23	10	−23	−28	−21	−5
301	267	232	205	178	147	117

Аналогичные приведенным выше иодистые производные неизвестны. Интересно изменение волновых чисел связи NP в соединениях $(NPГ_2)_3$: 1297 (F) — 1220 (Cl) — 1170 (Br) $см^{-1}$. По-видимому, по данному ряду галоидов эта связь ослабевает. Следует отметить сильное раздражение глаз и дыхательных органов парами фосфонитрилгалогенидов (наступающее не сразу, а через несколько часов после неосторожной работы с ними).

86) Конечными продуктами гидролиза фосфонитрилхлоридов при взаимодействии с водой их эфирных растворов являются соответствующие *метафосфимовые кислоты* — $[HNPO(OH)]_n$, известные для членов ряда с $n = 3$—6. Все они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, более или менее растворимые в воде. Строение их выражается кольцевыми формулами с чередующимися группами NH и PO(OH).

Для метафосфимовых кислот характерно замещение металлами лишь водородов гидроксильных групп. Однако в аммиачной среде могут быть замещены серебром и имидные водороды. Подобно самим кислотам, соли их, как правило, бесцветны и растворимы в воде. Свободные кислоты в растворе постепенно подвергаются гидролизу с образованием в конечном счете фосфата аммония, причем наиболее устойчива $[HNPO(OH)]_4$.

87) Простейшим фосфонитриламидом является $[NP(NH_2)_2]_3$ (т. пл. 162 °С). Были получены аналогичные ему гидразинид $[NP(NHNH_2)_2]_3$ и азид $[NP(N_3)_2]_3$, а также многочисленные органические производные фосфонитрилгалидов, например

* Ван Возер Дж., Успехи химии, 1969, № 6, 1108.

$[NP(CH_3)_2]_4$ или $[NP(OCH_3)_2]_n$ с $n = 3 \div 8$. По фосфонитрилгалидам и их производным имеется обзорная статья *.

88) Подобно азоту, фосфор проходит в природе определенный цикл превращений. При образовании земной коры часть фосфора была, вероятно, связана металлами, причем получившиеся фосфиды вошли в состав более глубоких слоев земной оболочки. Другая часть соединилась с кислородом в P_2O_5. Этот кислотный ангидрид, комбинируясь с окисламн металлов, образовал затем ряд минералов, в большинстве которых наряду с P_2O_5 оказались включенными и другие кислотные окислы. Подобные фосфорнокислые или смешанные минералы в последующие геологические эпохи постепенно разлагались под действием воды и углекислого газа с частичным выделением растворимых солей фосфорной кислоты.

Последние, вероятно, играли значительную роль при возникновении простейших живых организмов. Дальнейшее развитие на Земле растительного покрова повело к извлечению фосфорнокислых солей из почвы с переводом их в сложные фосфорсодержащие белковые вещества, которые с растительной пищей попадали затем в организмы животных и подвергались там дальнейшей переработке. После отмирания животных и растений их останки попадали обратно в почву, где фосфорсодержащие соединения постепенно распадались с образованием в конечном счете солей фосфорной кислоты. Таким образом, весь круговорот фосфора в природе может быть выражен простой суммарной схемой: **Р почвы $\rightleftarrows$ Р белка.** Почва, следовательно, получает обратно столько же фосфора, сколько было из нее взято. Так как фосфорнокислые соли прочно удерживаются ею и почти не вымываются водой, содержание фосфора на том или ином участке земной поверхности при свободном протекании природных процессов с течением времени либо не изменяется, либо изменяется лишь незначительно.

Существенную поправку вносит в этот баланс сознательная деятельность человека. Приводимые ниже в качестве примера культурные растения при своем произрастании извлекают из почвы следующие средние количества фосфора (*кг* на тонну):

Озимая рожь		Яровая пшеница		Картофель		Сахарная свекла	
зерно	солома	зерно	солома	клубни	ботва	корни	ботва
3,7	1,1	3,7	0,9	0,7	0,7	0,4	0,4

В результате урожан всего мира ежегодно уносят с полей около 10 млн. *т* фосфора. Так как природных источников пополнения почвы его соединениями почти не существует, постепенно развивающийся в ней «фосфорный голод» проявляется более остро, чем азотный.

§ 6. Подгруппа мышьяка. Содержание элементов этой подгруппы в земной коре сравнительно невелико и по ряду *мышьяк* ($1 \cdot 10^{-4}$ %) — *сурьма* ($5 \cdot 10^{-6}$ %) — *висмут* ($2 \cdot 10^{-6}$ %) уменьшается. Встречаются они главным образом в виде сернистых минералов — реальгара (As_4S_4), аурипигмента (As_2S_3), сурьмяного блеска (Sb_2S_3) и висмутового блеска (Bi_2S_3). Примеси всех трех элементов часто содержатся в рудах различных металлов. [1, 2]

Для получения As, Sb и Bi их сернистые руды обжигают на воздухе, причем сульфиды переходят в окислы, которые затем восстанавливают углем. Реакции идут по схемам

$$2Э_2S_3 + 9O_2 = 6SO_2 + 2Э_2O_3 \quad \text{и} \quad Э_2O_3 + 3C = 3CO + 2Э$$

В свободном состоянии элементы подгруппы мышьяка имеют металлический вид и довольно хорошо проводят тепло и электричество. Од-

* Грибова И. А., У. Бан-юань, Успехи химии, 1961, № 1, 3.

нако они очень хрупки и легко могут быть измельчены в порошок. Важнейшие их константы (наряду с соответствующими данными для азота и фосфора) сопоставлены ниже:

Элемент	При обычных условиях		Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность в твердом состоянии, $г/см^3$
	агрегатное состояние	цвет			
N	газ	бесцветный . . .	—210	—196	1,0
P	тверд.	белый	44	257	1,8
As	»	серебристый . .	817 (36 *атм*)	615	5,7
Sb	»	серебристый . .	631	1634	6,7
Bi	»	красноватый . .	271	1552	9,8

На воздухе при обычных условиях Sb не изменяется, а As и Bi слегка окисляются с поверхности. Ни в воде, ни в органических растворителях мышьяк и его аналоги нерастворимы. Со многими металлами они легко дают сплавы.[3–12]

В ряду напряжений As, Sb и Bi располагаются между водородом и медью. Поэтому водорода из кислот они не вытесняют, но могут быть переведены в раствор действием окислителей, например, по реакциям:

$$2As + 5Cl_2 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

$$Bi + 4HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

Растворимые производные всех трех элементов ядовиты.[13–15]

При нагревании на воздухе As, Sb и Bi сгорают с образованием окислов общей формулы $Э_2O_3$. Легко соединяются они также с галоидами и серой. Образование определенных соединений с металлами для рассматриваемых элементов менее характерно, чем для азота и фосфора, однако все же известны некоторые аналогичные нитридам и фосфидам арсениды, антимониды и висмутиды, например Mg_3As_2, Mg_3Sb_2 и Mg_3Bi_2.

Действием на них разбавленных кислот могут быть получены аналогичные аммиаку и фосфину мышьяковистый («арсин»), сурьмянистый («стибии») и висмутистый («висмутин») водороды общей формулы $ЭH_3$. Реакции идут по схеме:

$$Mg_3Э_2 + 6HCl = 3MgCl_2 + 2ЭH_3$$

Так как соединения эти малоустойчивы, больший или меньший распад их на элементы имеет место уже в момент образования и поэтому практически они всегда выделяются в смеси с водородом. Особенно это относится к BiH_3, который из-за своей чрезвычайной неустойчивости почти не изучен.

Арсин и стибин представляют собой бесцветные, очень ядовитые газы с чесночным (AsH_3) или похожим на сероводородный (SbH_3) запахом. Они довольно хорошо растворимы в воде, но химически с ней не взаимодействуют. Характерные для аммиака реакции присоединения не наблюдаются у арсина и стибина. Оба они являются очень сильными восстановителями, при нагревании легко разлагаются на элементы, а будучи подожжены на воздухе, сгорают с образованием воды и соответствующих окисей.[16–23]

Окиси As, Sb и Bi отвечают общей формуле $Э_2O_3$. Они легко образуются при нагревании элементов на воздухе и представляют собой твердые вещества белого (As_2O_3 и Sb_2O_3) или желтого (Bi_2O_3) цвета. Мышьяковистый ангидрид (As_2O_3) довольно хорошо растворим в воде, тогда как обе другие окиси почти нерастворимы.

Химические свойства *гидроокисей* $Э(OH)_3$ по ряду As—Sb—Bi изменяются весьма закономерно. Все они амфотерны, причем у $As(OH)_3$ преобладает кислотный характер, у $Sb(OH)_3$ — основной, а у $Bi(OH)_3$ кислотная функция выражена столь слабо, что обнаруживается лишь по незначительной растворимости этой гидроокиси в крепких растворах сильных щелочей. Таким образом, кислотный характер гидроокисей $Э(OH)_3$ по ряду As—Sb—Bi быстро ослабевает.[24, 25]

Мышьяковистая кислота (H_3AsO_3) известна лишь в растворе. Гидроокись сурьмы (иначе, сурьмянистая кислота) и $Bi(OH)_3$ представляют собой белые хлопьевидные осадки. Для обоих элементов характерны продукты частичного обезвоживания гидроокисей — SbO(OH) и BiO(OH). Отвечающие им радикалы — SbO (антимонил) и BiO (висмутил) часто входят как таковые в состав солей и играют в них роль одновалентных металлов.

Растворенная часть гидроокисей As и Sb способна диссоциировать одновременно по суммарным схемам

$$Э''' + 3OH' \rightleftarrows Э(OH)_3 \equiv H_3ЭO_3 \rightleftarrows 3H^+ + ЭO_3'''$$

При добавлении к раствору кислот равновесия смещаются влево и образуются соли катионов $Э^{3+}$, а при добавлении щелочей равновесия смещаются вправо и получаются соответственно мышьяковистокислые (арсениты) или сурьмянистокислые (антимониты) соли с анионом $ЭO_3^{3-}$. Кислотная диссоциация может протекать также с отщеплением молекулы воды по типу $H_3ЭO_3 \rightleftarrows H^+ + ЭO_2' + H_2O$, причем получаются соли *мета*мышьяковистой ($HAsO_2$) и *мета*сурьмянистой ($HSbO_2$) кислот. Обе они являются очень слабыми.[26]

Так как основные свойства гидроокисей $Э(OH)_3$ по ряду As—Sb—Bi усиливаются, по тому же ряду возрастает и устойчивость солей с катионом $Э^{3+}$. В частности, соли кислородных кислот для As^{3+} в свободном состоянии вообще не выделены, для Sb^{3+} известны лишь единичные их представители, тогда как бесцветный $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ является наиболее обычным соединением висмута. Растворимые производные Sb^{3+} и Bi^{3+} легко разлагаются водой с выделением основных солей.[27–30]

Параллельно с ослаблением кислотных и усилением осиовных свойств гидроокисей $Э(OH)_3$ по ряду As^{III}—Sb^{III}—Bi^{III} ослабляются также и восстановительные, т. е. уменьшается тенденция элементов к переходу в соединения их высшей валентности. Мышьяковистая кислота, будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой окисляется уже значительно труднее. Сурьмянистая кислота типичным восстановителем вообще не является, хотя окисление ее в щелочной среде и идет довольно легко. Наконец, гидроокись висмута может быть окислена только в сильнощелочной среде и наиболее сильными окислителями.

Высшие окислы As и Sb — *мышьяковый ангидрид* (As_2O_5) и *сурьмяный ангидрид* (Sb_2O_5) — могут быть получены осторожным нагреванием их гидратов, образующихся при окислении элементарных As и Sb крепкой азотной кислотой. Мышьяковый ангидрид представляет собой белую стекловидную массу, расплывающуюся на воздухе. Желтоватый порошок сурьмяного ангидрида очень мало растворим в воде.

Отвечающая As_2O_5 *мышьяковая кислота* (H_3AsO_4) может быть получена по реакции

$$3As + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3AsO_4 + 5NO$$

Она легкорастворима в воде и по силе приблизительно равна фосфорной. Для Sb_2O_5 определенные гидратные формы нехарактерны, и белый аморфный осадок $xSb_2O_5 \cdot yH_2O$ изменяет свой состав в зависимости от условий выделения. В воде он почти нерастворим. Кислотные свойства сурьмяной кислоты выражены довольно слабо.

Соли мышьяковой кислоты (мышьяковокислые, или арсенаты) производятся главным образом от *орто*гидрата (H_3AsO_4) и похожи по свойствам на соответствующие фосфаты. Соли сурьмяной кислоты (сурьмянокислые, или антимонаты) производятся обычно от гексагидроксосурьмяной кислоты — $H[Sb(OH)_6]$, отвечающей гидратированной *мета*-форме: $HSbO_3 \cdot 3H_2O$. Подобно фосфатам, арсенаты и антимонаты, как правило, бесцветны и труднорастворимы в воде.[31, 32]

При действии некоторых сильных окислителей (Cl_2 и т. п.) на суспензию гидроокиси висмута в концентрированном растворе NaOH или KOH образуются нерастворимые производные пятивалентного висмута, окрашенные в цвета от фиолетового до желтого. Состав их более или менее близок к формулам $NaBiO_3$ или $KBiO_3$. Эти висмутаты являются чрезвычайно сильными окислителями. Так, в кислой среде двухвалентный марганец легко окисляется ими до семивалентного.[33]

Сравнительная окислительно-восстановительная активность элементов подгруппы мышьяка в характерных для них трех- и пятивалентном состояниях может быть выражена следующей схемой:

As^{III} Sb^{III} Bi^{III} ← Усиление восстановительных свойств

As^{V} Sb^{V} Bi^{V} → Усиление окислительных свойств

Окислительные свойства мышьяковой и сурьмяной кислот заметно проявляются лишь в кислой среде, причем первая способна окислить HI до I_2, а вторая — даже HCl до Cl_2 по обратимым реакциям

$$H_3AsO_4 + 2HI \rightleftarrows H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$$

$$H_3SbO_4 + 5HCl \rightleftarrows SbCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$$

Производные пятивалентного висмута являются окислителями уже не только в кислой, но и в щелочной среде.[34]

Весьма характерные для As, Sb и Bi *сернистые* соединения могут быть получены как взаимодействием этих элементов с серой при нагревании, так и обменным разложением в растворах. Полученные сухим путем (а также природные) Bi_2S_3 и Sb_2S_3 представляют собой серо-черные кристаллические вещества. Из растворов Bi_2S_3 выделяется в виде коричнево-черного, Sb_2S_3 и Sb_2S_5 — оранжево-красных, а As_2S_3 и As_2S_5 — ярко-желтых порошков. Все эти сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах (не являющихся одновременно окислителями). Сульфиды мышьяка нерастворимы и в концентрированной HCl, но крепкая азотная кислота (и царская водка) растворяет их по реакции, например:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 15H_2SO_4 + 40NO$$

Сульфиды As, Sb и Bi проявляют некоторую аналогию свойств с окислами тех же элементов. Подобно тому как окислы As и Sb при взаимодействии со щелочами дают соли кислот $H_3ЭO_3$ или $H_3ЭO_4$,

сульфиды их образуют с растворимыми сернистыми металлами соли соответствующих *тиокислот* (т. е. кислот, в которых кислород замещен на серу), например, по реакциям

$$3(NH_4)_2S + As_2S_3 = 2(NH_4)_3AsS_3 \quad \text{и} \quad 3(NH_4)_2S + As_2S_5 = 2(NH_4)_3AsS$$

Так же протекает процесс и для сульфидов сурьмы. Напротив, Bi_2S_3 с растворимыми сернистыми солями почти не реагирует. Сульфид этот, следовательно, ведет себя аналогично почти нерастворимому в щелочах окислу (Bi_2O_3).

Соли тиомышьяковистой (H_3AsS_3), тиомышьяковой (H_3AsS_4) кислот и соответствующих тиокислот сурьмы вполне устойчивы. Как правило, они имеют желтый или красный цвет. Производные Na, K и NH_4 в воде растворимы хорошо, большинство остальных — плохо. Некоторые тиоарсениты и тиоарсенаты применяются для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

В отличие от своих солей, свободные тиокислоты неустойчивы и разлагаются на соответствующий сульфид и сероводород, например, по схемам:

$$2H_3AsS_3 = AsS_3\downarrow + 3H_2S \quad \text{и} \quad 2H_3AsS_4 = As_2S_5\downarrow + 3H_2S$$

Поэтому при подкислении раствора тиосоли отвечающий ей сульфид выпадает в осадок по реакции, например:

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = 6NH_4Cl + As_2S_5\downarrow + 3H_2S$$

Образование и распад тиосолей As и Sb имеют большое значение для качественного химического анализа.[35–37]

Галоидные соединения As, Sb и Bi легко образуются при прямом взаимодействии элементов. Галогениды типа $ЭГ_3$ известны для всех рассматриваемых элементов и галоидов, тогда как из представителей типа $ЭГ_5$ более или менее устойчивы лишь производные фтора и $SbCl_5$.

Практически приходится иметь дело почти исключительно с хлоридами. При обычных условиях $AsCl_3$ и $SbCl_5$ — вещества жидкие, а $SbCl_3$ и $BiCl_3$ — твердые. Все четыре хлорида бесцветны и хорошо растворимы в воде, но подвергаются сильному гидролизу. С хлоридами некоторых одновалентных металлов они способны образовывать комплексные соединения, главным образом типов $M[ЭCl_4]$ и $M[SbCl_6]$.[38–54]

Дополнения

1) Соединения As, Sb и Bi были известны еще в древнем Египте. Получение элементарного мышьяка из его природного сульфида описано в энциклопедии Зосимоса (I § 1 доп. 5), а при раскопках Вавилона были найдены сосуды из сурьмы, изготовленные за 3000 лет до н. э. Первые упоминания о металлическом висмуте содержатся в алхимических сочинениях XV века. У мышьяка и висмута в природе существуют только ^{75}As и ^{209}Bi, тогда как сурьма состоит из двух изотопов — ^{121}Sb (57,25%) и ^{123}Sb (42,75%).

2) По структуре внешних электронных слоев атомы мышьяка ($4s^24p^3$), сурьмы ($5s^25p^3$) и висмута ($6s^26p^3$) подобны атому фосфора и в своем основном состоянии тоже трехвалентны. Их последовательные энергии ионизации (*эв*) сопоставлены ниже:

	I	II	III	IV	V
As	9,81	18,63	28,34	50,1	62,6
Sb	8,64	16,5	25,3	44,1	56
Bi	7,29	16,68	25,56	45,3	56,0

3) Обычные формы всех трех элементов характеризуются одиотипиой слоистой структурой кристаллов (рис. IX-53). Каждый атом связан с тремя другими того же слоя [d = 2,5 (As), 2,90 (Sb), 3,10 Å (Bi)] и имеет трех ближайших соседей в другом слое [d = 3,33 (As), 3,36 (Sb), 3,47 Å (Bi)]. Как видио из приведенных цнфр, разлнчие ядериых расстояний пря переходе по ряду As—Sb—Bi последовательно уменьшается (0,83—0,46—0,37), т. е. происходнт некоторое прнблнжение к характерному для типичных металлов равенстиу ядерных расстояний от каждого данного атома до всех его соседей. Вместе с тем относительная (Hg = 1) электропроводность элементов по ряду As (2,7) — Sb (2,5) — Bi (0,8) не только не возрастает, но даже умеиьшается. Повышенне давленія влияет на электросопротнвление всех трех элементов очень разлнчно (рнс. IX-54). Сурьма способна образовывать смешанные кристаллы и с As, и с Bi, но последние не образуют их друг с другом. В жидком состояини элемеиты подгруппы мышьяка смешиваются при любых соотношеннях.

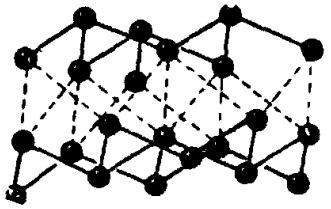


Рис. IX-53. Схема структуры слоя в кристаллах As, Sb и Bi.

4) При нагреваннн (в отсутствие воздуха) As возгоняется (т. возг. 615 °C). Пар состоит нз молекул As_4 с нничтожиой (порядка 0,03%) примесью молекул As_2. При дальнейшем его нагреваини равновесне по схеме $Э_4 \rightleftarrows 2Э_2 \rightleftarrows 4Э$ все более смещается вправо. То же самое характерно для паров сурьмы и висмута, которые прн температурах кипеиня имеют следующие составы: 49% Sb_4 + 49% Sb_2 + 2% Sb и 49% Bi_2 + 51% Bi.

Энергии диссоцяацни (*ккал/моль*) двухатомных молекул по ряду N_2(226) — P_2 (117) — As_2(92) — Sb_2(72) — Bi_2(47) последовательно уменьшаются. Силовые константы связей As≡As и Sb≡Sb равны соответственно 4,0 и 2,6. Так же как у элементов ряда O—Te (VIII § 4 доп. 11), связь между атомамн ослабевает по мере возрастания их размеров. Теплоты атомизацин элементов (при 25 °C) равны 69 (As), 64 (Sb) и 50 (Bi) *ккал/г-атом*.

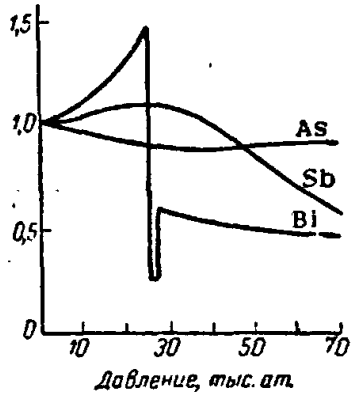


Рис. IX-54. Влияние давления на относительное электросопротивление.

5) Подобно фосфору, *мышьяк* способен существовать в нескольких аллотропических формах, из которых наиболее устойчнва обычная серая. С повышеннем давления ее температура плавления довольно быстро возрастает (достнгая 950 °C прн 60 тыс. *ат*). При очень быстром охлаждеинн паров получается желтый мышьяк с плотностью 2,0 *г/см*^{3}, довольно хорошо растворимый в сероуглероде (около 8% прн 20 °C) и образующий при упаривании такого раствора желтые кристаллы. Последние слагаются из молекул As_4, имеющнх, как и у фосфора (рис. IX-33), структуру правильного тетраэдра [d(AsAs) = = 2,44 Å, $к$(AsAs) = 1,5, энергия связи 40 *ккал/моль*]. На воздухе желтый мышьяк легко окисляется, а под действнем света быстро переходит в серую форму (теплота перехода 1,8 *ккал/г-атом*). При возгонке As в струе водорода образуется аморфный черный мышьяк с плотностью 4,7 *г/см*^{3}. Последний не окисляется на воздухе, но выше 270 °C переходнт в серую форму (теплота перехода 1 *ккал/г-атом*).

6) Элементарный мышьяк используется главным образом в качестве добавки (порядка 0,3%) к свинцу при выработке дроби. Добавка эта повышает твердость металла и сообщает ему способность застывать в виде капель строго шарообразной формы. Соединения мышьяка прнменяются в медицине, при выделке кож и мехов, в стекольном, фарфоровом и другнх пронзводствах. Важной областью нх нспользования является сельское хозяйство, где различные производные As служат одним нз основных средств борьбы с вреднтелямн культурных растеиий. Ежегодная мировая добыча As составляет около 50 тыс. *т* (без СССР). По мышьяку имеется монография *.

* Рцхиладзе В. Г. Мышьяк. М., «Металлургия», 1969, 189 с.

7) Теплота плавления *сурьмы* равна 4,8 *ккал/г-атом*, а теплота испарения 30 *ккал/г-атом*. С увеличением давления температура плавления снижается до 567 °С при 57 *кбар*, что соответствует тройной точке для Sb I, Sb II и жидкости. Температура плавления Sb II с дальнейшим ростом давления повышается (достигая уже 600 °С при 65 *кбар*). В отношении аллотропии под обычным давлением сурьма похожа на мышьяк. Ее желтая форма может быть получена окислением SbH_3 озонированным кислородом при —90 °С. Она всегда содержит значительную (порядка 10 атомных %) примесь химически связанного водорода. Повышение температуры сопровождается отщеплением SbH_3 и переходом в черную сурьму (с плотностью 5,3 *г/см*³), которую можно получить и быстрой конденсацией паров Sb. Черная форма уже при слабом нагревании переходит в обычную серую. При электролизе сильно охлажденных концентрированных растворов $SbCl_3$ на катоде осаждается похожая на графит аморфная масса (плотность 5,8 *г/см*³), содержащая в своем составе значительные количества хлора. Трение вызывает ее экзотермический распад, сопровождающийся выделением белого дыма. Неустойчивость этой «взрывчатой» сурьмы связана, по-видимому, с одновременным наличием в ней структурных элементов и металла (атомов Sb), и соли (ионов $SbCl_2^+$, $SbCl^{2+}$ и Cl^-). Под давлением около 85 тыс. *ат* обычная сурьма переходит в какую-то иную аллотропическую форму.

8) Сурьма является важной составной частью некоторых ответственных сплавов (типографский шрифт, сплавы для подшипников и др.). Она применяется также при изготовлении шрапнельных пуль. Добавка к свинцу уже 1% Sb сильно повышает его твердость, что имеет большое значение для производства свинцовых труб. Соединения сурьмы используются в резиновой, стекольной, красильной, спичечной и других отраслях промышленности. Ежегодная мировая добыча Sb составляет около 50 тыс. *т* (без СССР).

9) Помимо обычной формы, для *висмута* при высоких давлениях было установлено наличие еще четырех модификаций (рис. IX-55). Детально они пока не изучены.

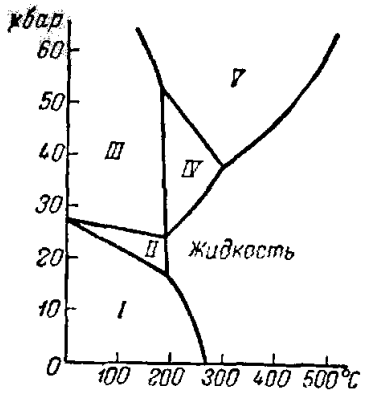


Рис. IX-55. Диаграмма состояния висмута.

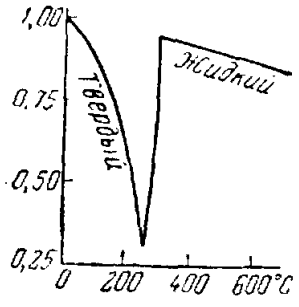


Рис. IX-56. Изменение относительной электропроводности висмута с температурой.

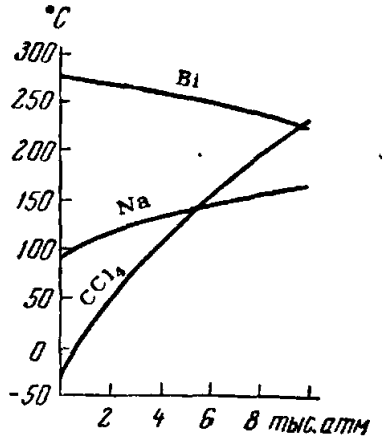


Рис. IX-57. Типичные случаи кривых плавления.

Имеются также указания на возможность получения (нагреванием металла до 110 °С в 70%-ном растворе $HClO_4$) «взрывчатого» Bi, аналогичного соответствующей форме сурьмы.

Обычная форма висмута обладает некоторыми интересными особенностями. Как видно из рис. IX-56, электропроводность металлического Bi резко изменяется в момент плавления (теплота плавления 2,6 *ккал/г-атом*). Объем висмута при плавлении заметно уменьшается, т. е. он (подобно воде) ведет себя в этом отношении аномально.

10) Так как объем висмута при плавлении уменьшается, увеличение внешнего давления понижает точку плавления. Напротив, у «нормально» ведущих себя веществ точка плавления при увеличении внешнего давления должна повышаться. На рис. IX-57 показан характер соответствующих кривых для типичных случаев. Из рисунка видно,

что при очень значительных изменениях внешнего давления температура плавления может быть иногда (например, у CCl_4) смещена весьма сильно, тогда как небольшие его колебания на температуры плавления практически не влияют.

11) Висмут служит главным образом для изготовления различных сплавов, которым он обычно сообщает легкоплавкость. Сплавы эти важны для противопожарной арматуры, сигнальных аппаратов, а также широко используются в качестве припоев. Соединения Bi применяются главным образом в медицине, косметике и в стекольной промышленности. Ежегодная мировая добыча Bi составляет около 10 тыс. *т* (без СССР).

12) Легкоплавкие сплавы состоят обычно из Bi, Pb, Sn и Cd с преобладанием висмута. Температуры их плавления сильно зависят от состава. Так, сплав 50% Bi с 25% Pb, 12,5% Sn и 12,5% Cd плавится при 60,5 °C; сплав 50% Bi с 27% Pb, 13% Sn и 10% Cd — при 70 °C и т. д. Иногда применяются и легкоплавкие сплавы без кадмия или с заменой его на ртуть. Например, сплав 50% Bi с 30% Pb и 20% Sn плавится при 92 °C, сплав 36% Bi с 28% Pb, 6% Cd и 30% Hg — при 48 °C. Сплав 53,5% Bi, 41,5% Pb и 5% Hg пригоден для изготовления металлических карандашей, а сплав 20% Bi с 80% Hg хорошо пристает к стеклу и применяется иногда для «серебрения» стеклянных поверхностей. Для спаивания стекла с металлом удобно пользоваться сплавом 50% Pb, 37,5% Bi и 12,5% Sn. Сплав 57% Pb с 29% Bi и 14% Hg легко плавится при трении.

13) Схема нормальных окислительно-восстановительных потенциалов (*в*) мышьяка и его аналогов (в кислой среде) приводится ниже:

	−3	0	+3	+5
As	−0,60	+0,23	+0,56	
Sb	−0,51	+0,21	+0,58	
Bi	(−0,8)	+0,32	(+1,6)	

Цифры в скобках представляют собой приблизительные оценки.

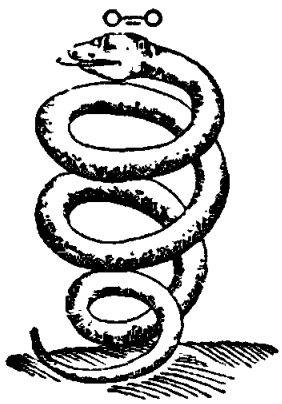


Рис. IX-58. Алхимический символ мышьяка.

14) Крепкая серная кислота при нагревании переводит мышьяк в As_2O_3, а сурьму и висмут — в сульфаты $Э_2(SO_4)_3$. Разбавленная азотная кислота окисляет As и Sb соответственно до H_3AsO_3 и Sb_2O_3, а концентрированная — до H_3AsO_4 и Sb_2O_5. Висмут растворяется в разбавленной азотной кислоте с образованием $Bi(NO_3)_3$, тогда как крепкая кислота его пассивирует. Растворы щелочей сами по себе на рассматриваемые элементы не действуют, но в присутствии кислорода медленно разъедают As и Sb.

15) Ничтожные количества мышьяка содержатся во всех животных и растениях. Наиболее богаты им морские организмы. Так, ламинария (VII § 4 доп. 4) содержит до 0,01% As. Содержание его в человеческом организме составляет около 0,00001%.

Очень малые дозы мышьяка стимулируют жизненные процессы, тогда как в более значительных дозах он сильно ядовит. Эта ядовитость мышьяка нашла свое наглядное отражение в его алхимическом символе (рис. IX-58). Острое отравление проявляется не сразу после введения яда. Оно сопровождается появлением болей в животе, рвоты и поноса. Обычным средством первой помощи является питье молока или прием внутрь свежеприготовленной сильным взбалтыванием MgO с раствором $Fe_2(SO_4)_3$ взвеси $Fe(OH)_3$ в воде (по чайной ложке через каждые 10 *мин*). При хронических отравлениях очень малыми дозами As постепенно развиваются расстройства пищеварительного тракта, поражения слизистых оболочек и т. д. Предельно допустимой концентрацией As в воздухе производственных помещений считается 0,0003 *мг/л*.

Сурьма обладает сходным с мышьяком, но слабее выраженным ядовитым действием. Токсичность обоих элементов в трехвалентном состоянии выше, чем в пятивалентном. Висмут значительно менее токсичен и по характеру вызываемого им отравления более похож не на мышьяк, а на ртуть.

16) Ход изменения теплот образования арсенидов, антимонидов и висмутидов одного и того же металла существенно зависит от его природы. Примерами могут

служить ряды: Na_3As (52) — Na_3Sb (51) — Na_3Bi (48 *ккал/моль*) и Ca_3As_2 (139) — Ca_3Sb_2 (114) — Ca_3Bi_2 (75 *ккал/моль*). Как видно из этих данных, для соединений Na теплоты образования почти одинаковы, а в случае Ca — очень различны.

17) Помимо разложения арсенидов и антимонидов кислотами, арсин и стибин могут быть получены также действием водорода в момент выделения на самые разнообразные растворимые соединения мышьяка и сурьмы, например, по реакции: $As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 6ZnCl_2 + 2AsH_3 + 3H_2O$. Молекулы AsH_3 и SbH_3 имеют структуры треугольных пирамид с углом при вершине соответственно 92° и 91° [$d(AsH) = 1{,}52$, $d(SbH) = 1{,}71$ Å.] Полярность обеих молекул очень мала ($\mu = 0{,}22$ и $0{,}12$), а энергии связей As—H [$k(AsH) = 2{,}7$] и Sb—H оцениваются соответственно в 69 и 61 *ккал/моль*. Ионизационный потенциал AsH_3 равен 10,6 *в*.

18) Хотя и арсин (т. пл. —117, т. кип. —62 °C), и стибин (т. пл. —94, т. кип. —18 °C) являются эндотермичными соединениями (теплоты образования из элементов соответственно —16 и —35 *ккал/моль*), при обычных условиях они более или менее устойчивы. Термический распад AsH_3 становится заметным около 300 °C. Еще легче наступает аналогичный распад SbH_3, который при нагревании стибина в отсутствие достаточного избытка водорода может иметь взрывной характер. Наконец, BiH_3 (теплота образования которого оценивается в —55 *ккал/моль*) очень быстро распадается на элементы уже при обычных условиях. Термический распад арсина и стибина используется при глубокой очистке этих элементов.

Растворимость AsH_3 и SbH_3 в воде составляет приблизительно 1 : 5 по объему. В органических растворителях она значительно выше (например, один объем сероуглерода поглощает до 250 объемов SbH_3). Для мышьяковистого водорода известен устойчивый лишь ниже —10 °C кристаллогидрат $AsH_3 \cdot 6H_2O$. Последовательное образование желтого $AsH(HgCl)_2$, коричневого $As(HgCl)_3$ и черного Hg_3As_2 при действии арсина на хлорную ртуть используется иногда для его открытия.

19) В смесях AsH_3 с HI или HBr при низких температурах методом инфракрасной спектроскопии (III § 6 доп. 9) было установлено частичное образование ионов арсония (AsH_4^+). Ионы SbH_4^+ в аналогичных условиях не образуются.

20) Мышьяковистый водород является одним из сильнейших неорганических ядов. Отравление им может иметь место, в частности, при всех случаях получения больших количеств водорода взаимодействием цинка или железа с кислотами, если исходные продукты содержат примесь мышьяка (что бывает очень часто) и работа ведется без соблюдения достаточных мер предосторожности. Опасность усугубляется тем, что первые признаки отравления (озноб, рвота и др.) появляются обычно лишь спустя несколько часов после вдыхания AsH_3. Основным средством первой помощи является свежий воздух при полном покое пострадавшего. Подобно AsH_3, но слабее, действует на организм и SbH_3. Если смесь обоих гидридов пропускать сквозь разбавленный раствор $AgNO_3$, то мышьяк будет в растворе (как H_3AsO_3), а сурьма — в осадке (как Sb_2O_3).

21) Легко протекающий при нагревании распад мышьяковистого водорода на элементы лежит в основе метода открытия мышьяка, которым обычно пользуются при судебно-медицинских и санитарных анализах. Для проведения реакции испытуемый материал обрабатывают цинком и соляной кислотой, пропуская выделяющиеся газы сквозь нагретую стеклянную трубку. При наличии As около места нагрева образуется блестящий черный налет («зеркало») элементарного мышьяка. Применяемые для определения цинк и соляная кислота должны быть при помощи «холостого» (т. е. выполняемого *без* испытуемого материала) опыта тщательно проверены на отсутствие примесей мышьяка.

Следует отметить, что сурьма дает реакцию, аналогичную мышьяку. Природа «зеркала» может быть установлена по его летучести при нагревании или по отношению к раствору NaOCl (в котором As растворяется, а Sb не растворяется). Аналогично сурьме (но лишь в малой степени) может вести себя при этой реакции и висмут.

22) Действием эфирного раствора $SnCl_2$ на солянокислый раствор $AsCl_3$ может быть получен нерастворимый в воде, щелочах и кислотах коричневый порошок состава As_2H_2. Вещество это легко окисляется и имеет тенденцию к самопроизвольному

распаду на элементы. Имеются также указания на возможность получения устойчивого лишь при низких температурах гидрида As_2H_4. Твердые серые гидриды сурьмы и висмута частично образуются, по-видимому, при восстановлении $SbCl_3$ или $BiCl_3$ водородом в момент выделения.

23) При пропускании AsH_3 в жидкий аммиак, содержащий растворенный металлический калий, жидкость окрашивается в ярко-желтый цвет. После испарения NH_3 остается аналогичное амиду калия мышьяковистое производное — $KAsH_2$. Его термическое разложение (по схеме $KAsH_2 = H_2 + KAs$) идет лишь выше 80 °С, тогда как $NaAsH_2$ и $LiAsH_2$ разлагаются соответственно уже при 10 и 0 °С. Таким же путем был получен и красно-коричневый $KSbH_2$, менее устойчивый, чем $KAsH_2$.

24) Теплоты образования окисей As, Sb и Bi составляют соответственно 159, 169 и 138 *ккал/моль*. Для мышьяковистого ангидрида (иногда называемого «белым мышьяком»), кроме октаэдрической модификации (т. пл. 278 °С), известны две другие: устойчивая выше 200 °С моноклинная (т. пл. 314 °С) и устойчивая выше 310 °С стекловидная. Жидкий As_2O_3 кипит при 461 °С. Растворимость его в воде составляет около 1,2% при 0 °С и 6% при 100 °С. Нагревание Sb_2O_3 (т. пл. 656, т. кип. 1456 °С) сопровождается изменением ее цвета на желтый, а нагревание Bi_2O_3 (т. пл. 825, т. кип. 1890 °С) — изменением цвета на красно-коричневый. Плотности паров окисей мышьяка и сурьмы отвечают при 800 °С удвоенным формулам (As_4O_6 и Sb_4O_6), выше 1800 °С — простым. По строению молекулы As_4O_6 [d(AsO) = 1,8 Å] и Sb_4O_6 [d(SbO) = 2,0 Å] подобны P_4O_6 (рис. IX-36). Энергии связей As—O и Sb—O оцениваются в 79 *ккал/моль*. Растворимость As_2O_3, Sb_2O_3 и Bi_2O_3 составляет при обычных условиях соответственно $9 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-5}$ и $2 \cdot 10^{-8}$ *моль/л* H_2O.

25) Нагреванием Sb_2O_3 (или Sb_2O_5) на воздухе может быть получен белый, почти нерастворимый в воде порошок состава Sb_2O_4. Теплота образования из элементов этого довольно характерного для сурьмы окисла составляет 217 *ккал/моль*. При сильном накаливании он отщепляет кислород и переходит в Sb_2O_3. Сплавлением его со щелочами могут быть получены соли типа $M_2Sb_2O_5$. Как сам окисел Sb_2O_4, так и производные от него соли содержат в своем составе одновременно трех- и пятивалентную сурьму и отвечают структурам $(SbO)SbO_3$ и $M_2(SbO)[SbO_4]$. Аналогичное строение $(ЭО)ЭO_3$ имеют окислы $Э_2O_4$ мышьяка и висмута, которые, однако, для обоих этих элементов малохарактерны.

26) В растворе мышьяковистой кислоты имеет место равновесие по схеме $HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$, сильно смещенное влево, т. е. мета-форма резко преобладает над орто-формой. Кислотные свойства $HAsO_2$ выражены весьма слабо ($K = 7 \cdot 10^{-10}$), но все же гораздо сильнее отвечающих диссоциации по схеме $OAsOH \rightleftarrows OAs^{\cdot} + OH'$ основных ($K = 5 \cdot 10^{-15}$). Последние проявляются образованием $AsOHSO_4$ при растворении As_2O_3 в 100%-ной серной кислоте и $As(HSO_4)_3$ при его растворении в олеуме. Вторая и третья константы кислотной диссоциации H_3AsO_3 имеют порядок 10^{-14}. Насыщенный раствор As_2O_3 показывает pH = 5,0 (при 25 °С).

Большинство арсенитов производится от метамышьяковистой кислоты. Важным для химического анализа ортоарсенитом является малорастворимый (ПР = $1 \cdot 10^{-17}$) желтый Ag_3AsO_3. Входящий в состав этой соли ион AsO_3^{3-} имеет структуру треугольной пирамиды с атомом As при вершине [d(AsO) = 2,01 Å, α = 109 °].

27) Как уже отмечалось в основном тексте, соли кислородных кислот для Sb^{3+} нехарактерны. Растворением Sb (или Sb_2O_3) в горячей концентрированной серной кислоте все же может быть получен нормальный сульфат сурьмы — $Sb_2(SO_4)_3$. С небольшим количеством воды соль эта дает кристаллогидрат, при разбавлении раствора сперва образуется сульфат антимонила $[(SbO)_2SO_4]$, а затем наступает дальнейший гидролиз. Несколько более устойчивы в растворе двойные соли типа $M[Sb(SO_4)_2]$. Нормальный нитрат — $Sb(NO_3)_3$ может быть получен взаимодействием $SbCl_3$ с $AgNO_3$ в ацетоне. Под действием уже следов воды он переходит в основной нитрат. Образующийся при нагревании смеси $Sb_2O_3 + P_2O_5$ ортофосфат сурьмы — $SbPO_4$ обладает высокой термической устойчивостью (не разлагается даже при 1200 °С). Для антимонитов щелочных металлов характерны типы $M[Sb(OH)_4]$, $MSbO_2$, $M_2Sb_4O_7$ и $M_2Sb_6O_{10}$.

28) Весьма характерна для сурьмы смешанная виннокислая соль антимонила и калия состава $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$. Соль эта («рвотный камень») легко образуется при кипячении Sb_2O_3 с раствором кислого виннокислого калия ($KHC_4H_4O_6$) и представляет собой бесцветные кристаллы, легкорастворимые в воде. Она находит применение в медицине и красильном производстве.

29) Азотнокислый висмут может быть получен растворением металла в HNO_3. После упаривания раствора он выделяется в виде больших бесцветных кристаллов $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Соль эта хорошо растворима в эфире и ацетоне. При растворении в воде происходит сильный гидролиз с выделением осадка основных солей переменного состава. Нагревание кристаллогидрата сопровождается отщеплением не только воды, но и части азотной кислоты с образованием в остатке нитрата висмутила — $(BiO)NO_3$.

Бесцветные гигроскопичные кристаллы $Bi_2(SO_4)_3$ (т. пл. 710 °С) могут быть выделены из раствора Bi (или Bi_2O_3) в концентрированной серной кислоте. Водой сульфат висмута легко гидролизуется. С сернокислыми солями некоторых одновалентных металлов он образует комплексные сульфаты типов $M[Bi(SO_4)_2]$ и $M_3[Bi(SO_4)_3]$. Из углекислых солей висмута известно только производное висмутила состава $(BiO)_2CO_3 \cdot xH_2O$, осаждающееся при действии Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$ на растворы солей висмута.

30) Из соединений трехвалентного мышьяка практически наиболее важен мышьяковистый ангидрид, *являющийся основным исходным продуктом для получения* остальных производных As. Непосредственно он применяется в стекольной промышленности (для обесцвечивания стекла), как консервирующее средство (в меховой промышленности и т. д.) и в медицине. Небольшие количества As_2O_3 благотворно действуют на организм человека и животных (а по некоторым данным — и растений). Установлено, что добавление As_2O_3 в корм скоту заметно повышает его рост и работоспособность. Окись сурьмы (Sb_2O_3) применяется для получения различных эмалей и глазурей, окись висмута — при производстве хрусталя. Из солей наибольшее значение имеет основная азотнокислая соль висмутила приблизительного состава $BiO(NO_3) \cdot BiO(OH)$, *используемая в медицине при желудочных заболеваниях*. Соль эта применяется также в косметической промышленности и при изготовлении красок для живописи.

31) Теплота образования As_2O_5 из элементов составляет 222 *ккал/моль*. Его термическая диссоциация (на As_2O_3 и O_2) проявляется лишь выше 400 °С. Для мышьяковой кислоты ($K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$) очень характерна практически нерастворимая в воде шоколадно-бурая соль серебра. Различием цвета Ag_3AsO_3 (доп. 26) и Ag_3AsO_4 (ПР $= 1 \cdot 10^{-20}$) иногда пользуются для установления валентности находящегося в растворе мышьяка. Ион AsO_4^{3-} имеет структуру тетраэдра с атомом мышьяка в центре [d(AsO) = 1,75 А]. Арсенаты Ca и Pb используются для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Выделяющийся при обычных условиях из раствора As_2O_5 в воде кристаллогидрат имеет состав $H_3AsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ (т. е. $As_2O_5 \cdot 4H_2O$). Отвечающие по составу пиро- и метаформам мышьяковой кислоты гидраты при его обезвоживании не образуются. Напротив, NaH_2AsO_4 изменяется при нагревании подобно соответствующему фосфату (§ 5 доп. 41):

$$NaH_2AsO_4 \xrightarrow{90} NaH_2AsO_7 \xrightarrow{135} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow{230\ ^\circ C} (NaAsO_3)_x$$

Образующийся в конечном счете метаарсенат плавится при 615 °С. При низких температурах (около —30 °С) может быть выделен кристаллогидрат $As_2O_5 \cdot 7H_2O$, отвечающий по составу кислоте $H_7[AsO_6]$. От последней, как и от аналогичного соединения фосфора (§ 5 доп. 50), производится ряд гетерополикислот и их солей, многие из которых при обычных условиях вполне устойчивы. Гидрат $As(OH)_5$ не получен, но производящийся от него $As(OCH_3)_5$ известен.

32) Сурьмяный ангидрид может быть получен обезвоживанием своего гидрата при 275 °С. Теплота его образования из элементов составляет 241 *ккал/моль*. Из солей сурьмяной кислоты ($K_1 = 4 \cdot 10^{-5}$) производные K и Pb применяются в керамической промышленности. Образованием труднорастворимого $Na[Sb(OH)_6]$ пользуются в аналитической химии для открытия натрия (при отсутствии лития и аммония). Входящий

в состав этой соли нон $[Sb(OH_6]^-$ имеет структуру октаэдра с атомом Sb в центре [d(SbO) = 1,97 А]. Взаимодействием $SbCl_5$ с раствором SO_3 в SO_2Cl_2 был получен бесцветный основной сульфат состава $Sb_2O(SO_4)_4$. Известен и желтый неустойчивый $SbO(NO_3)_3$.

33) В чистом состоянии висмутаты Na и K имеют, по-видимому, желтую окраску. Кроме них были получены оранжевые соли состава: $Э(BiO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (где Э — Ca или Ba) и черный $AgBiO_3$. Имеется также указание на получение (спеканием Li_2O и Bi_2O_3 в атмосфере кислорода) Li_3BiO_4, Li_5BiO_5 и Li_7BiO_6. Существование $HBiO_3$ и Bi_2O_5 как индивидуальных соединений сомнительно.

34) Образование *перекисных* производных для элементов подгруппы мышьяка не характерно. Однако некоторые соли надсурьмяной кислоты ($HSbO_4$) были получены. Как правило, эти надантимоиаты малорастворимы в воде.

35) При обычных условиях и нагревании в отсутствие воздуха все сульфиды As, Sb и Bi устойчивы. Например, As_2S_3 плавится при 310 °С и кипит при 723 °С без разложения, а As_2S_5 распадается на As_2S_3 и серу лишь при 500 °С. Молекула трехсернистого мышьяка отвечает формуле As_4S_6 [d(AsS) = 2,25 А] и построена однотипно с P_4O_6 (рис. IX-36), а строение молекулы As_4S_4 показано на рис. IX-59. Этот сульфид плавится при 320 °С и кипит при 534 °С. Пятисернистый мышьяк отвечает, вероятно, формуле As_4S_{10} и построен однотипно с P_4O_{10} (рис. IX-38).

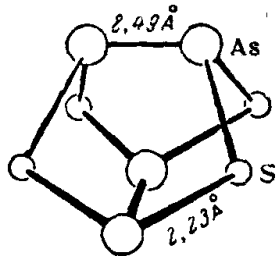


Рис. IX-59. Строение молекулы As_4S_4.

Сульфиды мышьяка применяются в кожевенной промышленности (для снятия волоса со шкур), в пиротехнике и производстве минеральных красок; Sb_2S_3 (т. пл. 560, т. кип. 1160 °С) используется в пиротехнике, спичечном и стекольном производствах, Sb_2S_5 — в резиновой промышленности (для «вулканизации» каучука). Помимо упоминавшихся выше сульфидов, известны As_4S_3, Sb_2S_4, Bi_4S_4, BiS_2. Для селенидов и теллуридов As, Sb, Bi характерен тип $Э_2Se_3$ или $Э_2Te_3$. Все эти соединения могут быть получены нагреванием смесей соответствующих элементов, взятых в отвечающих формулам весовых соотношениях. Теплоты образования некоторых из них сопоставлены ниже (*ккал/моль*):

As_2S_3	Sb_2S_3	Bi_2S_3	Sb_2Se_3	Bi_2Se_3	Sb_2Te_3	Bi_2Te_3
38	38	37	31	33	14	19

Интересно, что при переходе по ряду S—Se—Te максимум теплоты образования смещается от сурьмы (и мышьяка) к висмуту. Теллурид висмута (т. пл. 580, т. кип. 1172 °С) используется в некоторых термоэлектрических устройствах. Его кристаллы имеют слоистую структуру и обнаруживают резко различную электропроводность в направлениях параллельном и перпендикулярном слоям. С повышением давления их температура плавления сперва возрастает (до 610 °С при 15 тыс. *ат*), а затем понижается (до 535 °С при 50 тыс. *ат*).

36) Так как основной характер $As(OH)_3$ и $Sb(OH)_3$ выражен значительно слабее, чем у гидроокиси висмута, осаждение трехвалентных As и Sb сероводородом нужно вести в кислой среде, для того чтобы сместить равновесие диссоциации обеих гидроокисей в сторону образования катионов Э$^{\cdots}$. Еще более это относится к осаждению сульфидов пятивалентных As и Sb, так как при нейтральной (и тем более — щелочной) реакции раствора в нем содержится лишь ничтожное количество ионов As$^{\cdots\cdots}$ и Sb$^{\cdots\cdots}$. Только при большом избытке кислоты (особенно в случае As) равновесие обратимой реакции $ЭO_4^{\cdots} + 8H^{\cdot} \rightleftarrows 4H_2O + Э^{\cdots\cdots}$ смещается вправо, достаточно для того, чтобы мог образоваться осадок сульфида $Э_2S_5$. При этом наряду с осаждением $Э_2S_5$ всегда идет также окисление сероводорода по схеме: $Э^{\cdots\cdots} + H_2S = Э^{\cdots} + S + 2H^{\cdot}$. В результате при осаждении сероводородом производных пятивалентных As и Sb в кислой (обычно — соляной кислой) среде образуется смесь сульфидов $Э_2S_5$ и $Э_2S_3$, причем осадок содержит также выделившуюся при окислении серу.

В случае Sb восстановление до Э$^{\cdots}$ идет практически нацело, а в случае As состав осадка сильно зависит от условий осаждения (концентраций, температуры и т. д.).

Весьма вероятно, что промежуточной стадией при осаждении сульфидов пятивалентных мышьяка и сурьмы является образование их тиокислот. С этой точки зрения основные протекающие при осаждении сульфидов процессы выражаются следующими суммарными схемами: $ЭO_4''' + 4H_2S \rightleftarrows 4H_2O + ЭS_4'''$, затем $3H^+ + ЭS_4''' \rightleftarrows \rightleftarrows H_3ЭS_4$ и, наконец, $2H_3ЭS_4 \longrightarrow Э_2S_5\downarrow + 3H_2S$ или $2H_3ЭS_4 \longrightarrow Э_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2S$.

37) Кроме продуктов полного замещения кислорода на серу, для мышьяка и сурьмы были получены соли многих промежуточных тиокислот. Например, для мышьяковой кислоты известны производные всех членов следующего ряда: H_3AsO_4, H_3AsSO_3, $H_3AsS_2O_2$, H_3AsS_3O, H_3AsS_4. Образованием подобных веществ обусловлена растворимость сульфидов As и Sb в щелочах. Ион AsS_4^{3-} представляет собой тетраэдр с атомом мышьяка в центре и $d(AsS) = 2{,}23$ Å.

Практическое значение для очистки различных газов от H_2S и извлечения содержащейся в нем серы имеют реакции: $2Na_2HAsS_2O_2 + 2H_2S = 2Na_2HAsS_3O + 2H_2O$ и затем $2Na_2HAsS_3O + O_2 = 2Na_2HAsS_2O_2 + 2S\downarrow$. По первой из них сероводород улавливается, а по второй (осуществляемой продуванием тока воздуха) исходный раствор регенерируется.

38) Получать $AsCl_3$ удобно, пропуская ток сухого HCl над нагретым до 180—200 °С мышьяковистым ангидридом, а $SbCl_3$ — растворяя мелкорастертую Sb_2S_5 в горячей концентрированной HCl. Взаимодействие $SbCl_3$ с концентрированной серной кислотой идет по уравнению: $2SbCl_3 + 3H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$. Для получения $BiCl_3$ либо растворяют в HCl гидроокись висмута, либо обрабатывают висмут царской водкой. Остаток после упаривания подвергают затем перегонке в отсутствие воздуха. Интересно, что под действием света $BiCl_3$ постепенно темнеет, а в темноте вновь обесцвечивается.

39) Молекулы галогенидов $ЭГ_3$ имеют структуры треугольных пирамид с атомом Э в вершине и углом ГЭГ при ней около 100°. Некоторые свойства рассматриваемых соединений приведены в даваемом ниже сопоставлении:

	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3	SbF_3	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbI_3	BiF_3	$BiCl_3$	$BiBr_3$	BiI_3
Теплота образования, *ккал/моль*	229	75	48	16	221	91	62	24	215	91	62	26
d (Э—Г), Å	1,71	2,16	2,33	2,56	2,03	2,33	2,49	2,72		2,48		
Энергия связи Э—Г, *ккал/моль*	115	73	60	46	104	74	61	45	91	67	56	43
Температура плавления, °С	—6	—16	31	141	290	73	97	171	650	234	219	408
Температура кипения, °С . . .	58	130	221	371	319	233	289	402	900	439	461	542

Силовые константы связей AsF и AsCl оцениваются соответственно в 3,9 и 2,0, а связей SbCl и BiCl — в 1,8 и 1,2. Окрашенными из рассматриваемых соединений являются только желтый $BiBr_3$, красные AsI_3, SbI_3 и черный BiI_3 (для SbI_3 известна и менее устойчивая желтая модификация).

40) Молекула AsF_3 имеет $\angle FAsF = 95{,}5°$ и весьма полярна ($\mu = 2{,}81$). С фторидами Cs, Rb и K (но не Na или Li) арсенитрифторид способен образовывать комплексы типа $MAsF_4$. Растворимость SbF_3 в воде исключительно велика (4 : 1 по массе). Висмутрифторид практически нерастворим в воде, но заметно растворяется в крепких растворах KF или NH_4F с образованием комплексных солей типа $M[BiF_4]$. Комплексообразование с солями одновалентных металлов характерно и для SbF_3. Наиболее обычным типом образующихся комплексов является $M[SbF_4]$. Известны также соли типов $M_2[SbF_5]$ и $M_2[Sb_2F_7]$. Ион $[SbF_5]^{2-}$ имеет структуру октаэдра, в котором одно из направлений отвечает свободной электронной паре центрального атома, а в ионе $[Sb_2F_7]^{2-}$ два таких октаэдра связаны одним общим атомом фтора (рис. IX-60).

41) Арсентрихлорид обладает диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = 13$ и в ничтожной степени самодиссоциирован по схеме: $AsCl_3 + AsCl_5 \rightleftarrows AsCl_2^+ + AsCl_4^-$. Он хорошо растворяет серу и фосфор. В нем несколько растворимы также иодиды щелочных металлов. При взаимодействии с веществами, способными отдавать или присоединять ионы хлора, могут образовываться соответствующие производные, отвечающие акцепторной или донорной функции молекулы $AsCl_3$ ($\angle ClAsCl = 98°$, $\mu = 1{,}97$, ионизационный потенциал 11,7 *в*). Известны, например, $KAsCl_4$ и $[AsCl_2][SbCl_6]$. Смеси $AsCl_3$ и AsF_3 содержат небольшие количества $AsFCl_2$ и AsF_2Cl.

Будучи хлорангидридом мышьяковистой кислоты, $AsCl_3$ разлагается водой по суммарному уравнению: $AsCl_3 + 3H_2O \rightleftarrows As(OH)_3 + 3HCl$. В отличие от гидролиза PCl_3, реакция эта заметно обратима, и добавлением избытка концентрированной HCl равновесие ее может быть смещено влево. Из-за летучести хлористого мышьяка оно смещается в ту же сторону и при кипячении раствора. Из подкисленных водных растворов $AsCl_3$ может быть извлечен эфиром.

42) Для молекулы $SbCl_3$ даются $\mu = 3{,}93$ и ионизационный потенциал 11,5 *в*. С хлоридами активных металлов трихлориды и Sb и Bi способны образовывать комплексы типов $M(ЭCl_4)$, $M_2(ЭCl_5)$ и даже $M_3[ЭCl_6]$. Примером последнего может служить $Cs_3[SbCl_6]$ (т. пл. 550 °C).

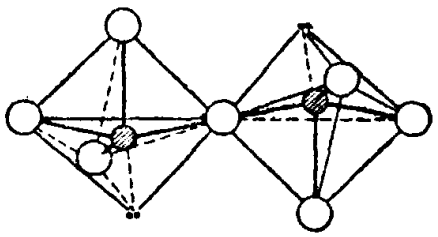


Рис. IX-60. Строение иона $[Sb_2F_7]^{2-}$.

43) Так как основные свойства $Sb(OH)_3$ и $Bi(OH)_3$ выражены значительно сильнее, чем у $As(OH)_3$, гидролиз $SbCl_3$ и $BiCl_3$ протекает с образованием не свободного основания, а основных солей по схемам: $ЭCl_3 + H_2O \rightleftarrows Э(OH)Cl_2 + HCl$ и $Э(OH)Cl_2 + H_2C \rightleftarrows Э(OH)_2Cl + HCl$. Образующиеся основные соли типа $Э(OH)_2Cl$ легко отщепляют молекулу воды, переходя в нерастворимые хлориды соответственно антимонила или висмутила (иначе х л о р о к и с и Sb и Bi). Поэтому взаимодействие $SbCl_3$ и $BiCl_3$ с водой практически протекает по схеме: $ЭCl_3 + H_2O \rightleftarrows ЭOCl\downarrow + 2HCl$. Аналогичная по составу хлорокись мышьяка (AsOCl) может быть получена взаимодействием $AsCl_3$ с As_2O_3. Расплавленная $SbCl_3$ хорошо растворяет многие неорганические соединения. То же относится к $SbBr_3$, тогда как $AsBr_3$ растворяет лишь соединения ковалентного типа. Подобно хлоридам, бромиды и иодиды способны образовывать комплексы с соответствующими солями одновалентных металлов. В частности, с производными типа $M[BiI_4]$ приходится встречаться в аналитической практике. Водой бромиды и иодиды разлагаются аналогично хлоридам. Для скоростей гидролиза галидов мышьяка было найдено соотношение $AsF_3 \gg AsCl_3 > > AsBr_3 > AsI_3$.

44) Пентафториды рассматриваемых элементов бесцветны. Некоторые их свойства сопоставлены ниже:

	AsF_5	SbF_5	BiF_5
Состояние при обычных условиях	газ	жидк.	тверд.
Температура плавления, °C	−80	+8	151
Температура кипения, °C	−53	143	230

Все три фторида являются окислителями, причем по ряду As—Sb—Bi их окислительная активность быстро увеличивается.

Теплота образования AsF_5 из элементов равна 296 *ккал/моль*, а энергия связи AsF в нем — 92 *ккал/моль*. Висмутпентафторид возгоняется в виде белых игольчатых кристаллов при нагревании висмуттрихлорида до 600 °C в токе фтора. Соединение это обладает сильным фторирующим действием, бурно реагирует с водой, а во влажном воздухе желтеет и затем буреет вследствие гидролиза. Последний характерен также для фторида мышьяка, тогда как фторид сурьмы гидролизуется значительно меньше соответствующего хлорида.

Для антимонпентафторида известен твердый кристаллогидрат $SbF_5 \cdot 2H_2O$, являющийся, вероятно, пентафторгидроксоантимонатом оксония — $[H_3O][SbF_5OH]$. Некоторые отвечающие ему по составу соли типа $M^I[ЭF_5OH]$ были получены и для Sb, и для As.

Термическим разложением в вакууме фтороннитратов $AsF_3(ONO_2)_2$, $SbF_3(ONO_2)_2$ и $SbF(ONO_2)_4$ (получаемых взаимодействием соответствующих фторохлоридов с $ClNO_3$) были получены оксофториды $AsOF_3$, $SbOF_3$ и SbO_2F, представляющие собой белые гигроскопичные рентгеноаморфные порошки. По-видимому, они полимерны, так как прямое фторирование эквимолярной смеси As_2O_3 и $AsCl_3$ приводит к образованию мономерного $OAsF_3$, который при обычных условиях газообразен (т. пл. —68, т. кип. —26 °С). Описаны также некоторые соли фторомышьяковых кислот — H_2AsO_3F, $HAsO_2F_2$ и $H_2As_2O_2F_8$. Для первой из них найдено значение $K_2 = 1 \cdot 10^{-6}$. Анион $[As_2O_2F_8]^{2-}$ слагается из сдвоенных по ребру О—О октаэдров [d(OO) = 2,47 А] с d(AsF) = d(AsO) = = 1,81 А. Расстояние As—As в нем равно 2,66 А. Известны также соли фторокислот $H_2Sb_2O_2F_8$ и HSb_2OF_{10}.

Получены и некоторые другие продукты частичного замещения атомов фтора SbF_5, например вязкий полимерный $[SbF_4(SO_3F)]_n$ (т. кип. 227 °С). Растворение SbF_5 в HSO_3F (VIII § 1 доп. 85) ведет к образованию кислот типа $H[SbF_{5-n}(SO_3F)_{1+n}]$, где $n = 0, 1, 2, 3$, причем сила этих кислот увеличивается с ростом n.

Антимонпентафторид растворяет S, Se и Te с образованием соответственно синего, желтого или красного растворов, из которых могут быть выделены бесцветные, устойчивые до 200 °С кристаллы $S(SbF_5)_2$ или желтые кристаллы аналогичных производных селена и теллура. Описаны также продукты присоединения иода — темно-коричневый $ISbF_5$ (т. пл. 80 °С) и темно-зеленый $I(SbF_5)_2$ (т. пл. 110 °С).

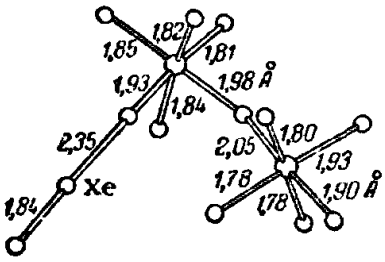


Рис. IX-61. Строение $XeF_2 \cdot 2SbF_5$.

45) Комплексные соединения пентафторидов As, Sb и Bi обычно отвечают составу $M[ЭF_6]$, реже $M_2[ЭF_7]$. Ядерные расстояния ЭF в октаэдрических ионах $[ЭF_6]^-$ равны 1,78 (As) или 1,85 Å (Sb). Тенденция к комплексообразованию по схеме $F^- + ЭF_5 = ЭF_6^-$ особенно сильно выражена у сурьмы. Поэтому при взаимодействии с другими фторидами SbF_5 обычно выступает в качестве акцептора фтора. Примерами могут служить реакции по схемам: $ClF_3 + SbF_5 = ClF_2^+SbF_6^-$ и $IF_7 + SbF_5 = IF_6^+SbF_6^-$. Комплексы типа $ClF_2^+ЭF_6^-$ [для иона ClF_2^+ даются параметры d(ClF) = 1,58 А и $\angle$FClF = 96°] известны также для мышьяка и фосфора, причем их устойчивость по ряду Sb > As > P быстро уменьшается [у комплекса фосфора давление диссоциации в 760 *мм рт. ст.* достигается уже при —38 °С]. Строение молекулы аналогичного по составу $BrF_2^+SbF_6^-$ отвечает приблизительно октаэдрическому окружению сурьмы и прямоугольному — брома, с двумя общими атомами фтора, ядерные расстояния до которых [d(SbF) = 1,90, d(BrF) = 2,29 Å] больше, чем до остальных [d(SbF) = 1,84, d(BrF) = 1,70 А]. Были получены и аналогичные производные хлорпентафторида — $[ClF_4][ЭF_6]$ (где Э — Sb, As), а также $[IF_6][AsF_6]$ (давление диссоциации 20 *мм рт. ст.* при 25 °С). Взаимодействие SbF_5 с безводным фтористым водородом ведет к равновесию по схеме: $2HF + SbF_5 \rightleftarrows \rightleftarrows FH_2^+SbF_6^- \rightleftarrows FH_2^+ + SbF_6^-$. Обнаруженная аномально высокая подвижность иона FH_2^+ обусловлена, по-видимому, наличием протонного обмена (V § 8 доп. 19).

Сюда же относится ряд производных инертных газов (VII § 1 доп. 12), в частности желтый $XeF_2 \cdot 2SbF_5$ (т. пл. 63 °С) и бесцветный $KrF_2 \cdot 2SbF_5$ (т. пл. 50 °С). Структура первого из этих соединений, по рентгенографическим данным для кристалла, показана на рис. IX-61 (углы около мостиковых атомов фтора 147 и 150°). Среди продуктов гидролиза второго вещества было неожиданно обнаружено значительное количество F_2O. Получены также $XeF_2 \cdot AsF_5$ (т. пл. 80 °С) и $2XeF_2 \cdot AsF_5$ (кристалл которого построен из ионов $[Xe_2F_3]^+[AsF_6]^-$), $XeF_6 \cdot ЭF_5$ (где Э — As, Sb), $2XeF_6 \cdot ЭF_5$, $XeF_6 \cdot 2SbF_5$ (т. пл. 108 °С), $XeOF_4 \cdot 2SbF_5$ (т. пл. 70 °С). Вместе с тем для XeF_4 аналогичные производные неизвестны.

Следует отметить и ряд других производных более или менее сложных катионов. Так, помимо уже упоминавшихся $[NF_4]ЭF_6$ (§ 1 доп. 76) взаимодействием *цис*-дифтордиазина (§ 1 доп. 97) с AsF_5 был получен бесцветный твердый $FNN^+AsF_6^-$, устойчивый

до 150 °С. В безводной HF это соединение растворяется без разложения, а водой бурно разлагается по уравнению: $FNNAsF_6 + H_2O = HAsF_6 + N_2O + HF$. Получаемые аналогично соответствующему производному фосфора (§ 5 доп. 59) твердые комплексы $O_2^+ЭF_6^-$ устойчивы в обычных условиях и начинают быстро разлагаться лишь при нагревании. Вода разлагает их по схеме: $2O_2ЭF_6 + H_2O = 2HЭF_6 + O_3 + O_2$. Для серы известны белый $S_4(SbF_6)_2$ (ср. VIII § 1 доп. 85), голубой $S_8(AsF_6)_2$ и красный $S_{16}(AsF_6)_2$. Описаны также комплексы составов $[ЭO_2][AsF_6]$ (где Э — I, Cl) и $ЭCl_3[AsF_6]$ (где Э — S, Se, Te).

46) Пятихлористая сурьма может быть получена по реакции: $SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5 + 13$ *ккал*. Она представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 3, т. кип. 140 °С с частичным отщеплением хлора), под уменьшенным давлением перегоняющуюся без разложения. С хлоридами ряда одновалентных металлов $SbCl_5$ образует довольно устойчивые комплексные соли типа $M[SbCl_6]$. Будучи хлорангидридом сурьмяной кислоты, пятихлористая сурьмы разлагается водой по схеме: $SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$. Реакция эта (во избежание восстановления сурьмы проводимая с водой, насыщенной хлором) является удобным методом получения чистой сурьмяной кислоты. Характер продуктов гидролиза $SbCl_5$ в зависимости от концентрации соляной кислоты показан на рис. IX-62. Пятихлористая сурьма применяется в качестве легко отдающего хлор вещества при органических синтезах. По строению молекулы она подобна пятихлористому фосфору (рис. IX-46), причем для трех атомов хлора $d(SbCl) = 2{,}29$ Å, а для двух других — 2,34 Å. Молекулярная структура сохраняется у $SbCl_5$ и в твердом состоянии (отличие от PCl_5). Желтоватые оксохлориды сурьмы — $SbOCl_3$ и SbO_2Cl — очень гигроскопичны и нерастворимы в неполярных растворителях. Аналогичные свойства характерны и для бесцветного AsO_2Cl.

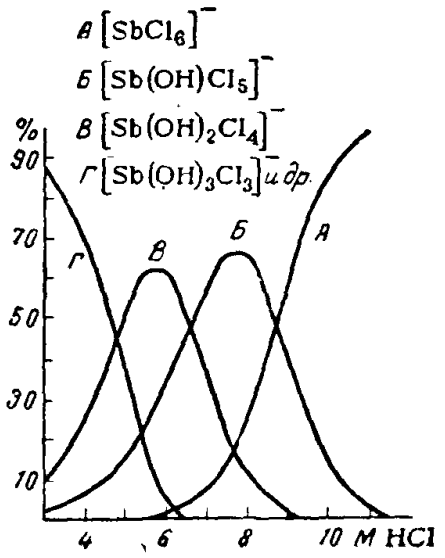


Рис. IX-62. Состав солянокислых растворов $SbCl_5$.

47) При смешении бесцветных $SbCl_3$ и $SbCl_5$ образуется темно-коричневая жидкость, в которой, по-видимому, имеет место сильно смещенное влево равновесие: $SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_4$. В присутствии CsCl или RbCl выделяются черно-фиолетовые кристаллы комплексных солей типа $M_2[SbCl_6]$. Известны и бромиды аналогичного типа. Исследование этих солей показало, что они производятся не от четырехвалентной сурьмы, а содержат равное число атомов Sb^{III} и Sb^{V}, т. е. правильнее описываются формулой вида $M_3[SbCl_6]\cdot M[SbCl_6]$. В растворе они легко распадаются на соответствующие производные трех- и пятивалентной сурьмы.

48) Аналогичный $SbCl_5$ пятихлористый мышьяк при взаимодействии $AsCl_3$ с хлором не образуется. Однако известны оранжевые комплексы $[PCl_4][AsCl_6]$ и $[N(C_2H_5)_4][AsCl_6]$ (т. пл. 147 °С с разл.), содержащие связанный с хлором пятивалентный мышьяк в анионе. Вместе с тем из AsF_3 и хлора (в присутствии следов воды) может быть получен комплекс $[AsCl_4][AsF_6]$, содержащий связанный с хлором пятивалентный мышьяк в катионе. Для силовых констант связей в ионах этого комплекса даются значения $\kappa(AsCl) = 3{,}23$ и $\kappa(AsF) = 4{,}32$. Известны и некоторые другие производные катиона $[AsCl_4]^+$, например $[AsCl_4][SbF_6]$ (т. пл. 127 °С). Катион $[AsCl_4]^+$ легко гидролизуется, тогда как анион $[AsF_6]^-$ по отношению к воде весьма устойчив. Для аналогичного катиона $[SbCl_4]^+$ были получены бесцветные кристаллические производные $[SbCl_4][SbF_6]$ (по другим данным, SbF_3Cl_2 с бипирамидальным строением), $[SbCl_4]_2SO_4$ и $[SbCl_4]F$. У последнего соединения, в отличие от $[PCl_4]F$ (§ 5 доп. 61), известна лишь одна форма, в твердом состоянии *тетрамерная* (т. пл. 83 °С).

49) Бромиды и иодиды $ЭГ_5$ в свободном состоянии не получены. В виде комплексных солей типа $M[SbBr_6]$ (и отвечающей им кислоты состава $HSbBr_6 \cdot 3H_2O$) известен бромид пятивалентной сурьмы. Для ее иодида получена лишь соль $Cs[SbI_6]$.

50) Для всех рассмотренных выше галогенидов As, Sb и Bi характерна склонность к реакциям присоединения. Проявляется она по отношению к самым разнообразным веществам. Например, известны продукты состава $AsCl_3 \cdot 4NH_3$, $BiCl_3 \cdot NO$, $BiCl_3 \cdot NO_2$, $BiCl_3 \cdot NOCl$; $SbCl_5 \cdot NOCl$, $AsF_3 \cdot SCl_4$, $AsF_5 \cdot IF_7$, $SbF_5 \cdot NO_2$, $SbF_5 \cdot SO_2$, $SbF_5 \cdot SF_4$, $SbCl_5 \cdot ICl_3$, $SbCl_5 \cdot POCl_3$ и т. д. Строение последнего из перечисленных соединений (т. пл. 150 °C) показано на рис. IX-63. Некоторые из этих продуктов присоединения весьма устойчивы. Например, соединение состава $SbCl_5 \cdot 6NH_3$ может быть даже возогнано.

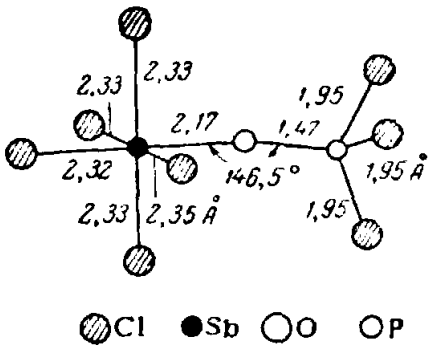


Рис. IX-63. Строение $SbCl_5 \cdot OPCl_3$.

51) Длительным нагреванием смеси $As + I_2$ в запаянной трубке до 240 °C были получены красные кристаллы As_2I_4 (т. пл. 136 °C). На воздухе они очень легко разлагаются. Аналогичные производные других галоидов не получены. Сурьма несколько растворима в расплавленной SbI_3, что связано, по-видимому, с частичным образованием нестойкой Sb_2I_4.

Для висмута описано получение (тремя различными способами) черного Bi_2Cl_4 (т. пл. 163 °C). Однако более поздние исследования говорят о том, что в системе $BiГ_3$—Bi существует только один субгалогенид — BiГ (предположительно в форме $Bi_nГ_n$, где $n = 2$, 3 или 4). Черный хлорид устойчив на воздухе, но выше 320 °C распадается на $BiCl_3$ и Bi. Его образованием обусловлена, по-видимому, хорошая растворимость Bi в расплавленном $BiCl_3$.

52) Для сурьмы и висмута известны соответствующие солям антимонила и висмутила *тиосоединения*: красно-коричневый хлористый тиоантимонил (SbSCl), серый хлористый тиовисмутил (BiSCl) и т. д. Эти очень устойчивые по отношению к воде вещества могут быть получены действием газообразного сероводорода на соответствующий галогенид $ЭГ_3$, например, по реакции: $BiCl_3 + H_2S = 2HCl + BiSCl$. Сероводород в этом случае реагирует аналогично воде. Подобным же образом при взаимодействии $SbCl_5$ и H_2S получается бесцветный тиохлорид $SbSCl_3$.

Более общим путем получения производных Sb и Bi типа ЭSГ (где Г = Cl, Br, I) является выдерживание в отсутствие воздуха нагретых смесей соответствующих более простых соединений. Для сурьмы таким способом были получены также SbSeBr, SbSeI и SbTeI, для висмута — BiSeГ (где Г — Cl, Br, I) и BiTeГ (где Г — Br, I).

53) *Нитриды* для As, Sb и Bi не характерны. Они образуются в результате разложения соответствующих амидов (по суммарной схеме: $Э(NH_2)_3 \rightarrow 2NH_3 + ЭN$), первоначально возникающих при взаимодействии галогенидов $ЭГ_3$ с жидким аммиаком (или раствором KNH_2 в нем). Оранжево-красный AsN разлагается на элементы около 300 °C. Оранжевый SbN начинает разлагаться при 550 °C и очень чувствителен к влаге. Последнее относится и к черно-коричневому BiN, который значительно менее устойчив и способен разлагаться со взрывом.

54) По отношению к фосфору элементы подгруппы мышьяка ведут себя различно. Расплавленные As и P смешиваются в любых соотношениях, тогда как Sb и Bi фосфор почти не растворяют. При охлаждении расплавов As—P, содержащих от 26 до 47 атоми. % фосфора, выделяется в форме черных графитоподобных листочков кристаллическая фаза переменного состава, имеющая структуру типа черного фосфора (рис. IX-35). Взаимодействием $AsCl_3$ с PH_3 (при —18 °C) может быть, по-видимому, получено и определенное соединение обоих элементов состава AsP.

§ 7. Подгруппа ванадия. Члены этой подгруппы — *ванадий, ниобий* и *тантал* — похожи друг на друга приблизительно так же, как Cr, Mo и W.[1–3]

Ванадий довольно широко распространен в природе и составляет около 0,005% от общего числа атомов земной коры. Однако богатые месторождения его минералов встречаются редко. Помимо таких месторождений, важным источником сырья для промышленного получения ванадия являются некоторые железные руды, содержащие примеси соединений этого элемента.[4]

Содержание ниобия ($2 \cdot 10^{-4}\%$) и тантала ($2 \cdot 10^{-5}\%$) в земной коре значительно меньше, чем ванадия. Встречаются они главным образом в виде минералов колумбита $[M(NbO_3)_2]$ и танталита $[M(TaO_3)_2]$ (где M—Fe, Mn), которые обычно образуют смеси друг с другом. Важной рудой ниобия является сложный по составу минерал лопарит (содержащий около 11% Nb_2O_5).

Технологическая переработка руд V, Nb и Ta довольно сложна. Для получения свободных элементов может быть использовано взаимодействие их окислов с металлическим кальцием по схеме

$$Э_2O_5 + 5Ca = 5CaO + 2Э$$

Реакции начинаются при нагревании исходных смесей и протекают с большим выделением тепла.[5]

Ванадий, ниобий и тантал представляют собой не изменяющиеся на воздухе серые металлы, в чистом состоянии хорошо поддающиеся механической обработке. Некоторые их константы сопоставлены ниже:

	V	Nb	Ta
Плотность, $г/см^3$	6,1	8,6	16,6
Температура плавления, °C	1890	2470	3000
Температура кипения, °C	3390	4840	5300
Относительная электропроводность (Hg = 1)	4	5	6

В компактном состоянии все три металла весьма устойчивы по отношению к различным химическим воздействиям. Ванадий растворяется только в HF или в кислотах, являющихся одновременно сильными окислителями. Ниобий и тантал нерастворимы во всех обычных кислотах и их смесях (царской водке и др.). Исключением является HF, сама по себе лишь медленно действующая на оба металла, но легко растворяющая их в присутствии сильных окислителей, например, по реакции

$$3Ta + 21HF + 5HNO_3 = 3H_2[TaF_7] + 5NO + 10H_2O$$

Растворы щелочей на рассматриваемые металлы почти не действуют, но в расплавленных щелочах они растворяются.[6, 7]

В виде порошков V, Nb и Ta при нагревании соединяются с кислородом, галоидами, серой и азотом. Все три металла способны поглощать значительные количества водорода, однако определенные соединения при этом не образуются.[8]

Основной областью применения ванадия является металлургия специальных сталей, которым он сообщает весьма ценные качества. Использование ниобия и тантала еще сравнительно невелико, но имеет тенденцию к быстрому развитию.[9–11]

Наиболее типичны для ванадия и его аналогов производные *пятивалентных* элементов. Кроме того, известны соединения, отвечающие валентностям IV, III и II. При переходе по ряду V—Nb—Ta число

таких соединений и их устойчивость уменьшаются. Производные низших валентностей ниобия и тантала практического значения пока не имеют.[12]

Окислы пятивалентных элементов ($Э_2O_5$) образуются при накаливании мелко раздробленных металлов в токе кислорода. Из них V_2O_5 имеет явно выраженный кислотный характер, а у Nb_2O_5 и Ta_2O_5 он значительно ослабляется.

Красный ванадиевый ангидрид (V_2O_5) малорастворим в воде. Его желтый раствор содержит довольно слабую ванадиевую кислоту (HVO_3). В щелочах V_2O_5 легко растворяется, образуя соответствующие ванадаты, из которых наиболее важен сравнительно малорастворимый ванадат аммония (NH_4VO_3), являющийся обычным продажным препаратом ванадия.[13–18]

Бесцветные Nb_2O_5 и Ta_2O_5 тугоплавки и в воде почти нерастворимы. Отвечающие им соли — ниобаты и танталаты могут быть получены сплавлением соответствующего ангидрида со щелочью (или окислами металлов). В водных растворах они сильно гидролизованы. При подкислении этих растворов выделяются белые студенистые осадки переменного состава $Э_2O_5 \cdot xH_2O$. Обе гидроокиси растворимы не только в крепких растворах щелочей, но и в сильных кислотах, что указывает на их амфотерность.[19–23]

Галоидные производные пятивалентных элементов для самого ванадия не характерны (известен только VF_5). Для Nb и Ta могут быть получены все возможные пентагалогениды $ЭГ_5$. Они представляют собой легкоплавкие и легколетучие кристаллические вещества. Фториды и хлориды бесцветны, тогда как бромиды и иодиды имеют различные цвета — от желтого до черного. Водой все пентагалогениды разлагаются с выделением осадка соответственно ниобиевой или танталовой кислоты ($Э_2O_5 \cdot xH_2O$). Для фторидов характерна тенденция к комплексообразованию, причем большинство производящихся от них комплексных соединений отвечает типу $M_2[ЭГ_7]$, где M — одновалентный металл.[24–33]

Производные низших валентностей из рассматриваемых элементов более или менее характерны лишь для ванадия. Его темно-синяя двуокись (VO_2) имеет амфотерный характер (с преобладанием основных свойств над кислотными), а оба низшие окисла — черные. V_2O_3 и VO обладают лишь основными свойствами. Как правило, соли этих окислов и различных кислот имеют в растворах следующие характерные окраски: VO_2 — голубую, V_2O_3 — зеленую и VO — фиолетовую. В кислой среде наиболее устойчивы производные четырехвалентного ванадия, в щелочной — пятивалентного.[34–59]

При сопоставлении элементов подгруппы ванадия с фосфором и азотом наблюдается резкое расхождение свойств производных низших валентностей и закономерный ход изменения характера высших окислов. Действительно, при переходе по ряду N_2O_5, P_2O_5, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5 кислотный характер окисла весьма последовательно ослабляется. Напротив, очень похожие на N и P в производных низших валентностей элементы подгруппы мышьяка уже не дают закономерного изменения химического характера высших окислов при переходе от N к Bi. Хорошей иллюстрацией изложенного может служить приводимое ниже сопоставление теплот образования окислов $Э_2O_5$ из элементов (*ккал/моль*):

Sb	As	P	N	P	V	Nb	Ta
241	222	357	10	357	372	454	489

Дополнения

1) Ванадий открыт в 1830 г., ниобий — в 1801 г., тантал — в 1802 г. Природный ванадий состоит из двух изотопов — ^{50}V (0,2%) и ^{51}V (99,8%), тогда как ниобий (^{93}Nb) и тантал (^{181}Ta) являются «чистыми» элементами. По танталу и ниобию имеются монографии *.

2) Для аналога тантала — радиоактивного элемента № 105 были предложены названия «Ганий» (Ha) и «Нильсборий» (Ns). В 1970 г. сообщалось о синтезе его изотопа с массовым числом 260 и средней продолжительностью жизни атома около 2 *сек*.

3) Как видно из рис. IX-64, в основном состоянии атом Nb отличается по строению внешних электронных оболочек от атомов V и Ta, но переход к их структуре связан с затратой лишь 3 *ккал/г-атом*. Интересно, что образование d^5-оболочек (обычно характеризующихся повышенной устойчивостью) требует в рассматриваемых случаях довольно значительных энергий возбуждения. Последовательные энергии ионизации (*эв*) атомов ванадия и его аналогов приводятся ниже:

	I	II	III	IV	V
V	6,74	14,65	29,31	48	65,2
Nb	6,88	14,32	25,04	38,3	50
Ta	7,88	(12,7)	(22,3)	(33,1)	(44,8)

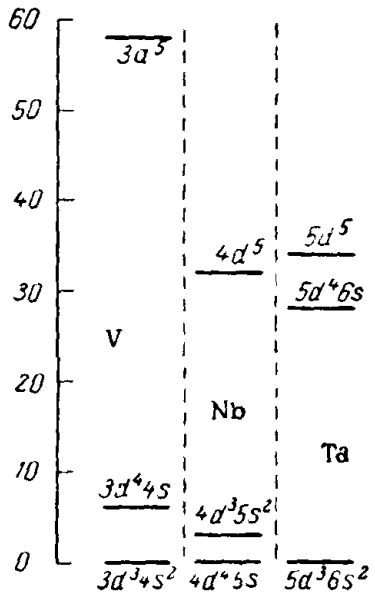


Рис. IX.64. Энергетические уровни атомов V, Nb и Ta (*ккал-г-атом*).

4) При выветривании содержащих ванадий минералов земной коры соединения этого элемента отчасти удерживаются почвой, отчасти выносятся поверхностными водами в океан. Так, современные донные отложения и Кольского залива, и Каспийского моря содержат около 0,02% ванадия. Наличие его в некоторых железных рудах осадочного происхождения, нефтях и каменных углях свидетельствует о большой биологической роли этого элемента для отдельных видов животных и растительных организмов минувших эпох. Некоторые современные растения и простейшие морские животные (асцидии, голотурии и др.) также избирательно извлекают ванадий из окружающей среды и накапливают его в своих организмах. Установлено, что ванадием богаты мухоморы. На организмы теплокровных животных растворимые соединения ванадия действуют как сильные яды.

5) Выплавка ванадия по приведенной в основном тексте схеме сопровождается большим выделением тепла (193 *ккал/г-атом* V). Металл выделяется в виде ковких корольков.

Для промышленного получения ниобия и тантала основное значение имеет электролиз их расплавленных фторидов $K_2ЭF_7$ (содержащих растворенные окислы $Э_2O_5$). Металлы выделяются в виде порошков, которые переводят в компактное состояние методами порошковой металлургии (VIII § 5 доп. 17).

6) При переходе по ряду V—Nb—Ta металлы темнеют. Теплоты плавления составляют соответственно 5,0 (V), 6,4 (Nb) и 7,5 (Ta) *ккал/г-атом*, а теплоты атомизации (при 25 °C) равны 123 (V), 173 (Nb) и 187 (Ta) *ккал/г-атом*.

7) Высокая химическая стойкость Nb и Ta обусловлена легко протекающим образованием на поверхности обоих металлов тончайшей, но очень плотной окисной пленки, которая делает их «пассивными» (см. VIII § 5 доп. 20). В отсутствие комплексообразования эти пленки защищают Nb и Ta при любых значениях pH среды.

8) Растворимость водорода в металлах подгруппы ванадия довольно велика, однако компактные металлы хорошо поглощают его лишь после предварительной под-

* Самсонов Г. В., Константинов В. И. Тантал и ниобий. М., Металлургиздат 1959, 264 с.
Порощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев, «Наукова Думка», 1965. 483 с.
Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М., «Химия», 1972. 276 с.

готовки (путем нагревания в атмосфере H_2 и затем в вакууме), или если они являются катодами при электролизе. Поглощение водорода сопровождается ростом твердости и хрупкости металла. При повышении температуры растворимость водорода последовательно уменьшается, но данные разных авторов противоречивы и в точности показанных на рис. IX-65 кривых нет уверенности. В индивидуальном состоянии были получены NbH_2 (серый, устойчивый на воздухе) и VH_2 (медленно разлагающийся на воздухе), тогда как TaH_2 получить не удалось.

9) Ежегодная мировая (без СССР) добыча ванадия составляет примерно 10 тыс. *т*, причем выплавляется главным образом не сам металл, а феррованадий (35 ÷ 80% V). Введение в сталь небольших количеств ванадия (порядка 0,2%) значительно увеличивает ее упругость, прочность на истирание и сопротивление разрыву. Ванадиевая сталь применяется при изготовлении автомобильных и авиационных моторов, осей, рессор и т. д. Алюминиевые сплавы с присадкой ванадия важны для конструирования гидросамолетов и глиссеров, так как они характеризуются высокой твердостью, эластичностью и устойчивостью по отношению к действию морской воды. Значительную техническую ценность имеют и некоторые другие сплавы ванадия (например, ванадиевая бронза). Соединения ванадия применяются главным образом в резиновой, стекольной и керамической промышленности. Они часто служат также хорошими катализаторами (преимущественно окислительных реакций).

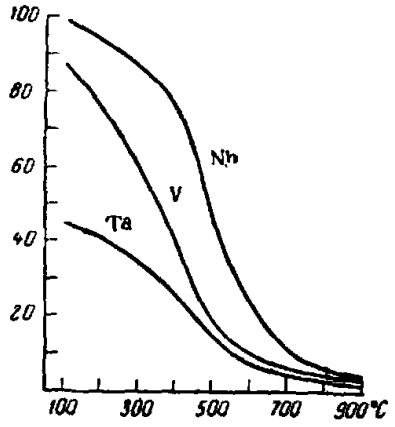


Рис. IX-65. Растворимость водорода в металлах подгруппы ванадия ($см^3/в$).

10) Основной областью применения ниобия является введение его в состав сталей, предназначенных для изготовления сварных конструкций. Применение это основано на том, что Nb резко повышает прочность сварных швов. Феррониобий содержит обычно 30—75% Nb. Ниобий не взаимодействует с некоторыми расплавленными металлами (щелочными, Sn, Pb и др.) и до 1100 °C — с ураном, что важно для атомной техники. Небольшая добавка ниобия сильно повышает твердость меди и ее сплавов. Специальные сплавы с участием ниобия (а также и тантала) применяются в реактивной технике, ядерных реакторах, газовых турбинах и т. д. Работа выхода электрона для ниобия (4,0 *эв*) самая низкая среди чистых тугоплавких металлов. Находящаяся в разбавленной серной кислоте ниобиевая пластинка пропускает электрический ток только тогда, когда она является катодом. Такая униполярная проводимость может быть использована для выпрямления переменного тока. Ежегодная мировая добыча ниобия исчисляется сотнями тонн.

11) Чрезвычайная устойчивость тантала по отношению к различным химическим воздействиям (например, ниже 150 °C на него практически не действуют ни сухие, ни влажные Cl_2, Br_2 и I_2), наряду с высокой твердостью, ковкостью и тягучестью, делают этот металл особенно пригодным для изготовления различных ответственных частей заводской химической аппаратуры. Широкому развитию такого применения мешает лишь высокая цена тантала. Металл этот (а также и Nb) широко используется в радиотехнической промышленности и электровакуумной технике. Работа выхода электрона для тантала составляет 4,1 *эв*. В виде тонких пластинок и проволоки он является важным вспомогательным материалом костной и пластической хирургии. Обусловлено это тем, что тантал, в противоположность другим металлам (кроме ниобия), совершенно не раздражает соприкасающуюся с ним живую ткань. В результате танталовые заплаты на черепе, сшивки костей и т. д. нисколько не вредят жизнедеятельности организма. Ежегодная мировая выработка тантала исчисляется сотнями тонн.

12) Суммарным переходам по схеме $Э^{+5} + 5e = Э$ отвечают следующие значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов (в кислой среде): —0,25 (V),

—0,65 (Nb) и —0,81 (Ta). Для ванадия может быть приведена и более детализированная схема:

	0	+2	+3	+4	+5
Нормальный потенциал, *в* . . .	(—1,2)	—0,26	+0,34	+1,00	

13) Ванадиевый ангидрид удобно получать нагреванием NH_4VO_3 на воздухе. В мелко раздробленном состоянии он имеет оранжевый или желтый цвет. Расплавленный V_2O_5 (т. пл. 685 °С) проводит электрический ток, что заставляет предполагать наличие незначительной электролитической диссоциации по схеме: $V_2O_5 \rightleftarrows VO_2^+ + VO_3^-$. С водяным паром при 500—600 °С диванадийпентоксид заметно летуч, что обусловлено, по-видимому, существованием равновесия по схеме: V_2O_5(тв.) + $+ 2H_2O$(газ) $\rightleftarrows V_2O_3(OH)_4$(газ). Насыщенный при обычных условиях водный раствор содержит около 0,04% V_2O_5. Для него известны кристаллогидраты с 3, 2 и 1 H_2O, по составу отвечающие орто-, пиро- и мета-формам ванадиевой кислоты. Растворимость V_2O_5 в разбавленных сильных кислотах значительно выше, чем в воде, что указывает на проявление ванадиевым ангидридом заметных признаков амфотерности.

14) Для ванадиевой кислоты ($K = 2 \cdot 10^{-4}$) оба возможных направления электролитической диссоциации $VO_3' + H^+ \rightleftarrows VO_2OH \rightleftarrows VO_2^+ + OH'$ по вероятности протекания соизмеримы друг с другом. В сильно кислых растворах (с pH < 1,5) она существует даже преимущественно в форме положительных ионов VO_2^+, которые характеризуются отчетливо выраженными окислительными свойствами. Так, в сильнокислой среде хлористый водород медленно окисляется ими до свободного хлора. Реакция идет по схеме: $2VO_2^+ + 2HCl \rightleftarrows 2VO^{++} + Cl_2 + 2OH'$.

Хорошо растворимы в воде только ванадаты немногих одновалентных металлов. Растворы их бесцветны или окрашены в желтоватый цвет. Чистый ванадат аммония бесцветен, но при нагревании выше 30 °С легко теряет часть аммиака и желтеет. Желтую окраску имеет также его раствор (растворимость 1:100 при обычных температурах). Ванадаты двух- и трехвалентных металлов, как правило, малорастворимы в воде.

15) Желтый цвет растворов ванадата аммония обусловлен, по-видимому, образованием в них ионов V_3O_9''' по схеме $3VO_3' \rightleftarrows V_3O_9'''$ (для константы равновесия этой реакции в нейтральной среде было найдено значение $K = [VO_3']^3/[V_3O_9'''] = 3 \cdot 10^{-6}$). В кислых средах для ванадия характерно образование солей типа $M_4[V_6O_{17}]$ или $M_2[V_6O_{16}]$ (так называемых гексаванадатов), большинство которых окрашено в цвета от золотисто-желтого до рубиново-красного. Переход от обычных метаванадатов (с ионом VO_3' или, в растворе, V_3O_9''') к гексаванадатам соответствует схемам: $2V_3O_9''' + 2H^+ \rightleftarrows H_2O + V_6O_{17}''''$ или $2V_3O_9''' + 4H^+ \rightleftarrows 2H_2O + V_6O_{16}''$. По другим данным, основной формой существования ванадиевой кислоты в умеренно кислых средах (pH = 1,5 ÷ 6,5) является $H_6V_{10}O_{28}$ (рис. IX-66). Для двух последних констант диссоциации этой кислоты (в 1 *М* растворе $NaClO_4$) были найдены следующие значения: $K_6 = 2 \cdot 10^{-4}$ и $K_6 = 8 \cdot 10^{-7}$.

Замена кислой реакции на щелочную обусловливает образование анионов пиро- и ортованадиевой кислот по схемам: $2V_3O_9''' + 6OH' = 3H_2O + 3V_2O_7''''$ и $V_2O_7'''' + 2OH' = H_2O + 2VO_4'''$. Ортованадат натрия ($Na_3VO_4$) гидролитически разлагается водой на холоду до пированадата ($Na_4V_2O_7$), а при кипячении — до метаванадата ($NaVO_3$). При условии точной дозировки pH среды соответствующая серебряная соль может быть выделена во всех трех формах и из слабокислых растворов:

pH	4,3—4,7	5,5—5,8	6,0—6,5
Осаждается	$AgVO_3$	$Ag_4V_2O_7$	Ag_3VO_4

Мета-, пиро- и ортованадаты калия плавятся соответственно при 520, 910 и 1300 °С. Наличием подобных солей устанавливается сходство гидратных форм ванадиевой и

фосфорной кислот, тогда как сильно выраженная у первой из них склонность к полимеризации в кислой среде сближает ванадий с хромом.

16) Из производных, отвечающих основной функции ванадиевой кислоты, известны красные твердые VO_2NO_3 и VO_2ClO_4, желтые $VO(NO_3)_3$ (т. пл. 2 °C) и $VO(ClO_4)_3$ (т. пл. 22 °C). Взаимодействием $VOCl_3$ с раствором SO_3 в SO_2Cl_2 был получен желтый оксосульфат — $V_2O(SO_4)_4$. Все эти соединения малоустойчивы. Напротив, желтые кристаллы $VOPO_4 \cdot 2H_2O$ вполне устойчивы. Интересно, что насыщенный раствор этого соединения (растворимость около 1 вес. %) имеет темно-фиолетовый цвет.

17) При действии на раствор NH_4VO_3 сернистого аммония жидкость окрашивается в вишнево-красный цвет вследствие образования тиосоли по суммарному уравнению: $NH_4VO_3 + 4(NH_4)_2S + 3H_2O = (NH_4)_3VS_4 + 6NH_4OH$. Твердый тиованадат аммония представляет собой фиолетовые кристаллы, легкорастворимые в воде. Подобно

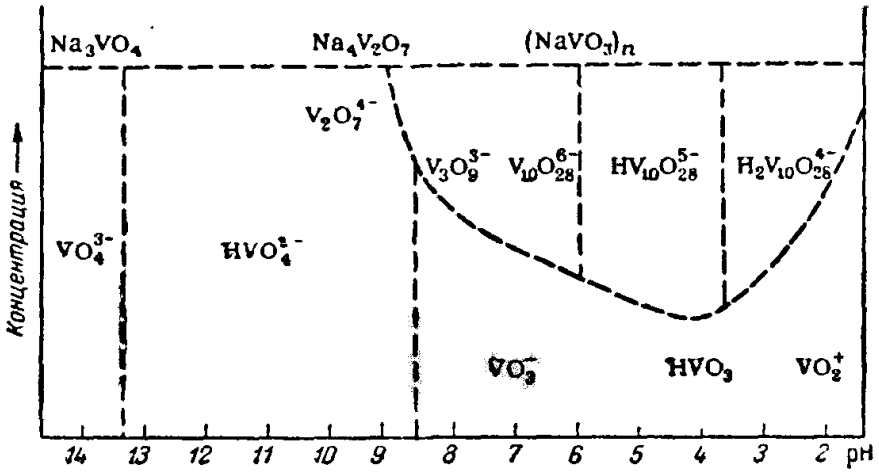


Рис. IX-66. Области существования ванадат-ионов.

аналогичным производным фосфора (§ 5 доп. 72), в растворах тиованадаты подвергаются гидролизу с последовательным образованием ионов, промежуточных по составу между VS_4''' и VO_4'''.

18) Выдерживание при 60 °C в токе сухого азота (не содержащего примеси кислорода) ведет к распаду $(NH_4)_3VS_4$ на NH_3, H_2S и черный V_2S_5. Последний нерастворим в воде (но растворяется в щелочах) и легко окисляется кислородом. Выше 300 °C он переходит в V_2S_3. Описан также полисульфид состава VS_5, при нагревании которого происходит последовательное отщепление серы, и состав меняется по ряду VS_4 (300 °C) — VS_2 (400 °C) — V_2S_3. Первый из членов этого ряда имеет строение $V(S_2)_2$ с $d(VS) = 2{,}41$ и $d(SS) = 2{,}03$ Å.

19) Константы первой ступени кислотной и основной диссоциации гидроокисей ниобия и тантала составляют соответственно $4 \cdot 10^{-8}$ и $3 \cdot 10^{-15}$ (Nb) или $3 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-13}$ (Ta). Обезвоживание осадков $Э_2O_5 \cdot xH_2O$ нагреванием сопровождается (при потере последней гидратной воды) самонакаливанием массы, обусловленным выделением тепла при переходе окисла из аморфного в кристаллическое состояние (теплота кристаллизации). И Nb_2O_5, и Ta_2O_5 известны в двух модификациях (точки перехода 830 и 1360 °C). Высокотемпературные формы плавятся соответственно при 1490 и 1870 °C.

20) Прокаливание в токе водорода ведет к восстановлению Nb_2O_5 до NbO_2 (и затем до NbO), тогда как Ta_2O_5 водородом не восстанавливается. Из очень тесных смесей обоих ангидридов образуются две твердые фазы — состава $Э_2O_5$ и $ЭO_2$, из которых первая богата танталом, а вторая — ниобием. Так как в 80%-ной H_2SO_4 растворима только вторая фаза, этим можно воспользоваться для частичного разделения обоих элементов.

21) Состав ниобатов и танталатов сильно зависит от условий их получения. При выделении из растворов наиболее характерны гекса-соли $M_8Э_6O_{19} \cdot nH_2O$ или пента-соли

$M_7Э_5O_{16}\cdot nH_2O$ (где M — одновалентный металл, а n обычно равняется 12—16); менее характерны мета-соли $МЭO_3\cdot nH_2O$. Сухим путем были получены также некоторые орто-соли типов $M_3ЭO_4$ и $M_5ЭO_5$. Большинство ниобатов и танталатов малорастворимо в воде. Растворимые соли (главным образом, производные калия) подвергаются сильному гидролизу.

22) Из производных, отвечающих основной функции гидроокисей $Э(OH)_5$, лучше других изучены сульфаты и фосфаты. Для ниобия описаны оксосульфаты $Nb_2O_4SO_4$, $Nb_2O_3(SO_4)_2$ и $Nb_2O(SO_4)_4$, а для тантала — даже нормальный сульфат $Ta_2(SO_4)_5$. Известны также оксонитраты $ЭO(NO_3)_3$. Водой все эти бесцветные кристаллические вещества легко гидролизуются. Сухим путем были получены нерастворимые в воде оксофосфаты $ЭOPO_4$ и нормальные фосфаты $Э_3(PO_4)_5$ обоих элементов.

23) Для всех элементов рассматриваемой подгруппы характерно образование *перекисных* соединений, устойчивость которых по ряду V—Nb—Ta повышается. Производятся они главным образом от орто- ($H_3ЭO_4$) или мета- ($HЭO_3$) гидратов путем замены части или всех атомов —O— на перекисные группы —O—O—. Так, при действии H_2O_2 на V_2O_5 в концентрированной щелочной среде образуются сине-фиолетовые ионы VO_5^{3-}, а в близкой к нейтральной разбавленной — желтые ионы VO_6^{3-}. В кислой среде образуется красный перекисный катион VO_3^+, а при очень высокой кислотности происходит восстановление ванадия до синего VO^{2+}. Свободные надкислоты ванадия не выделены, но некоторые надванадаты (например, Na_3VO_8) были получены и в твердом состоянии.

При действии H_2O_2 на водные растворы сплавов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с KOH образуются бесцветные перекисные соли состава $K_3ЭO_8$. Аналогичные соли выделены и для некоторых других катионов. Действием на растворы надниобатов и надтанталатов разбавленной H_2SO_4 могут быть получены (в виде кристаллогидратов) и свободные надкислоты. Обе они отвечают мета-форме и довольно устойчивы. Например, лимонно-желтый кристаллогидрат $HNbO_4\cdot nH_2O$ разлагается разбавленной серной кислотой (с отщеплением H_2O_2) лишь при нагревании, а бесцветный кристаллогидрат $HTaO_4\cdot nH_2O$ выдерживает нагревание до 100 °C без разложения.

24) Фторид пятивалентного ванадия может быть получен взаимодействием элементов при 300 °C (теплота образования 352 *ккал/моль*) и представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 19, т. кип. 48 °C). Молекула VF_5 имеет форму правильной тригональной бипирамиды, а связь VF в ней характеризуется длиной 1,71 Å и энергией 114 *ккал/моль*. В жидком состоянии, по-видимому, имеет место частичная ионизация ванадийпентафторида по схеме: $VF_5 + VF_5 \rightleftarrows VF_4^+ + VF_6^-$. Со многими веществами (например, с PCl_3) он реагирует весьма бурно, а водой полностью гидролизуется.

Молярная растворимость VF_5 в жидком HF равна приблизительно 1:15, причем тенденция к образованию HVF_6 выражена слабо и сама комплексная кислота не выделена, но получены некоторые производящиеся от нее соли. По отношению к нагреванию они не особенно устойчивы. Так, $K[VF_6]$ распадается на KF и VF_5 уже при 330 °C. Были получены также твердый при обычных условиях $2XeF_6\cdot VF_5$ (давление пара 5 *мм рт. ст.*) и жидкий $2XeOF_4\cdot VF_5$ (т. пл. —37 °C). Интересно, что получить аналогичные продукты присоединения с молекулярным соотношением 1:1 не удалось.

25) Теплоты образования из элементов, температуры плавления и кипения пентагалидов Nb и Ta сопоставлены ниже:

	NbF_6	$NbCl_5$	$NbBr_5$	NbI_5	TaF_5	$TaCl_5$	$TaBr_5$	TaI_5
Теплота образования, *ккал/моль*	433	191	133	(102)	455	205	143	(117)
Температура плавления, °C . . .	79	205	268	320	97	217	280	496
Температура кипения, °C	234	248	362	разл.	230	234	349	543

Плотности их паров отвечают простым молекулам $ЭГ_5$. Последние имеют структуру тригональной бипирамиды с атомом Э в центре [d(NbГ) = 1,88 (F), 2,28 (Cl), 2,46 Å (Br) и d(TaГ) = 1,86 (F), 2,27 (Cl), 2,45 Å (Br)]. Для энергий связей даются значения (*ккал/моль*): 98 (NbCl), 102 (TaCl), 82 (NbBr), 86 (TaBr). Пентафториды ниобия

и тантала склонны к переохлаждению. В их расплавах имеет место незначительная (<1%) электролитическая диссоциация по схеме: $ЭF_5 + ЭF_5 \rightleftarrows ЭF_4^+ + ЭF_6^-$. Взаимодействием NbF_5 с жидким аммиаком был получен блестящий желтый аммиакат $NbF_5 \cdot 2NH_3$. Пятихлористый ниобий известен в двух формах — белой и желтой (точка перехода 183 °С). Рассматриваемые пентагалогениды довольно хорошо растворимы в эфире и способны образовывать с ним кристаллосфираты $ЭГ_5 \cdot (C_2H_5)_2O$. Интересно, что по ряду Cl—Br—I растворимость понижается (обычно для неорганических галогенидов и органических растворителей наблюдается обратное). Желтоватый хлорофторид $NbCl_4F$ способен, по-видимому, существовать и в ионной, и в молекулярной форме (ср. § 5 доп. 61). Известен и бесцветный $TaCl_4F$ (т. пл. 214 °С). В твердом состоянии он тетрамерен.

26) Строение иона $[ЭF_7]^{2-}$ для ниобия и тантала одинотипно [$d(ЭF) = 1{,}96$ Å] и отвечает показанному на рис. IX-67. Для обоих элементов известны также комплексы типов $M^I[ЭF_6]$ и $M^{II}(ЭF_6)_2$, а для тантала получены и комплексы типа $M_3^I[TaF_8]$, например $K_3[TaF_8]$ (т. пл. 780 °С). Свободные фторониобиевая и фторотанталовая кислоты известны в виде бесцветных, плавящихся около 15 °С кристаллогидратов $H[ЭF_6] \cdot 6H_2O$. Из всех этих комплексных производных наибольшее значение имеет малорастворимый в холодной воде бесцветный $K_2[TaF_7]$ (т. пл. 775 °С), легко образующийся при растворении Ta_2O_5 в содержащей KF плавиковой кислоте. Соль эта, выделяющаяся без кристаллизационной воды, гораздо лучше растворима при нагревании, чем на холоду, и поэтому может быть легко очищена перекристаллизацией (из растворов, во избежание гидролиза подкисленных HF). Этим обычно и пользуются для очистки тантала от примесей, в частности для отделения его от ниобия, который в отсутствие большого избытка HF образует довольно хорошо растворимый оксофторидный комплекс $K_2[NbOF_6]$.

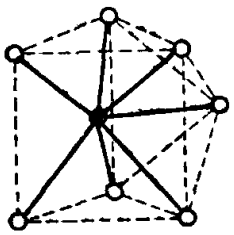


Рис. IX-67. Схема строения иона $[NbF_7]^{2-}$.

27) Для пентафторидов ниобия и тантала известны желтые двойные соединения с ксенондифторидом типов $XeF_2 \cdot ЭF_5$ и $XeF_2 \cdot 2ЭF_5$. Они представляют собой легкоплавкие и малоустойчивые кристаллические вещества, вероятно, сходные по строению с аналогичными производными SbF_5 (§ 6 доп. 45). Описаны также $XeF_6 \cdot TaF_5$ и $2XeF_6 \cdot TaF_5$. С XeF_4 подобные соединения не образуются.

28) Для других пентагалогенидов ниобия и тантала образование комплексных производных не столь характерно. Однако некоторые из подобных соединений известны. Примерами могут служить $K[NbCl_6]$ (т. пл. 396 °С) и $Cs[TaCl_6]$ (т. пл. 548 °С). Производные тантала несколько устойчивее аналогичных соединений ниобия. Например, теплоты образования цезиевых солей по схеме $CsCl + ЭCl_5 = CsЭCl_6$ равны 24 (Nb) или 28 (Ta) *ккал/моль*. Для иона $[TaCl_6]^-$ даются $d(TaCl) = 2{,}65$ Å и $\kappa(TaCl) = 1{,}96$. Взаимодействие металлического кальция с расплавом $Na[TaCl_6]$ (т. пл. 470 °С с разл.) используется иногда для получения тантала.

29) Пентахлориды ниобия и тантала образуют с хлорокисью фосфора кристаллические двойные соединения — желтое $NbCl_5 \cdot POCl_3$ (т. пл. 124 °С) и бесцветное $TaCl_5 \cdot POCl_3$ (т. пл. 133 °С). Строение их подобно показанному на рис. IX-63. Те же соединения могут быть получены, исходя из PCl_5 и оксохлоридов $ЭOCl_3$. Сообщалось также о получении $ЭCl_5 \cdot NOCl$ (где Э — Nb, Ta), $NbCl_5 \cdot NO$ и $TaCl_5 \cdot NO \cdot C_6H_6$.

30) Помимо чисто галоидных соединений, для ванадия и ниобия характерны *оксогалогениды* общей формулы $ЭOГ_3$. Из них VOF_3 представляет собой желтоватые кристаллы (т. возг. 110 °С). С фторидами калия и некоторых других металлов он способен давать двойные соединения состава $MF \cdot VOF_3$, $2MF \cdot VOF_3$ и $3MF \cdot 2VOF_3$. Получены также комплексы типов $3MF \cdot 2VO_2F$ и $2MF \cdot VO_2F$, являющиеся производными известного и в индивидуальном состоянии VO_2F. Жидкий при обычных условиях желтый $VOCl_3$ (т. пл. —77, т. кип. 128 °С) может быть получен действием сухого HCl на нагретый V_2O_5 (в присутствии P_2O_5 для связывания образующейся при реакции воды). Молекула $OVCl_3$ имеет структуру несколько искаженного тетраэдра с атомом ванадия в центре [$d(VO) = 1{,}56$, $d(VCl) = 2{,}12$ Å, $\angle ClVCl = 111°$] и характеризуется следую-

щими силовыми константами связей: $k(VO) = 7{,}9$ и $k(VCl) = 1{,}4$. С металлическим натрием этот оксохлорид не взаимодействует даже при кипячении, но водой очень легко гидролизуется. Солеобразные соединения в нем нерастворимы, но известны производящиеся от него зеленые соли типа M_2VOCl_5 (где M — Cs, Rb, K, NH_4). Действием на $VOCl_3$ озона был получен оранжевый VO_2Cl. Известен и темно-красный малоустойчивый $VOBr_3$.

31) Из оксофторидов ниобия известны NbO_2F и $NbOF_3$, а также производящиеся от последнего из них двойные соединения с некоторыми одновалентными металлами типов $2MF \cdot NbOF_3$ и $3MF \cdot NbOF_3$. Бесцветный $NbOCl_3$ возгоняется около 300 °C, а при дальнейшем нагревании распадается на $NbCl_5$ и Nb_2O_5. В отличие от $VOCl_3$ он с хлоридами некоторых одновалентных металлов образует двойные соединения типов $MCl \cdot NbOCl_3$ и $2MCl \cdot NbOCl_3$. При возгонке $NbOCl_3$ в эвакуированной трубке было установлено образование двух других оксохлоридов — серого NbO_2Cl и синего Nb_3O_7Cl. Бромиды $EOBr_3$ малоустойчивы (но $NbOBr_3$ все же может быть очищен возгонкой). Из иодидов известны $NbOI_3$ и образующийся при его гидролизе NbO_2I. Водой все рассматриваемые оксогалиды гидролизуются с образованием соответственно ванадиевой или ниобиевой кислоты. Интересными перекисными производными ниобия являются красные комплексные соли типа $M_2[Nb(O_2)Cl_5]$ (где M — Cs, Rb, K, NH_4).

32) Для тантала оксогалиды менее характерны. Из фторидов известны $TaOF_3$ и производящиеся от него комплексы типа $M_3[TaOF_6]$, где M — K, NH_4. Малоустойчивый летучий $TaOCl_3$ образуется при 600—700 °C по обратимой реакции: $Ta_2O_5 + 3TaCl_5 \rightleftarrows 5TaOCl_3$. В индивидуальном состоянии он может быть получен взаимодействием $TaCl_5$ с Cl_2O (в CCl_4).

Это белое вещество очень гигроскопично, нерастворимо в неполярных растворителях и выше 327 °C разлагается по приведенной выше схеме. Несколько более термически устойчив TaO_2Cl (до 526 °C). Нагреванием $TaBr_5$ в токе кислорода при 150—200 °C был получен и $TaOBr_3$. Такой путь пригоден для получения также $NbOCl_3$ и $NbOBr_3$ (но не $TaOCl_3$). И для тантала, и для ниобия известны красные кристаллические оксоиодиды типа EO_2I.

33) Азотные производные пятивалентных элементов характерны главным образом для тантала. Красный Ta_3N_5 образуется в результате взаимодействия Ta_2O_5 с NH_3 при 900 °C. Если вести процесс при 800 °C, то образуется желто-зеленый TaON. Известен и NbON. Аналогичный оксонитрид ванадия был получен по схемам: $VOCl_3 + ClN_3 = Cl_2 + VOCl_2N_3$ и $VOCl_2N_3 = N_2 + Cl_2 + VON$. Синтезированы также нитрилхлориды ниобия и тантала, по составу аналогичные фосфонитрилхлоридам (§ 5 доп. 83), но представляющие собой твердые кристаллические вещества. Желтовато-коричневый $NNbCl_2$ отщепляет хлор около 450 °C, а желтовато-зеленый $NTaCl_2$ — лишь при значительно более сильном нагревании. Из нитрилфторидов был получен $NNbF_2$. Известен и нитрилхлорид состава Ta_2N_3Cl. Нитрилхлорид ванадия синтезирован по схемам: $VCl_5 + ClN_3 = Cl_2 + VCl_4N_3$ и $VCl_4N_3 = N_2 + Cl_3VNCl$ (но может быть получен и прямым взаимодействием VN с Cl_2 при 130 °C). В отличие от полимерных нитрилгалидов тантала и ниобия это соединение (т. пл. 132 °C) мономерно и легко возгоняется. Для всех трех элементов подгруппы ванадия описаны двойные нитриды Li_7EN_4 (а для ванадия, кроме того, Li_7VP_4 и Li_7VAs_4).

34) Обусловленное понижением валентности ванадия последовательное изменение окраски наглядно выявляется при действии Zn на солянокислый раствор NH_4VO_3. Конечным продуктом восстановления в этом случае является V^{+2}, тогда как Sn^{++} восстанавливает V^{+5} лишь до V^{+3}, а I' — до V^{+4}.

Пятивалентный ниобий восстанавливается цинком в кислой среде до Nb^{+3}, тогда как Ta^{+5} совсем не восстанавливается.

35) Отвечающий *четырехвалентному* ванадию синий окисел (VO_2) может быть получен осторожным восстановлением V_2O_5 (например, прокаливанием с избытком щавелевой кислоты). Сине-черная NbO_2 (т. пл. 2080 °C) образуется в результате восстановления Nb_2O_5 водородом при 1200 °C. Для получения коричнево-черной TaO_2 требуется очень энергичное восстановление Ta_2O_5 (например, магнием при высоких

температурах). При нагревании на воздухе двуокиси легко переходят в соответствующие ангидриды $Э_2O_5$.

36) Для ванадия довольно характерны продукты частичного восстановления ванадатов приблизительного состава $M_xV_2O_5$ (где $0 < x < 1$, а M — щелочной металл, NH_4, Cu, Ag, Pb). Эти «ванадиевые бронзы» по некоторым свойствам похожи на аналогичные соединения вольфрама (VIII § 5 доп. 44). По-видимому, еще более сходны с последними «ниобиевые бронзы» типа M_xNbO_3 (где M — Na, K, Sr, Ba). Имеется указание также на существование «танталовых бронз» типа Ba_xTaO_3.

37) Гидроокись четырехвалентного ванадия отвечает формуле $VO(OH)_2$. Она имеет розовый цвет, амфотерна и труднорастворима в воде ($ПР = 2 \cdot 10^{-22}$). Образующиеся при взаимодействии VO_2 (т. пл. 1545 °C) со щелочами желтые или коричневые соли носят название ванадитов и обычно производятся от изополикислоты состава $H_2V_4O_9$ (т. е. $H_2O \cdot 4VO_2$). Легкорастворимые ванадиты калия и натрия кристаллизуются по типу $M_2[V_4O_9] \cdot 7H_2O$. Мета- и нированадиты натрия были получены сухим путем (длительным нагреванием в вакууме) по реакциям: $2NaVO_3 + 2NaN_3 = 3N_2\uparrow + 2Na_2VO_3$ и $V_2O_5 + 2NaN_3 = 3N_2\uparrow + Na_2V_2O_5$. Ванадиты двух- и трехвалентных металлов в воде практически нерастворимы. Получают их обычно совместным прокаливанием VO_2 и окислов соответствующих металлов в вакууме.

38) Соли, образуемые двуокисью ванадия с кислотами, производятся от катиона VO^{2+} (ванадила). Они вполне устойчивы в кислых средах (даже при нагревании). Из них $VOCl_2$ может быть проще всего получен растворением V_2O_5 в крепкой соляной кислоте. В твердом состоянии хлористый ванадил имеет зеленую окраску. Он весьма гигроскопичен и легко растворяется в воде с синим или бурым (в зависимости от условий) окрашиванием раствора. С синим окрашиванием растворяется в воде также буро-черный $VOBr_2$. Аналогичный иодид получен в виде коричневого кристаллогидрата $2VOI_2 \cdot 5H_2O$, легкорастворимого в воде. То же относится к синему кристаллогидрату $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (тогда как безводный сульфат ванадила имеет зеленый цвет и в воде практически нерастворим). С сульфатами некоторых других металлов $VOSO_4$ образует двойные соединения, главным образом типов $M_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$ и $M_2SO_4 \cdot VOSO_4$. И те и другие обычно выделяются с кристаллизационной водой. Возможно, что в качестве соли ванадила $[VO(VO_3)_2 \cdot 2H_2O]$ следует рассматривать и довольно характерную для ванадия черную промежуточную гидроокись $V_3O_5(OH)_4$. Черный амид ванадила $[VO(NH_2)_2]$ уже при слабом нагревании переходит в имид $[VO(NH)]$ и затем в нитрид $[(VO)_3N_2]$.

39) Четыреххлористый ванадий может быть получен взаимодействием элементов около 200 °C. Он представляет собой тяжелую красно-бурую жидкость (т. пл. —20, т. кип. 153 °C). Плотность его пара отвечает формуле VCl_4. Молекула эта имеет структуру тетраэдра с атомом ванадия в центре [$d(VCl) = 2{,}14$ Å]. Аналогична структура и устойчивой лишь ниже —45 °C молекулы VBr_4 [$d(VBr) = 2{,}30$ Å]. Для растворов ванадийтетрахлорида в CCl_4 установлено наличие равновесия между простыми и димерными молекулами (численно характеризуемого соотношением $[VCl_4]^2/[V_2Cl_8] = 2 \cdot 10^{-2}$ при —24 °C). При нагревании VCl_4 медленно распадается на VCl_3 и хлор, а при взаимодействии с водой гидролизуется по уравнению: $VCl_4 + H_2O = VOCl_2 + 2HCl$. Производным зеленой $VOCl_2$ является комплексная соль состава Cs_3VOCl_5.

Пропускание паров VCl_4 над нагретыми до 400 °C хлоридами K, Rb и Cs ведет к образованию продуктов присоединения типа M_2VCl_6, окрашенных соответственно в коричневый, розово-красный и фиолетовый цвет. Действием хлора на смесь VCl_4 и S_2Cl_2 могут быть получены черные кристаллы двойного соединения $VCl_4 \cdot SCl_4$ (т. пл. 32 °C). При взаимодействии VCl_4 с жидким аммиаком осаждается зеленовато-коричневый хлорамид $VCl(NH_2)_3$, а при взаимодействии с NO образуются легко возгоняющиеся твердые вещества состава VCl_4NO, V_2Cl_7NO, $V_2Cl_8(NO)_5$. Вместе с тем взаимодействием VCl_4 с NO в бензоле был получен коричневый, невозгоняющийся полимер $[V(NO)_3Cl_2]_n$.

Длительным нагреванием VCl_4 с безводной HF может быть получен коричневый порошок VF_4. При нагревании его выше 100 °C происходит диспропорционирование на VF_5 и VF_3. Ванадийтетрафторид гигроскопичен, хорошо растворим в воде и легко гидролизуется

с образованием синей (в безводном состоянии желтой) фторокиси VOF_2. Последняя с фторидами ряда металлов дает синие двойные соединения, главным образом типа $M_2[VOF_4 \cdot H_2O]$. Известны и безводные соли, например $K_2[VOF_4]$ и $(NH_4)_3[VOF_5]$. Сухим путем были получены также розовато-желтые соли типа M_2VF_6 (где M = K, Rb, Cs).

40) Фиолетово-черный четыреххлористый ниобий может быть получен по схеме $4NbCl_5 + Nb = 5NbCl_4$ при 400 °C. Он начинает возгоняться около 275 °C, а выше 300 °C (при отсутствии избытка $NbCl_5$) происходит его дисмутация по схеме: $2NbCl_4 = NbCl_5 + NbCl_3$. В небольшом количестве воды или в разбавленных кислотах $NbCl_4$ растворяется с синим окрашиванием жидкости. Такие растворы характеризуются очень сильными восстановительными свойствами. Аналогично хлориду могут быть получены сходные с ним по свойствам черный NbF_4 и коричневый $NbBr_4$. Длительным нагреванием NbI_5 до 270 °C в вакууме был получен серый NbI_4. При 503 °C он плавится и с отщеплением части иода переходит в Nb_3I_8. Известны также бромид и хлорид аналогичного состава. При сплавлении $NbCl_4$ с хлоридами щелочных металлов образуются нестойкие соединения типа M_2NbCl_6. По ряду Cs → Na их термическая устойчивость уменьшается.

41) Зеленовато-черный $TaCl_4$ может быть получен при 600 °C по схеме: $4TaCl_5 + Ta = 5TaCl_4$. В отсутствие избытка $TaCl_5$ выше 280 °C наступает дисмутация по схеме: $2TaCl_4 = TaCl_5 + TaCl_3$ (тогда как при 210 °C идет обратная реакция). Четыреххлористый тантал является еще более сильным восстановителем, чем $NbCl_4$. Так, при 320 °C протекает реакция по схеме: $TaCl_4 + NbCl_5 = TaCl_5 + NbCl_4$. С хлоридами Cs, Rb, K танталтетрахлорид способен образовывать лиловые комплексные соли типа M_2TaCl_5. Получен и темно-серый TaI_4. Оксохлориды $TaOCl_2$ и $NbOCl_2$ были синтезированы сухим путем (нагреванием смесей Э, $Э_2O_5$ и $ЭCl_5$ в запаянных трубках). Известен и черный $NbOI_2$.

42) Сульфиды $ЭS_2$ ниобия и тантала могут быть получены прямым взаимодействием элементов или нагреванием металлов в токе сухого сероводорода. Лучше изученный TaS_2 представляет собой черный порошок, весьма термически устойчивый (в отсутствие воздуха) и нерастворимый ни в соляной кислоте, ни в растворах едкого натра. Известны и кристаллические фазы составов $NbSe_2$, $NbTe_2$, $NbSe_3$, $TaSe_2$, $TaTe_2$, TaS_3, $TaSe_3$, $TaTe_4$.

43) Черный окисел *трехвалентного* ванадия (V_2O_3) может быть получен восстановлением V_2O_5 водородом при 700 °C. Он медленно взаимодействует с кислотами, образуя соли, которые являются очень сильными восстановителями. При действии на их растворы щелочей выпадает зеленый осадок $V(OH)_3$, чрезвычайно легко окисляющийся на воздухе.

44) Растворением V_2O_3 (т. пл. 1970 °C) в плавиковой кислоте и упариванием раствора может быть получен темно-зеленый $VF_3 \cdot 3H_2O$. С фторидами ряда одновалентных (и двухвалентных) металлов VF_3 образует комплексные соединения типов M_2VF_5 (обычно выделяющиеся с кристаллизационной водой) и M_3VF_6. Примером может служить бледно-зеленый K_3VF_6 (т. пл. 1020 °C). Безводный VF_3 удобно получать термическим разложением $(NH_4)_3VF_6$. Он имеет зеленовато-желтую окраску, нерастворим в обычных растворителях и плавится лишь около 1400 °C. Известен и оксофторид VOF.

Ванадийтрихлорид может быть получен разложением VCl_4 при нагревании. Он представляет собой фиолетовые нелетучие кристаллы, легкорастворимые в воде с зеленым окрашиванием раствора. При концентрировании последнего (в отсутствие кислорода воздуха) выделяется зеленый гигроскопичный кристаллогидрат $VCl_3 \cdot 6H_2O$. Аналогичные ванадийтрихлориду черные бромид и иодид в общем похожи на него по свойствам, но отличаются меньшей устойчивостью. Образование комплексов с галогенидами других металлов для рассматриваемых соединений не характерно, но некоторые производные этого типа известны. Примером могут служить красные соли $M_2VCl_5 \cdot H_2O$ (где M — K, Rb, Cs, NH_4) и K_3VCl_6 (т. пл. 744 °C). Интересно изменение цвета $K_2VCl_5 \cdot nH_2O$ в зависимости от величины n: фиолетовый (0), красный (1), зеленый (4). При взаимодействии VCl_3 с аммиаком образуется $V(NH_2)Cl_2$, который около 300 °C

переходит в V(NH)Cl и затем в VN. В жидком аммиаке может быть получен красно-коричневый $[V(NH_3)_6]Cl_3$.

45) Протекающей при 300 °С диспропорционацией по схеме $2VOCl_2 = VOCl_3 + VOCl$ (или длительным нагреванием смеси V_2O_3 с VCl_3 в запаянной трубке) может быть получен оксохлорид трехвалентного ванадия. Он представляет собой коричневое твердое вещество, почти нерастворимое в воде, щелочах и кислотах. Термический распад VOCl наступает лишь около 800 °С. Известен и фиолетовый VOBr.

46) Из сернокислых производных для трехвалентного ванадия наиболее характерны зеленая комплексная кислота $H[V(SO_4)_2]\cdot nH_2O$ (где $n = 4$ или 6) и ее соли, главным образом типа $M[V(SO_4)_2]\cdot 12H_2O$. Они большей частью окрашены в различные оттенки фиолетового цвета, но дают зеленые растворы. При достаточно высоких концентрациях растворы эти по отношению к кислороду воздуха сравнительно устойчивы и окисляются им лишь медленно. Безводный $V_2(SO_4)_3$ имеет желтый цвет и очень медленно растворяется в воде. Около 400 °С в вакууме он разлагается по схеме: $V_2(SO_4)_3 = SO_2 + 2VOSO_4$. Темно-серый сульфид трехвалентного ванадия является фазой переменного состава (с областью гомогенности в интервале от $VS_{1.17}$ до $VS_{1.53}$).

47) Производные, отвечающие кислотной функции $V(OH)_3$, получены сухим путем — сплавлением V_2O_3 с окислами наиболее активных металлов. Примерами их могут служить $LiVO_2$ и $NaVO_2$, представляющие собой нерастворимые в воде черные порошки.

48) Нерастворимый в воде и разбавленных кислотах коричневый $NbCl_3$ может быть получен восстановлением $NbCl_5$ водородом при 400 °С. Близки к нему по свойствам черные $NbBr_3$ и NbI_3. Темно-синий NbF_3 был получен нагреванием насыщенного водородом ниобия в струе $H_2 + HF$. Он устойчив к действию и сильных кислот, и щелочей.

49) Трехфтористый тантал и по способу получения, и по свойствам похож на NbF_3. Зеленый $TaCl_3$ может быть получен диспропорционацией $TaCl_4$ (доп. 41). В отличие от нерастворимого $NbCl_3$ с водой он образует зеленый раствор, обладающий сильными восстановительными свойствами. Щелочи выделяют из этого раствора зеленый осадок $Ta(OH)_3$, который при нагревании окисляется водой (с выделением водорода). При сплавлении $TaCl_3$ с хлоридами Cs, Rb, K образуются красные комплексные соли типа M_2TaCl_5, характеризующиеся температурами плавления 710, 642 и 560 °С. Серо-зеленый $TaBr_3$ был получен восстановлением $TaBr_5$ водородом при 700 °С.

50) Накаливанием мелко раздробленных V, Nb и Ta в токе азота могут быть получены их серые нитриды общей формулы ЭN. Все они устойчивы по отношению к воде и весьма тугоплавки (VN плавится при 2050 °С, NbN — при 2300 °С, а TaN — лишь при 3090 °С). Известны и фосфиды аналогичного состава ЭР. Были описаны также менее характерные для рассматриваемых элементов кристаллические фазы иных составов — V_3N, Nb_2N, Nb_3N_4, Ta_2N, Ta_4N_5, Ta_5N_6, VP_2, V_3P_2, V_2P, V_3P, NbP_2, TaP_2. Для нитрида VN характерна чрезвычайно высокая твердость.

51) Для формально трехвалентных ниобия и тантала установлено существование селенидов $Э_2Se_3$. Известны также кристаллические фазы состава $Nb_3Э_4$ (где Э — S, Se, Te).

52) Отвечающий *двухвалентному* ванадию черный окисел (VO) образуется при нагревании V_2O_5 до 1700 °С в токе водорода. При неизменности кристаллической структуры [типа NaCl с $d(VO) = 2{,}05$ Å] состав его может довольно сильно отклоняться от строгого соответствия формуле VO (в пределах $VO_{0.65}$ — $VO_{1.25}$). Закись ванадия довольно хорошо проводит электрический ток. Она нерастворима в воде, но растворяется в разбавленных кислотах, образуя соответствующие соли (окрашенного в фиолетовый цвет катиона V^{++}). Последние являются исключительно сильными восстановителями и при отсутствии окислителей постепенно выделяют из воды газообразный водород. Действием щелочей на их растворы может быть получен серо-фиолетовый осадок $V(OH)_2$, не выделенный, однако, в чистом состоянии из-за его чрезвычайно легкой окисляемости.

53) Ванадийдихлорид (VCl_2) может быть получен протекающей выше 500 °С диспропорционированием по схеме $2VCl_3 = VCl_4 + VCl_2$. Его зеленые кристаллы плавятся лишь около 1350 °С, а фиолетовый водный раствор быстро зеленеет вследствие окисления $V^{··}$ до $V^{···}$. Восстановительные свойства VCl_2 выражены даже сильнее, чем у $CrCl_2$ (VIII § 5 доп. 66). Сходные свойства имеют коричневый бромид (VBr_2) и красный иодид (VI_2). Первый из них используется иногда в фотографии (как быстродействующий проявитель), второй — для получения очень чистого ванадия (термическим разложением при 1400 °С). Бледно-зеленый VF_2 был выделен в виде сине-фиолетового кристаллогидрата $VF_2 \cdot 4H_2O$. При сплавлении VCl_2 с KCl образуются $KVCl_3$ (т. пл. 946 °С) и менее устойчивый K_2VCl_4. Для галогенидов VF_2 известны довольно устойчивые аммиакаты.

54) Сульфат двухвалентного ванадия образуется при восстановлении металлическим цинком (или электролитическим путем) сернокислых растворов соединений ванадия. При принятии особых мер предосторожности против окисления он может быть выделен в виде фиолетового кристаллогидрата $VSO_4 \cdot 7H_2O$. С сернокислыми солями некоторых одновалентных металлов VSO_4 образует фиолетовые комплексные соли типа $M_2[V(SO_4)_2] \cdot 6H_2O$. Последние сравнительно труднорастворимы и более устойчивы, чем сам сульфат двухвалентного ванадия.

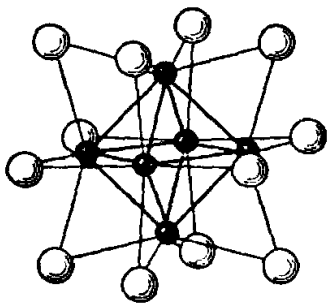


Рис. IX-68. Схема строения группировки $Э_6Cl_{12}$.

55) Черный VS может быть получен взаимодействием элементов при 1000 °С. Кристаллы его способны без изменения структуры включать некоторый избыток серы (до состава $VS_{1,17}$). То же самое характерно для NbS и NbSe. Известны также NbTe и TaSe.

56) Низшие окислы ниобия и тантала могут быть получены по схеме $Э_2O_5 + 3C = 3CO + 2ЭO$ при 1100 °С в вакууме. Лучше изученный серый NbO (т. пл. 1935 °С) имеет металлический вид и довольно хорошо проводит электрический ток.

57) Коричнево-черный $NbCl_2$ может быть получен действием паров $NbCl_5$ (в токе аргона) на нагретый до 700 °С металлический ниобий. Ниобийдихлорид устойчив на воздухе и нерастворим в воде. Восстановлением NbI_3 водородом при 300 °С был получен и черный NbI_2. В отличие от хлорида он медленно разлагается водой. Известен и $NbBr_2$ (который был получен восстановлением $NbBr_5$ водородом в электрическом разряде).

58) Темно-зеленый нелетучий $TaCl_2$ может быть получен диспропорционированием $TaCl_3$ при 440 °С по уравнению: $3TaCl_3 = TaCl_5 + 2TaCl_2$. Несмотря на то, что в воде $TaCl_2$ практически нерастворим, он уже на холоду постепенно окисляется ею с выделением водорода.

59) И для тантала, и для ниобия характерна своеобразная атомная группировка $Э_6Cl_{12}$, строение которой показано на рис. IX-68 [d(NbNb) = 2,85, d(TaTa) = 2,88, d(NbCl) = 2,41, d(TaCl) = 2,44 Å]. Эту группировку содержат зеленые кристаллы, выделяющиеся из раствора в HCl продукта восстановления $ЭCl_5$ металлическим свинцом при 600 °С. Состав этих кристаллов — $Э_6Cl_{12} \cdot 2HCl \cdot 7H_2O$ или $[Э_6Cl_{12}]Cl_2 \cdot 7H_2O$ — пока не вполне ясен. В последнем случае они должны содержать атомы Э разных валентностей.

Четвертая группа периодической системы

			6	
			C	
			12,011	4 2
			14	
			Si	4
			28,086	8 2
		22		
2				
10		Ti		
8				
2		47,90		
			32	
			Ge	4 18
			72,59	8 2
		40		
2				
10				
18		Zr		
8				
2		91,22		
			50	4
				18
			Sn	18
				8
			118,69	2
		72		
2				
10				
32		Hf		
18				
8		178,49		
2				
			82	4
				18
			Pb	32
				18
			207,2	8 2
2				
10		*104*		
32				
32		Ku		
18				
8		[261]		
2				

По электронным структурам нейтральных атомов к углероду и кремнию примыкают германий и его аналоги. Максимальная валентность этих элементов как по отдаче, так и по присоединению электронов должна быть равна четырем. Имея в виду увеличение объема атомов при переходе от углерода к свинцу, можно думать, что генденция к дополнению внешнего слоя до октета будет в указанном ряду ослабевать, а легкость потери электронов — возрастать. В связи с этим при переходе от C к Pb должно иметь место ослабление металлоидного и усиление металлического характера элементов.

Из-за наличия во внешнем слое атомов лишь двух электронов, у титана и его аналогов отсутствует тенденция к дополнению внешнего слоя до октета. Вместе с тем по аналогии с подгруппами ванадия, хрома и марганца можно ожидать, что в производных своей высшей положительной валентности элементы подгруппы титана будут проявлять сходство с кремнием.

§ 1. Углерод. Элемент этот не принадлежит к самым распространенным в природе — из общего числа атомов земной коры на его долю приходится лишь 0,14%. Тем не менее значение углерода исключительно велнко, так как его соединения являются основой всех живых организмов.

Формы нахождения углерода в природе многообразны. Кроме тканей живых организмов и продуктов их разрушения (каменный уголь, нефть и т. д.), он входит в состав многих минералов, имеющих большей частью общую формулу MCO_3, где M — двухвалентный металл. Наиболее распространенным из таких минералов является кальцит ($CaCO_3$), образующий иногда громадные скопления на отдельных участках земной поверхности. Атмосфера содержит углерод в виде углекислого газа (CO_2), который в растворенном состоянии находится также во всех природных водах.[1-3]

Свободный углерод встречается в виде двух простых веществ — *алмаза* и *графита*. С большей или меньшей натяжкой (ввиду наличия примесей) к этим двум формам можно прибавить и третью — так называемый аморфный углерод, простейшим представителем которого является древесный уголь. По своим внешним свойствам алмаз резко отличается от других модификаций. Он имеет плотность 3,5 *г/см*^{3} и является самым твердым из всех минералов. Наиболее чистые алмазы бесцветны и прозрачны. Графит представляет собой серую, имеющую металлический блеск и жирную на ощупь массу с плотностью 2,2 *г/см*^{3}. В противоположность алмазу он очень мягок — легко царапается ногтем и при трении оставляет серые полосы на бумаге. «Аморфный» углерод по свойствам довольно близок к графиту. Плотность его колеблется обычно в пределах 1,8—2,1 *г/см*^{3}. У некоторых разновидностей «аморфного» углерода очень сильно выражена способность к адсорбции (т. е. поглощению на поверхности) газов, паров и растворенных веществ.

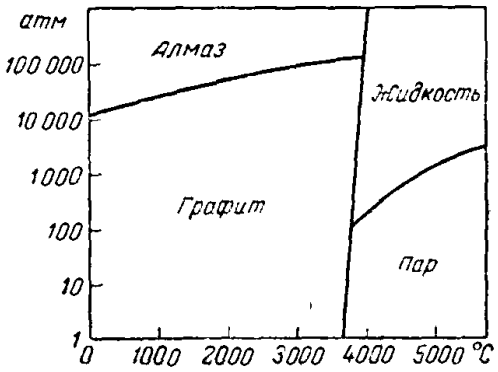


Рис. X-1. Диаграмма состояния углерода.

Как видно из схемы рис. X-1, тройной точке на диаграмме состояния углерода отвечает температура около 3700 °С и давление около 110 *атм*. Поэтому при нагревании под обычным давлением (в отсутствие воздуха) углерод не плавится, а возгоняется.[4—33]

В обычных условиях углерод весьма инертен. Напротив, при достаточно высоких температурах он становится химически активным по отношению к большинству металлов и многим металлоидам. «Аморфный» углерод значительно более реакционноспособен, чем обе основные формы этого элемента.[34]

При нагревании «аморфного» углерода на воздухе он энергично взаимодействует с кислородом, причем по реакции

$$C + O_2 = CO_2 + 94\ ккал$$

образуется *двуокись углерода* (иначе, углекислый газ). Алмаз и графит сгорают лишь в чистом кислороде и при достаточно высоких температурах (700—800 °С). В лабораторных условиях CO_2 удобно получать действием соляной кислоты на $CaCO_3$ (известняк, мрамор) по реакции:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Молекула O=C=O линейна. Двуокись углерода представляет собой бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом. Под давлением около 60 *ат* она уже при обычных температурах сгущается в бесцветную жидкость (которую хранят и перевозят в стальных баллонах). При сильном охлаждении CO_2 застывает в белую снегообразную массу, под обычным давлением возгоняющуюся при —78 °С. Предварительно спрессованная твердая двуокись углерода испаряется довольно медленно, причем окружающее пространство сильно охлаждается. На этом основано ее применение в качестве «сухого льда».[35—40]

Углекислый газ (иначе, «углекислота») не поддерживает горения обычных видов топлива (т. е. углерода и его соединений). Горят в углекислом газе лишь такие вещества, сродство которых к кислороду значительно больше, чем у углерода. Примером может служить

металлический магний, около 600 °С загорающийся в углекислом газе и сгорающий по уравнению:

$$CO_2 + 2Mg = 2MgO + C + 194\ ккал$$

Атмосфера содержит в среднем 0,03% CO_2 по объему.[41-43]

В воде двуокись углерода растворима довольно хорошо (приблизительно 1 : 1 по объему). При растворении происходит ее частичное взаимодействие с водой, ведущее к образованию *угольной кислоты*:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

Хотя равновесие этой реакции сильно смещено влево, двуокись углерода следует считать ангидридом угольной кислоты. Последняя очень слаба и лишь незначительно распадается на ионы H^+ и HCO_3^-, а дальнейшая ее диссоциация с образованием ионов CO_3^{2-} сама по себе почти не идет. Учитывая, однако, возможность и такой диссоциации, находим, что в водном растворе CO_2 одновременно имеют место следующие равновесия:

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-}$$

При нагревании CO_2 улетучивается и равновесия смещаются влево; напротив, при прибавлении щелочи происходит связывание ионов водорода и смещение равновесий вправо.[44-47]

Будучи двухосновной кислотой, H_2CO_3 дает два ряда солей: средние (с анионом CO_3^{2-}) и кислые (с анионом HCO_3^-). Первые называются углекислыми (иначе, *карбонатами*), вторые — кислыми углекислыми (*бикарбонатами*). Подобно самим анионам угольной кислоты, большинство ее солей бесцветно.

Из карбонатов наиболее обычных катионов растворимы только соли Na^+, K^+ и NH_4^+. В результате значительного гидролиза растворы их показывают щелочную реакцию. Первые две соли могут быть расплавлены без разложения, а большинство остальных карбонатов при накаливании распадается на окисел соответствующего металла и CO_2. Под действием сильных кислот все карбонаты легко разлагаются с образованием соли сильной кислоты, воды и углекислого газа. Наиболее практически важны Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташ) и $CaCO_3$ (известняк, мел).

В противоположность большинству карбонатов все бикарбонаты в воде растворимы. Наиболее важной кислой солью угольной кислоты является $NaHCO_3$ («двууглекислая», или «питьевая» сода). Гидролиз ее при обычных условиях незначителен (реакция раствора на лакмус почти нейтральна). При нагревании он заметно увеличивается, а около 60 °С углекислый газ начинает частично выделяться из раствора. Сильными кислотами бикарбонаты разлагаются аналогично карбонатам.[48-52]

Характерным для С окислом является также *окись углерода* (CO). Она образуется в тех случаях, когда сгорание углерода или его соединений идет при недостатке кислорода. Чаще всего она получается в результате взаимодействия углекислого газа с раскаленным углем:

$$CO_2 + C + 41\ ккал = 2CO$$

Реакция эта обратима, причем равновесие ее ниже 400 °С практически нацело смещено влево, а выше 1000 °С — вправо (рис. X-2). Однако с заметной скоростью оно устанавливается лишь при высоких температурах. Поэтому в обычных условиях CO вполне устойчива.[53, 54]

Небольшие количества окиси углерода удобно получать разложением муравьиной кислоты:

$$HCOOH = H_2O + CO$$

Реакция эта легко протекает при взаимодействии HCOOH с горячей крепкой серной кислотой.[55]

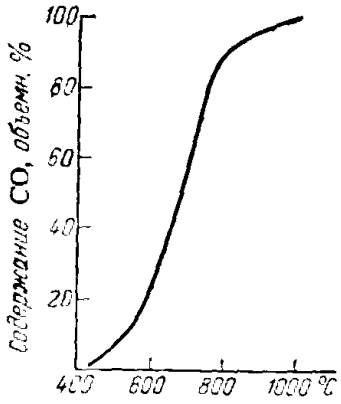


Рис. X-2. Равновесие $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$.

Окись углерода представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде и химически с ней не взаимодействующий. Не реагирует CO также со щелочами и кислотами. Окись углерода чрезвычайно ядовита.[56–58]

С химической стороны окись углерода характеризуется главным образом склонностью к реакциям присоединения и своими восстановительными свойствами. Однако обе эти тенденции обычно проявляются лишь при повышенных температурах. В этих условиях CO соединяется с кислородом, хлором, серой, некоторыми металлами и т. д. Вместе с тем окись углерода при нагревании восстанавливает до металлов многие окислы, что весьма важно для металлургии.

Наряду с нагреванием повышение химической активности окиси углерода часто вызывается ее растворением. Так, в растворе она способна восстанавливать соли Au, Pt и некоторых других элементов до свободных металлов уже при обычных температурах.[59–63]

На воздухе CO загорается около 700 °C и сгорает синим пламенем до CO_2:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + 135\ ккал$$

Сопровождающее эту реакцию значительное выделение тепла делает окись углерода ценным газообразным топливом. Однако наиболее широкое применение она находит как исходный продукт для синтеза различных органических веществ.

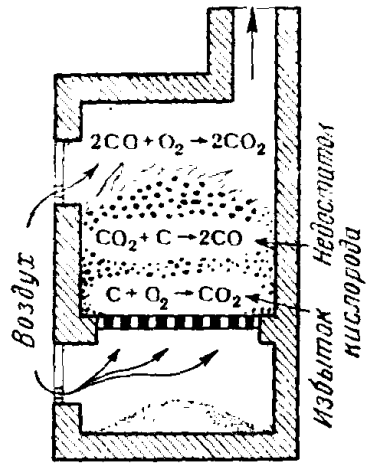


Рис. X-3. Образование и сгорание CO в печи.

Из изложенного выше следует, что сгорание толстых слоев угля в печах идет по существу в три стадии, как это схематически показано на рис. X-3. При преждевременном закрывании трубы в печи создается недостаток кислорода, что может вызвать распространение CO по отапливаемому помещению и повести к отравлениям (т. н. угар). Следует отметить, что запах «угарного газа» обусловлен не самой окисью углерода, а примесями некоторых органических веществ.[64–73]

Взаимодействие CO с хлором по уравнению

$$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + 27\ ккал$$

в присутствии катализатора (активированного угля) довольно быстро идет уже при комнатной температуре. Получающийся *фосген* представляет собой бесцветный, очень ядовитый газ с характерным запахом, малорастворимый в воде, но постепенно разлагающийся ею по схеме:

$$COCl_2 + 2H_2O = H_2CO_3 + 2HCl$$

Он является, следовательно, хлорангидридом угольной кислоты. Ввиду большой реакционной способности фосген находит широкое использование при органических синтезах.[74-79]

Окись углерода способна непосредственно присоединяться к некоторым металлам (как правило, лишь при повышенной температуре и под давлением). В результате образуются *карбонилы металлов* [$Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$, $Mo(CO)_6$ и др.], которые следует рассматривать как комплексные соединения.

Карбонилы металлов представляют собой летучие жидкие или твердые вещества, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических растворителях. Все они весьма ядовиты, а при нагревании легко распадаются на соответствующий металл и окись углерода.[80-89]

В противоположность сильно экзотермическому процессу образования CO_2 из элементов реакция соединения углерода с серой является эндотермической:

$$C + 2S + 21\ ккал = CS_2$$

В технике *сероуглерод* (CS_2) получают пропусканием паров серы сквозь слой раскаленного угля.

Чистый сероуглерод представляет собой весьма летучую бесцветную жидкость с довольно приятным запахом, но обычно он содержит незначительные примеси продуктов частичного разложения, сообщающие ему желтый цвет и отвратительный запах. В воде сероуглерод почти нерастворим и при обычных условиях с ней не взаимодействует. Пары его ядовиты и очень легко воспламеняются. Сгорание их идет по уравнению

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2 + 264\ ккал$$

Сероуглерод является прекрасным растворителем жиров, масел, смол и т. п. На этом основано его применение для экстрагирования (извлечения) подобных веществ из различных природных материалов. Он имеет большое значение для промышленности искусственных волокон и используется также для борьбы с вредителями сельского хозяйства.[90-105]

Реакция соединения углерода с азотом сильно эндотермична и частично протекает только при очень высоких температурах. Из простейших азотистых производных углерода наиболее важен *цианистый водород* (HCN). Он может быть получен из CO и аммиака по реакции

$$CO + NH_3 + 11\ ккал = H_2O + HCN$$

в присутствии ThO_2 (как катализатора), достаточно быстро идущей уже около 500 °C. Цианистый водород (иначе, синильная кислота) представляет собой очень летучую бесцветную жидкость со слабым своеобразным запахом и вкусом (горького миндаля).

С водой HCN смешивается в любых соотношениях, образуя цианистоводородную (синильную) кислоту. Ее кислотные свойства выражены крайне слабо, и поэтому она легко выделяется из своих солей (цианистых, или цианидов) действием более сильных кислот.

Синильная кислота применяется главным образом для синтезов органических веществ, а ее соли (NaCN, KCN) — при добыче золота. И кислота, и ее соли чрезвычайно ядовиты. Подобно самому иону CN^-, большинство цианидов бесцветно. Производные наиболее активных металлов хорошо растворимы в воде, а менее активных, как правило, малорастворимы.[106-115]

Для иона CN^- чрезвычайно характерно вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений. Общим методом получения комплексных цианидов является действие избытка KCN на соли соответствующих металлов. Первоначально выпадающие при этом осадки простых цианидов растворяются затем в избытке осадителя вследствие образования растворимых комплексных цианидов. Реакции идут, например, по схемам:

$$CrCl_3 + 3KCN = Cr(CN)_3\downarrow + 3KCl \quad \text{и} \quad Cr(CN)_3 + 3KCN = K_3[Cr(CN)_6]$$

Большинство комплексных цианидов хорошо кристаллизуется из растворов. Устойчивость их сильно зависит от природы комплексообразователя и, как правило, велика.[116-118]

При нагревании цианистого серебра до 350° С по реакции

$$2AgCN = (CN)_2 + 2Ag$$

выделяется *циан* ($N{\equiv}C{-}C{\equiv}N$). Он представляет собой бесцветный ядовитый газ со слабым своеобразным запахом. По ряду химических свойств циан обнаруживает большое сходство с галоидами, причем роль атома галоида играет одновалентный радикал CN.[119-146]

Кипячение раствора цианистого калия с серой (или сплавление обоих веществ) сопровождается образованием соли *роданистоводородной кислоты* ($H{-}N{=}C{=}S$) по схеме

$$KCN + S = KNCS + 22\ ккал$$

Свободная HNCS бесцветна и устойчива лишь при очень низких температурах или в разбавленном водном растворе (ниже 5%). Диссоциирована она довольно сильно. Большинство ее солей (называемых роданистыми или роданидами) бесцветно, хорошо растворимо в воде и при обычных условиях устойчиво. Наиболее обычны соли аммония и калия.[147-161]

Простейшие *галоидные* соединения углерода отвечают общей формуле $CГ_4$. Взаимодействиями элементов может быть получено только фтористое производное, а остальные получают косвенным путем.

Наиболее практически важен *четыреххлористый углерод* (CCl_4). Он представляет собой тяжелую бесцветную жидкость со слабым характерным запахом. В воде CCl_4 почти нерастворим. С химической стороны он характеризуется главным образом своей инертностью. Так, при обычных условиях CCl_4 не вступает во взаимодействие ни с кислотами, ни со щелочами.

Четыреххлористый углерод прекрасно растворяет жиры, масла, смолы, многие краски и т. п. и может поэтому служить хорошим средством для вывода пятен. Так как он не горюч, при работе с ним устраняется пожарная опасность, что дает CCl_4 значительное преимущество перед более дешевым растворителем перечисленных выше веществ — сероуглеродом.[162-169]

В обычных условиях непосредственное взаимодействие углерода (аморфного) и водорода с образованием *метана* (CH_4) по реакции

$$C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 18\ ккал$$

практически не происходит. При нагревании и в присутствии катализатора (мелкораздробленный Ni) устанавливается равновесие, положение которого сильно зависит от температуры (рис. X-4). Помимо этого синтетического пути, метан может быть получен рядом других методов

из более сложных соединений углерода. В природе он постоянно образуется при разложении органических веществ без доступа воздуха (например, в болотах) . Он часто содержится в природных газах и обычно входит в состав искусственно получаемого светильного газа.

Метан является простейшим представителем многочисленных соединений углерода с водородом, называемых *углеводородами* и изучаемых в органической химии. Сам он представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ, малорастворимый в воде. С химической стороны метан характеризуется своей большой инертностью. В частности, на него не действуют ни щелочи, ни кислоты. С кислородом он в обычных условиях не реагирует, но при поджигании сгорает по реакции:

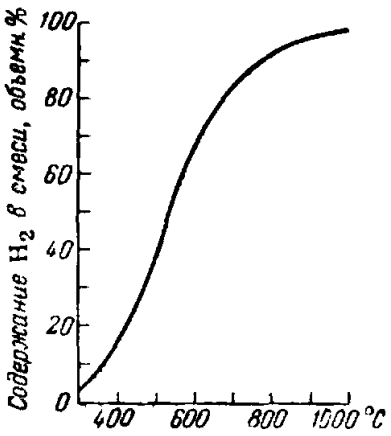


Рис. X-4. Равновесие синтеза метана.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Горение метана сопровождается очень большим выделением тепла (192 *ккал/моль*). [170–178]

С металлами углерод вступает во взаимодействие лишь при высоких температурах. Из образующихся соединений (называемых *карбидами*) наибольшее практическое значение имеет карбид кальция (CaC_2). Весьма важны также производные вольфрама (W_2C и WC).

Большинство карбидов удобнее получать накаливанием с углем не самих металлов, а их окислов. При высоких температурах происходит восстановление окислов, причем металл соединяется с углеродом. Накаливанием в электрической печи смеси угля с окисью кальция получают и карбид кальция:

$$CaO + 3C + 111\ ккал = CO\uparrow + CaC_2$$

Технический продукт окрашен в серый цвет примесью свободного углерода. Чистый CaC_2 представляет собой бесцветные кристаллы, образованные ионами Ca^{2+} и C_2^{2-} (рис. X-5). [179–182]

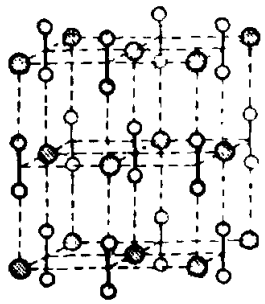


Рис. X-5. Структура кристалла CaC_2.

С водой (даже ее следами) карбид кальция энергично реагирует, образуя ацетилен (H—C≡C—H) по уравнению

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2 + 30\ ккал$$

Получаемый из технического CaC_2 ацетилен имеет неприятный запах вследствие наличия в нем ряда примесей (NH_3, PH_3, H_2S и др.). В чистом виде он представляет собой бесцветный газ со слабым характерным запахом, довольно хорошо растворимый в воде.

Ацетилен служит исходным продуктом для синтеза очень многих более сложных органических соединений. Эта область его использования и является самой обширной. Другое важное применение ацетилена основано на протекающей с большим выделением тепла реакции его сгорания:

$$2C_2H_2 + 5O_2 = 4CO_2 + 2H_2O + 600\ ккал$$

Развивающейся при горении ацетилена в смеси с кислородом высокой температурой (около 3000 °С) пользуются для «автогенной» сварки и резки металлов. На воздухе ацетилен горит белым пламенем, сильно коптящим вследствие неполного сгорания углерода. [183–190]

Из рассмотренного выше материала вытекает, что во всех своих более или менее устойчивых соединениях углерод четырехвалентен. Единственным исключением является окись углерода, но и она, как уже отмечалось, склонна к реакциям присоединения, сопровождающимся переходом углерода в четырехвалентное состояние. Кроме CO известно лишь очень немного производных углерода с валентностью его иной, чем четыре (а именно 2 и 3), но подобные соединения при обычных условиях малоустойчивы. Таким образом, характерная валентность углерода — *четыре*.

Дополнения

1) В форме древесного угля углерод был известен человечеству с незапамятных времен. Современное название дано этому элементу в 1787 г.

2) Природный углерод слагается из двух изотопов — ^{12}C (98,892%) и ^{13}C (1,108%). Масса первого принимается в настоящее время за единицу атомных и молекулярных весов (1 § 4). Следует отметить, что в различных природных объектах соотношение обоих изотопов может незначительно изменяться (приведенные цифры относятся к CO_2 из известняка). Поэтому практический атомный вес углерода дается с точностью до ±0,00005.

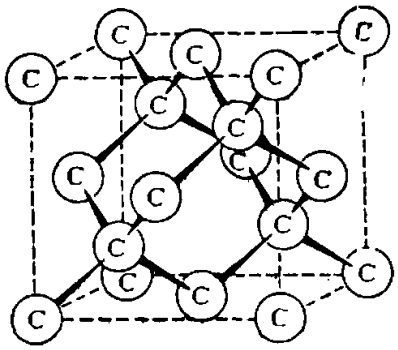


Рис. X-6. Схема расположения атомов C в алмазе.

3) Строение внешней электронной оболочки углерода и его валентные состояния были рассмотрены ранее (VI § 3 доп. 11). Последовательные энергии ионизации атома углерода равны 11,26; 24,38; 47,87 и 64,48 *эв*. Его сродство к одному электрону составляет +26, а к четырем электронам — оценивается в —710 *ккал/г-атом*.

4) Из рис. X-1 видно, что наиболее устойчивой формой углерода при обычных условиях является графит. Теплота его сгорания (до CO_2) составляет 94 *ккал/г-атом*. У алмаза она равна 94,5, а у «аморфного» углерода 96—98 *ккал/г-атом*. Переход менее устойчивых форм в графит при обычных условиях не происходит, но выше 1500 °C (в отсутствие воздуха) он идет довольно быстро.

5) Теплота плавления графита (при 47 тыс. *атм*) составляет 25 *ккал/г-атом*. Ее относительно небольшая величина свидетельствует о разрыве в ходе плавления лишь части связей кристаллической решетки.

6) Давление пара графита даже при 2500 °C еще ничтожно мало (примерно $5 \cdot 10^{-6}$ *атм*), и температура его возгонки равна приблизительно 3700 °C. Пары углерода состоят не только из отдельных атомов, но и из более сложных образований общей формулы C_n. При 3100 °C пар состоит в основном из молекул C = C [d(CC) = 1,31 Å, κ = 9,3, энергия диссоциации 144 *ккал/моль*], а при дальнейшем повышении температуры он, по-видимому, обогащается молекулами C=C=C, C=C=C=C и т. д. Теплота возгонки (точнее, атомизации) углерода при 25 °C равна 170,9 *ккал/г-атом*. Величина эта очень важна, так как она входит в расчет энергий всех углеродных связей.

7) Образование природных алмазов происходило, по-видимому, путем кристаллизации углерода в глубинных слоях Земли (200—300 *км* от поверхности) при температурах порядка 3000 °C и давлениях порядка 200 тыс. *атм*. Их коренные месторождения связаны с весьма редкими выходами на поверхность особой горной породы — кимберлита, а россыпные изредка встречаются в наносных пластах. Промышленные разработки содержат в среднем только 0,5 *г* алмаза на тонну породы. Богатые месторождения алмазов были открыты в Якутской АССР (1955 г.). Они уже интенсивно разрабатываются.

8) Как видно из рис. X-6, каждый атом углерода в алмазе соединен с четырьмя другими, причем расстояние от его центра до центра любого из соседних одинаково (1,54 Å). По отношению к каждому атому C четыре соседних расположены в углах

охватывающего его правильного тетраэдра [электронная плотность в середине связи CC равна 0,25 e/A^3]. Решетка алмаза имеет атомный характер (III § 8).

Несмотря на свою твердость, алмаз хрупок и сравнительно легко раскалывается от удара. Он хорошо проводит тепло, но практически не проводит электрический ток. Многие алмазы не бесцветны, а имеют ту или иную окраску, от лишь слегка заметившейся до интенсивной. По отношению к рентгеновским лучам алмаз прозрачен (в отличие от подделок), а для ультрафиолетовых лучей одни кристаллы прозрачны, другие непрозрачны.

Алмаз отличается большой инертностью: на него не действуют ни кислоты, ни щелочи. На воздухе алмаз горит около 900 °C, а в кислороде — около 700 °C. После сгорания остается немного золы (0,02 вес. % и более), что свидетельствует о наличии в природных алмазах примесей (главным образом, Al, Si, Ca, Mg). При нагревании выше 1200 °C в отсутствие воздуха начинается графитизация алмаза.

9) Алмазы существуют в двух формах, из которых одна является обычной, а другая встречается сравнительно редко (2% исследованных образцов). Эта вторая форма характеризуется менее однородной внутренней структурой кристалла и быстрым увеличением электропроводности под действием света. По внешнему виду обе формы неразличимы.

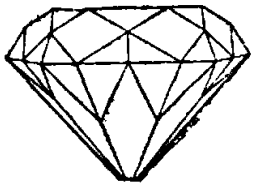


Рис. X-7. Обычная огранка бриллианта.

В кристаллах алмазов обычного типа небольшая (порядка 1:1000) часть атомов углерода замещена, по-видимому, на атомы азота. Из представителей более редкого типа особенно интересны светло-голубые алмазы, электропроводность которых несравненно выше, чем у прочих образцов. При нагревании выше 100 °C они приобретают полупроводниковые свойства *p*-типа (с шириной запрещенной зоны 5,5 *эв*), в атмосфере водорода сохраняющиеся до 1100 °C.

10) Наиболее красивые алмазы шлифуют и под названием б р и л л и а н т о в (рис. X-7) употребляют в качестве украшений. Для их расценки служит применяемая к драгоценным камням единица массы — к а р а т (0,2 *г*). Самый крупный добытый алмаз («Куллинан») весил 3026 каратов, т. е. более 600 *г*.

Исключительная твердость алмаза обусловливает его ценность для техники. Последняя использует все те камни (громадное большинство), в которых имеется какой-либо изъян (некрасивая окраска, трещины и т. д.), делающий их непригодными в качестве украшений. Сравнительно невысокая цена таких камней с браком позволяет употреблять их непосредственно или в форме алмазного порошка для заточки и шлифовки режущих инструментов из твердых сплавов, правки шлифовальных кругов, при буровых работах в горном деле («алмазное бурение»), резке стекла и твердых каменных пород, сверлении стали, обточке металлических валов, вытягивании тонкой проволоки и т. д. Использование алмазов резко повышает скорость и качество обработки самых разнообразных материалов. Значение их для техники хорошо обобщено в следующих словах: «Если бы эта страна (речь идет о США) была отрезана от ее современных источников алмазов, ее промышленный потенциал за очень короткий срок упал бы наполовину» (Д е в и с). Ежегодная мировая добыча природных алмазов составляет около 5 *т* (без СССР). По алмазам имеется специальная монография *.

11) Существует предположение, что исходным материалом для природного синтеза алмазов служил углерод, возникавший в результате восстановления (при высоких температурах и под большим давлением) карбонатных пород двухвалентным железом по примерной суммарной схеме: $CaCO_3 + 5FeO = Ca(FeO_2)_2 + Fe_3O_4 + C$. Необходимое для кристаллизации углерода в форме алмаза очень высокое давление (рис. X-1) создавалось за счет его случайных местных повышений.

12) Попытки и с к у с с т в е н н о г о получения алмазов предпринимались многократно, но впервые увенчались успехом лишь в 1953 г. Ныне процесс этот уже технически освоен в производственном масштабе.

---

* Ш а ф р а н о в с к и й И. И. Алмазы. Л.—М., «Наука», 1964. 174 с.

Перевод графита в алмаз может быть осуществлен только при очень высоких давлениях (рис. X-1). С другой стороны, он достаточно быстро протекает лишь при высоких температурах и наличии катализаторов, из которых наиболее подходящими оказались некоторые элементы триад (рис. X-8). Зародышевые кристаллы алмаза возникают на поверхности раздела между графитом и расплавленным металлом-катализатором. Они остаются покрытыми пленкой жидкого углеродсодержащего металла, сквозь которую углерод затем и диффундирует от графита к алмазу по мере его роста. Современная техника позволяет получать в одной камере за несколько минут более 20 *г* алмазов.

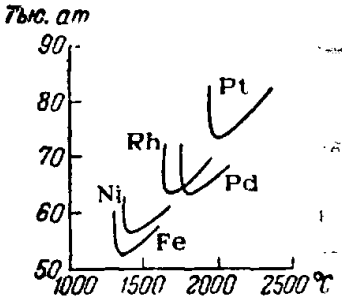


Рис. X-8. Области синтеза алмазов при разных катализаторах.

Интересен также другой метод их синтеза — действием на графит (в смеси с катализатором) ударной волны, создаваемой взрывом. Мгновенность этого действия компенсируется возникающими в момент взрыва чрезвычайно высокими значениями давления и температуры. Так, при одном из опытов с ударной волной под давлением в 300 тыс. *атм* почти весь взятый графит превратился в очень мелкие алмазные кристаллики (размером до 40 *мк*).

13) Искусственные алмазы представляют собой мелкие кристаллы, преимущественная форма которых обычно меняется от кубической (при сравнительно низких температурах синтеза) к октаэдрической (при высоких). Цвет их тоже различен: от черного при низких температурах до зеленого, желтого и белого — при высоких. Например, в одном из опытов под давлением 200 тыс. *атм* мгновенным (в течение тысячных долей секунды) нагреванием графита электрическим разрядом до 5000 °С были получены бесцветные алмазы чистой воды. Цвет искусственных алмазов существенно зависит и от природы включаемых в кристаллы примесей (а тем самым и от состава исходной графитовой смеси). Например, примесь Ni придает зеленые тона, а одновременно Ni и B — синие.

Интересны полупроводниковые алмазы (*p*-типа), синтезированные при 1100 °С и 70 тыс. *атм* в присутствии небольших добавок B, Be или Al. На основе их хорошей теплопроводности и сильной зависимости электрического сопротивления от температуры был сконструирован миниатюрный и чувствительный термометр (алмазный термистор) с областью применимости от —200 до +650 °С.

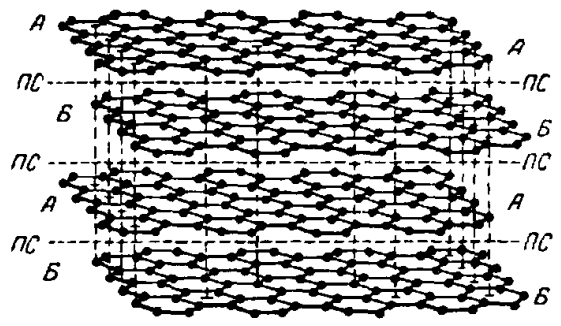


Рис. X-9. Схема расположения атомов С в графите.

Из-за своих малых размеров и обычно некрасивой окраски синтетические алмазы в качестве украшений почти не используются. Напротив, по техническим качествам они даже лучше естественных. Ежегодное мировое производство искусственных алмазов уже сопоставимо по общему объему с добычей природных.

14) Путем наращивания затравочных кристаллов алмазы могут быть синтезированы и в н е области их устойчивости. Например, медленным пропусканием метана под давлением 0,001 *атм* над нагретыми до 1100 °С зародышевыми кристаллами достигалась скорость их роста до 0,5% в *ч*. Процесс сводится к термическому разложению CH_4 (ср. рис. X-4), причем освобождающийся атомарный углерод осаждается на поверхности кристаллов, продолжая их структуру. Подобным путем были, в частности, получены нитевидные кристаллы («усы») алмаза длиной до 2 *мм* (при диаметре в несколько десятков *мк*). По низкотемпературному синтезу алмазов имеется обзорная статья *.

* Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Успехи химии, 1970, № 9, 1661.

15) Кристалл *графита* построен из плоских сеток углеродных атомов, располагающихся точно друг над другом через одну, т. е. с чередованием по типу форма графита с чередованием одинаково расположенных сеток через две, т. е. по типу *АБАБ*... (рис. X-9). Известна также гораздо более редкая (и менее устойчивая) *АБВАБВ*...

Каждый атом углерода в плоскости сетки («паркета») соединен ковалентными связями с тремя другими. Связи эти значительно короче [d(CC) = 1,42 Å], чем в алмазе, что указывает на их высокую прочность. Расстояние между отдельными слоями велико [3,35 Å], и связь между ними слаба (она оценивается в 4 *ккал/г-атом*). Внешне это выражается в легкой расщепляемости графита по показанным на рис. X-9 линиями *ПС* плоскостям спайности кристалла на отдельные тонкие пласты («чешуйки»).

16) Графит хорошо проводит тепло (в 3 раза лучше ртути) и обладает близкой к металлам электропроводностью (0,1 от электропроводности ртути). И электро- и теплопроводность больше параллельно слоям, чем перпендикулярно им. Максимум теплопроводности графита наблюдается около 0 °С, а электропроводности — около 600 °С. Механическая прочность графита при переходе от обычных температур к 2500 °С возрастает почти вдвое. Его сжимаемость примерно в 20 раз больше сжимаемости алмаза. Заметное окисление графита при нагревании на воздухе наступает лишь выше 700 °С.

17) Относительно электронного строения графита имеются две основные точки зрения. Согласно одной из них, четвертый валентный электрон каждого атома углерода участвует в формировании связей внутри сетки (повышая их порядок до 1,33), а связь между слоями осуществляется лишь межмолекулярными силами. Согласно другой точке зрения, четвертые валентные электроны атомов углерода образуют слабые металлические связи между слоями (чем и обусловлены черты сходства графита с металлами). Вероятнее всего, наиболее правильно сочетание обеих трактовок с преобладанием первой из них. Так, экспериментально было установлено, что свободные электроны в графите имеются, но эффективное их число сравнительно мало — около $6 \cdot 10^{18}$ на 1 $см^3$ (т. е. один такой электрон приходится примерно на 18 тыс. атомов углерода). Работа выхода электрона для графита составляет 4,6 *эв* (что близко к ее обычным значениям для металлов).

18) Интересной особенностью графита является его способность поглощать значительные количества некоторых веществ за счет их внедрения в пространство между молекулярными слоями. Возникающие системы объединяют названием «*соединения графита*». На особенности аддуктов (V § 2 доп. 4) в них более или менее сильно налагаются черты истинных химических соединений.

Подобно другим аддуктам, соединения графита характеризуются, в общем, переменными составами, которые ограничиваются некоторыми предельными. Как правило, последние не отвечают валентным соотношениям, характерным для углерода и соответствующих элементов. Образование всех продуктов внедрения сопровождается существенным увеличением расстояния между углеродными сетками, но при помощи подходящих воздействий поглощенные вещества могут быть извлечены с более или менее полным восстановлением исходной графитной структуры «хозяина».

Все соединения графита целесообразно подразделить на две группы. Первая из них, к которой относятся только производные фтора и кислорода, характеризуется возникновением ковалентных связей между атомами углерода и внедряющихся элементов, что ведет к большему или меньшему искажению структуры «паркетов». Относящиеся сюда вещества предельных составов по своему характеру близки к истинным химическим соединениям.

Вторая группа охватывает все остальные многочисленные продукты внедрения в графит. Они близки к типичным аддуктам, от которых отличаются главным образом возникновением некоторой разноименной поляризации внедренных частиц и графитных «паркетов». Последние при этом не подвергаются сколько-нибудь существенному искажению.

19) Наиболее четко выраженный характер истинного химического соединения имеет фтористое производное графита. Взаимодействие последнего с фтором при 450 °С ведет к медленному образованию продуктов внедрения состава CF_n, где $n \leqslant 1$. Обычно получаются черные или серые фториды с $n < 1$, но иногда удается получить и предельный продукт состава CF. Его образование протекает с возникновением ковалентных связей C—F, увеличением расстояния между слоями графита до 6,6 Å и изменением самой структуры этих слоев от плоской к складчатой с расстоянием $d(CC) = 1{,}54$ Å (рис. X-10). Интересно, что меньшему содержанию фтора отвечает большее расстояние между слоями (до 8,8 Å для $CF_{0,68}$). Фторид CF представляет собой серебристо-белое, в тонких слоях прозрачное вещество, не проводящее электрический ток и чрезвычайно химически стойкое (не взаимодействует ни с кислотами, ни с щелочами).

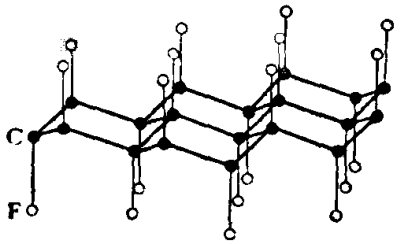


Рис. X-10. Схема структуры слоя CF.

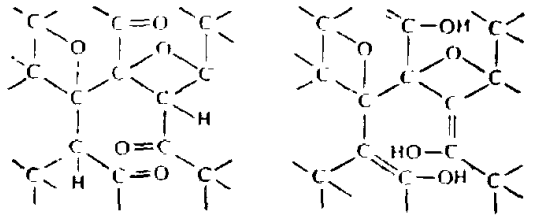


Рис. X-11. Схемы структуры слоев в продуктах окисления графита.

Однако длительным действием водорода в момент выделения (цинковая пыль + уксусная кислота) фтор может быть извлечен с восстановлением графитной структуры. Нагревание CF выше 500 °С сопровождается энергичным (вплоть до взрыва) разрушением этого вещества с образованием летучих фторидов углерода (CF_4, C_2F_6 и др.) и выделением сажи.

Действие на графит смеси фтора с избытком фтористого водорода при обычных условиях ведет к увеличению расстояния между слоями до 5,4 Å и образованию черного вещества предельного состава C_4F, также содержащего ковалентные связи C—F [с $d(FF) = 4{,}9$ Å]. Сами углеродные «паркеты» при этом, по-видимому, не изменяются, но становятся расположенными точно друг над другом (структура *AAAA*...). Этот фторид проводит электрический ток, однако, гораздо (примерно в 1000 раз) хуже графита. Он химически очень устойчив, но при нагревании начинает разлагаться уже выше 100 °С. Никаких переходных форм между ним и CF получить не удается.

20) К первой же группе относятся и кислородные производные графита («окислы графита», «графитовые кислоты»), образующиеся при длительном действии на него сильных окислителей (например, $KClO_3$ со смесью концентрированных серной и азотной кислот). После отмывки водой получаются вещества коричневого, желтого или белого цвета. При сушке окисленного продукта над P_2O_5 расстояние между слоями углеродных атомов в нем равно 6,4 Å, при сушке на воздухе — 9 Å, в воде оно увеличивается до 11 Å, а в разбавленном растворе щелочи возрастает еще более резко. Сами слои углеродных атомов исходного графита претерпевают сильное искажение, предположительно за счет возникновения связей C—O—C, C=O и C—OH. Предложенные для них структурные схемы показаны на рис. X-11. Вытекающий из этих схем «идеальный» состав кислородного производного графита отвечает формуле $C_8O_4H_2$, но практически такой состав не достигается.

Кислородные производные графита проявляют слабо выраженный кислотный характер. Они обладают также окислительными свойствами и под действием некоторых восстановителей (например, HI и даже HBr) легко превращаются в графитоподобные продукты восстановления. В связи с наличием окислительных свойств высказывалось предположение, что основной формой нахождения кислорода в окисленном графите являются перекисные группы —O—O—, связывающие отдельные слои углеродных атомов друг с другом. Такая трактовка не противоречит и кислотным свойствам окисленного графита, происхождение которых может быть обусловлено гидролизом по схеме C—O—O—C+HOH $\rightleftarrows$ COOH+COH. В общем, вопрос о структуре окисленных

форм графита нельзя считать окончательно разрешенным. При медленном нагревании этих форм происходит их возврат к структуре графита (с отщеплением CO_2), а при быстром — распад с образованием CO, CO_2 и сажи.

21) Для представителей второй группы продуктов внедрения в графит характерно, по-видимому, наличие смещенных влево равновесий по схемам $C_n + X \rightleftarrows C_n^- + X^+$ или $C_n + X \rightleftarrows C_n^+ + X^-$. Простейшими примерами таких систем могут служить производные калия и брома, предельные составы которых отвечают формулам C_8K и C_8Br.

22) Аддукт состава C_8K образуется экзотермически (8 *ккал/моль*) при контакте графита с избытком жидкого или парообразного калия. Он имеет вид бронзы и обладает гораздо более высокой электропроводностью, чем исходный графит. Внедрение атомов калия не искажает «паркеты», но вызывает их смещение в точно одинаковые позиции (структура *AAA*...). Расстояние от одного из них до другого становится при этом равным 5,4 Å, а каждый атом калия располагается между центрами двух шестиугольников, имея соседями двенадцать атомов углерода [d(KC) = 3,07 Å]. Схема координации в C_8K показана на рис. X-12. Аналогично калию ведут себя по отношению к графиту рубидий и цезий (расстояние между «паркетами» 5,6 для C_8Rb и 5,95 Å для C_8Cs), причем теплота внедрения по ряду K (87) — Rb (116) — Cs (159 *кал/г* графита) повышается. Из жидкого сплава Rb—Cs (при 220 °C) графитом поглощается преимущественно цезий. Значительно труднее внедряется натрий и еще труднее — литий. Для последнего продуктом предельного состава является желтый C_6Li [d(LiLi) = 3,70 Å].

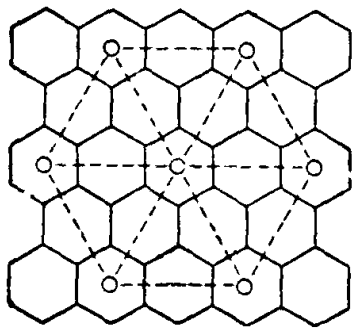


Рис. X-12. Схема координации в C_8K.

С химической стороны C_8K характеризуется исключительной реакционной способностью. Он самовоспламеняется на воздухе и бурно — вплоть до взрыва — взаимодействует с водой, реагируя при этом как свободный щелочной металл (без образования каких-либо углеводородов). Металлическая ртуть извлекает калий с восстановлением структуры графита, а при действии на C_8K жидкого аммиака происходит частичное замещение атомов калия молекулами NH_3 по схеме: $3C_8K + 4NH_3 = 2C_{12}K(NH_3)_2 + K$. Подобные же синие металло-аммиачные производные графита с расстояниями между «паркетами» около 6,6 Å могут быть получены прямым его взаимодействием с растворами щелочных и щелочноземельных металлов в жидком аммиаке. Вещества эти очень чувствительны к влаге, но на воздухе не самовоспламеняются. По аддуктам графита со щелочными металлами имеется обзорная статья *.

23) Аддукт предельного состава C_8Br образуется при взаимодействии графита с избытком жидкого брома или его паров (в последнем случае теплота образования около 8 *ккал/моль*). Устойчив он лишь при наличии такого избытка, тогда как в его отсутствие постепенно теряет почти весь бром. Электропроводность этого аддукта значительно выше, чем у исходного графита. Расстояние между плоскостями «паркетов» возрастает при его образовании до 7,05 Å, причем промежуточные бромные слои образованы цепями из молекул Br_2 (с ядерными расстояниями 2,13 и 2,24 Å). По всей вероятности, рассматриваемый аддукт наиболее правильно описывается равновесием $C_{18} + Br_2 \rightleftarrows C_{16}^+ + Br_2^-$ (предлагалась также формула $C_{56}^+Br^- \cdot 3Br_2$). Значительно труднее брома внедряется в графит свободный хлор, тогда как иод вообще не внедряется. Вместе с тем ICl ведет себя по отношению к графиту аналогично брому.

24) Графит выступает частичным донором электронов также в т. н. «графитовых солях». Обычным способом образования последних является действие на графит концентрированных кислот в присутствии сильного окислителя (или при анодном окислении). Примером веществ данного типа может служить синий бисульфат приблизитель-

* Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е., Успехи химии, 1971, № 9, 1568.

ной формулы $C_{24}^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$. Известны подобные же синие «соли» графита с анионами NO_3^-, ClO_4^-, HF_2^- и др. Все они характеризуются расстоянием между слоями углеродных атомов около 8 Å. При обработке соответствующей концентрированной кислотой каждая из этих «солей» обратимо превращается в другую. Действием воды или восстановителей ($SnCl_2$ и др.) все они могут быть вновь переведены в графит.

К данной группе относятся, по-видимому, и многочисленные продукты внедрения, возникающие при нагревании графита с безводными хлоридами ряда металлов (часто синтез лучше идет в присутствии свободного хлора). Примером такого продукта внедрения может служить синее вещество приблизительного состава $C_9 \cdot AlCl_3$. В результате внедрения структура «паркетов» не изменяется, но расстояние между ними возрастает примерно до 9,5 Å. Водой некоторые из рассматриваемых веществ (например, $C_n \cdot AlCl_3$) разлагаются легко, тогда как некоторые другие (например, $C_n \cdot FeCl_3$) по отношению к ней весьма устойчивы.

Из нескольких десятков уже изученных хлоридов (другие галогениды почти не изучались) около половины в графит внедряются, а остальные не внедряются. Хотя какая-либо общая зависимость тенденции к внедрению от состава при этом четко не выявляется, однако во многих случаях она совпадает с наличием у соответствующей молекулы электроноакцепторной функции. Например, $AsCl_3$ продуктов внедрения не образует, а $AlCl_3$ образует. Вместе с тем несомненно играют роль и какие-то другие факторы. Непонятно, например, почему хлориды Y, Sm, Eu, Gd, Dy и Yb в графит внедряются, а хлориды Sc, La, Ce, Pr, Nd и Er не внедряются.

Выше были затронуты лишь основные особенности наиболее типичных «соединений» графита. В целом эта интересная часть химии углерода исследована еще далеко не достаточно. По ней имеется специальная монография *.

25) Месторождения графита нередко обладают большой мощностью, оцениваемой миллионами тонн. Обычным исходным материалом для его образования служили останки растительности очень древних эпох. Лишь изредка встречаются месторождения, возникавшие за счет выделения углерода из расплавленных магм. Имеющий подобное «минеральное» происхождение графит при сжигании почти не оставляет золы, тогда как обычно зольность его велика (от 1,5 до 15, а иногда даже до 35%). Ежегодная мировая добыча графита составляет около 300 тыс. *т* (без СССР).

26) Крупным потребителем графита является керамическая промышленность, изготовляющая из смеси графита с глиной тигли для переплавки металлов («графитовые тигли»). Из прессованного графита делают газовые рули ракет. В металлургии он используется для обсыпки форм при литье. Ввиду хорошей электропроводности графита из него изготовляют электроды для электрохимических и электрометаллургических процессов. Значительные количества графита идут для изготовления минеральных красок и (в смеси с глиной) карандашей. Интересным применением графита является использование его порошка (отдельно или вместе с машинным маслом) в качестве смазочного материала для трущихся частей механизмов.

27) Как недавно выяснилось, под вакуумом смазочные свойства графита исчезают. Это позволяет предполагать, что их наличие при обычных условиях обусловлено сорбированными между его слоями молекулами газов воздуха.

28) Графит является основным (по объему) конструкционным материалом большинства ядерных реакторов. Для этой цели он должен быть очень чист. Такой графит готовят искусственно, например длительным нагреванием (до 1500 и затем до 2800 °С) спрессованной смеси нефтяного кокса и каменноугольной смолы с последующим медленным охлаждением полученного продукта. В хороших искусственных графитах зольность не превышает тысячных долей процента.

29) Интересной и практически важной разновидностью искусственного графита является п и р о г р а ф и т, получаемый термическим разложением углеводородов на нагретых до 1000 ÷ 2500 °С поверхностях. Его беспористый слой, повторяющий рельеф

* У б б е л о д е А. Р., Л ь ю и с Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. Пер. с англ., под ред. Е. С. Головиной и О. А. Цухановой. М., «Мир», 1965. 256 с.

осадительной поверхности, характеризуется сильно выраженным различием свойств параллельно и перпендикулярно плоскостям отложения (например, параллельно им теплопроводность очень велика, а перпендикулярно — очень мала). При температурах выше 2500 °С механическая прочность пирографита выше, чем у всех других известных материалов. Он начинает находить ряд важных применений в технике очень высоких температур (сопла ракет и др.), ядерной энергетике и химической промышленности. По пирографиту имеется обзорная статья *.

30) При нагревании органических соединений до 500 ÷ 800 °С в отсутствие воздуха происходит графитизация (т. е. сочетание углеродных атомов в подобные графиту структуры), причем форма частиц исходного вещества не изменяется. Процесс этот применяется главным образом для получения графитизированных волокнистых материалов, используемых затем в ряде областей техники.

31) По-видимому, может существовать отличная и от графита, и от алмаза линейная форма элементарного углерода (карбин), слагающаяся из цепных полимеров типа $(-C\equiv C-C\equiv C-)_n$ (т. н. полинов) или $(=C=C=C=)_n$ (т. н. кумуленов). Исходя из ацетилена был получен продукт, содержащий до 99,9% углерода и представляющий собой трехфазную систему, в которой кристаллы полинна и кумулена сочетаются с аморфным углеродом. Он черного цвета, имеет плотность около 2,0 *г/см*^{3}, ни в чем не растворяется, обладает свойствами полупроводника *n*-типа и переходит в графит лишь выше 2000 °С. Интересно, что теплота сгорания карбина — 85,2 *ккал/г-атом* — гораздо меньше, чем у других форм углерода (доп. 4). Причина этого не ясна.

32) Основными разновидностями «аморфного» углерода являются древесный уголь, животный уголь и сажа. Наиболее чистый «аморфный» углерод может быть получен обугливанием сахара.

Древесный уголь получают нагреванием древесины без доступа воздуха. Образующийся при этом рыхлый черный продукт сохраняет первоначальную структуру древесины. В металлургии им пользуются тогда, когда требуется особая чистота угля, например при рафинировании (очистке) меди. Ввиду большой адсорбционной способности древесного угля он применяется для очистки различных веществ от примесей и в противогазовом деле. Кроме того, древесный уголь потребляется при изготовлении черного пороха, а также в домашнем хозяйстве.

Животный уголь получают обугливанием животных остатков: костей (костяной уголь), крови (кровяной уголь) и т. д. Все виды животного угля характеризуются высокой адсорбционной способностью. Используется он главным образом в медицине (прием внутрь при некоторых отравлениях).

Сажа образуется при неполном сгорании многих органических соединений. Ее частицы имеют сферическую форму со средним диаметром 10 ÷ 300 *ммк*. Обычно сажу получают, направляя пламя горящих с сильным выделением копоти веществ на охлаждаемые водой металлические поверхности. Сажа широко используется резиновой промышленностью (ежегодное мировое потребление порядка 1,5 млн. *т*), так как входит в состав смесей для изготовления шин, галош и т. д. Она применяется также для изготовления красок (типографских, малярных, красок для кожи) и туши.

Кристаллическая структура этих видов «аморфного» углерода во всех исследованных случаях оказывалась тождественной со структурой графита. Можно поэтому думать, что обычный «аморфный» углерод состоит в основном из очень мелких и беспорядочно расположенных кристаллов графита. Однако имеется указание на то, что в результате проводимой при 1000 °С реакции по схеме $SiC + 2Cl_2 = SiCl_4 + C$ образуется углерод, не проявляющий никаких признаков кристаллической структуры, т. е. действительно аморфный.

33) Вместе с тем термическим разложением некоторых углеродистых материалов (синтетических смол и др.) может быть получен стекловидный углерод, также не имеющий определенной кристаллической структуры. Предполагается, что он состоит

* Фиалков А. С., Бавер А. Н., Сидоров Н. М., Чайкун М. И., Рабинович С. М., Успехи химии, 1965, № 1, 132.

из графитоподобных микрослоев, беспорядочно связанных друг с другом тетраэдрически координированными атомами углерода. Стекловидный углерод обладает рядом ценных свойств, в частности высокой устойчивостью к температурным, механическим и химическим воздействиям. По нему имеется обзорная статья *.

34) Для переходов CO_2—CO—C—CH_4 приводятся следующие значения окислительно-восстановительных потенциалов: —0,12; +0,51; +0,13 *в* (кислая среда) и —1,01; —0,52; —0,70 *в* (щелочная среда).

35) Углекислый газ был впервые описан Ван Гельмонтом (I § 1 доп. 17). Большие его количества получаются как побочный продукт при обжиге известняка и некоторых других процессах (сжигании кокса, спиртовом брожении и т. д.). Иногда в качестве источника CO_2 пользуются и обычными топочными газами, пропуская их (после освобождения от твердых частиц дыма и охлаждения) сквозь концентрированный раствор K_2CO_3, хорошо поглощающий двуокись углерода на холоду и вновь выделяющий ее при нагревании.

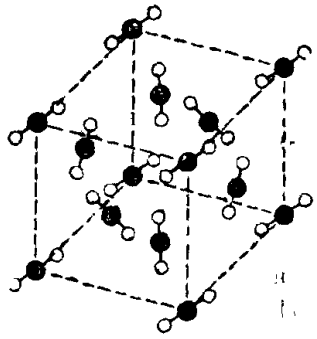


Рис. X-13. Расположение молекул в кристалле двуокиси углерода.

36) Ядерное расстояние d(CO) в молекуле двуокиси углерода равно 1,16 Å, т. е. оно существенно меньше, чем то обычно для двойной связи C=O в органических соединениях (1,23 Å). Этому соответствует высокое значение средней энергии рассматриваемой связи (192 *ккал/моль*) и ее силовой константы (16,0). Все согласно указывает, по-видимому, на некоторое повышение в молекуле $\ddot{O}=C=\ddot{O}$ порядка валентных связей за счет свободных электронов атомов кислорода (III § 5 доп. 8). Ионизационный потенциал молекулы CO_2 равен 13,8 *в*.

37) Баллоны для хранения жидкой двуокиси углерода должны иметь черную окраску и желтую надпись «Углекислота». При критической температуре двуокиси углерода (31 °C) она сжижается под давлением 73 *ат*. Плотность жидкой CO_2 равна 1,19 при —60 °C, 0,77 при 20 °C и 0,47 *г/см*^{3} при 31 °C. Интересно, что она почти не растворяет воду (растворимость менее 0,1 вес.%). Для твердой CO_2 известны две модификации, из которых строение обычной показано на рис. X-13. Образующаяся при высоких давлениях модификация способна существовать и выше критической температуры (ср. IV § 3 доп. 40). Под давлением 35 тыс. *ат* твердая CO_2 становится хорошим проводником электрического тока (причем по мере повышения температуры электропроводность ее возрастает). Обычная форма твердой CO_2 под давлением 5 *ат* плавится при —57 °C. Теплота ее возгонки составляет 6 *ккал/моль*.

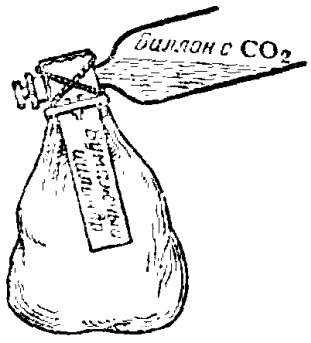


Рис. X-14. Схема получения твердой углекислоты.

38) Схема получения твердой двуокиси углерода в лабораторных условиях показана на рис. X-14. К выводному отверстию наклонно поставленного баллона с жидкой CO_2 подвязывают бумажный цилиндр, заключенный в мешок из рыхлой ткани, после чего приоткрывают вентиль. За счет охлаждения при испарении части жидкой CO_2 другая ее часть затвердевает и бумажный цилиндр заполняется «снегом» из твердой CO_2. Для целей охлаждения часто бывает удобнее пользоваться не непосредственно этим «снегом», а смесью его с ацетоном или эфиром. Поддерживаемая такой смесью температура составляет около —78 °C.

39) Твердая CO_2 используется также при проведении взрывных работ на угольных разработках. Помещенный поверх взрывчатого вещества «сухой лед» мгновенно испаряется от теплоты взрыва с образованием большого объема двуокиси углерода. Тем самым, с одной стороны, расширяется полезная площадь взрыва и улучшается качество выброшенного угля (так как он меньше крошится), с другой — предотвращается возможность вторичных взрывов при наличии в пласте воспламеняющихся газов.

* Чекалова В. Д., Фиалков А. С., Успехи химии, 1971, № 5, 777.

40) Интересно использование твердой CO_2 для устранения облачности над аэродромами. Как правило, облака состоят из мельчайших капелек переохлажденной воды (IV § 3 доп. 25). Нарушение их метастабильного состояния с выпадением дождя или снега (в зависимости от погоды) хорошо достигается рассеиванием над облаками измельченной до определенных размеров твердой CO_2. Каждая ее крупинка, имеющая температуру около —80 °С, при падении сквозь облако вызывает кристаллизацию соседних капелек, создавая тем самым громадное число зародышевых снежинок. Так как давление водяного пара над ними ниже, чем над переохлажденной водой, эти снежинки растут за счет капелек и затем оседают вниз. Устранение облачности осуществляется примерно за полчаса, причем для осаждения одного кубического километра облака (содержащего до 1000 *т* воды) требуется лишь около 200 *г* сухого льда. В принципе, тем же приемом можно пользоваться для искусственного дождевания посевов.

41) Примерно на 97% из CO_2 состоит атмосфера Венеры. Существование атмосферы у этой планеты было открыто М. В. Ломоносовым (1761 г.). Наблюдая ее прохождение по диску Солнца, он установил, что Венера «окружена знатною воздушною атмосферою, таковою (лишь бы не большею) какова обливается около нашего шара земного». Атмосферное давление на поверхности Венеры (нагретой до 475 °С) составляет около 90 *атм*. Весьма разреженная атмосфера Марса также состоит главным образом из CO_2.

42) Так как CO_2 не поддерживает жизнедеятельности бактерий и плесеней, сроки сохраняемости пищевых продуктов в атмосфере этого газа увеличиваются. С другой стороны, повышение содержания CO_2 в воздухе теплиц ведет к стимулированию роста растений («углекислое удобрение»). Практически это достигается путем помещения в теплицы кусков сухого льда. Для большинства овощных культур наиболее благоприятным оказалось содержание CO_2 от 0,2 до 0,3%.

43) На организм человека концентрации углекислого газа в воздухе до 3% вредного влияния не оказывают. Наблюдается лишь учащенное дыхание в результате стимулирующего воздействия растворенного в крови CO_2 на соответствующие центры нервной системы. Вдыхание CO_2 в более высоких концентрациях ведет к серьезным расстройствам работы организма. При 10%-ной концентрации быстро наступает потеря сознания и смерть вследствие остановки дыхания, а 20%-ная концентрация вызывает паралич жизненных центров в течение нескольких секунд. Смесь кислорода с 5% CO_2 («карбоген») находит медицинское использование при задержке дыхания и некоторых отравлениях.

44) Растворимость CO_2 в воде составляет (по объему): 1,71 *при* 0 °С; 0,88 при 20 °С; 0,36 при 60 °С. Зависимость растворимости *от* давления показана на рис. V-3. Следует отметить медленность установления приведенного в основном тексте равновесия реакции углекислого газа с водой. В равновесии с воздухом вода содержит около 0,0005 *г/л* двуокиси углерода и за счет ее растворения приобретает pH = 5,7, а насыщенный при обычных условиях водный раствор является *приблизительно* 0,04 *М* относительно CO_2 и имеет pH = 3,7. Из насыщенного на холоду раствора может быть выделен кристаллогидрат $CO_2 \cdot 6H_2O$, являющийся аддуктом (V § 2 доп. 3). Вместе с тем для угольной кислоты известен устойчивый лишь ниже 5 °С эфират $(C_2H_5)_2O \cdot H_2CO_3$ (т. пл. —47 °С).

45) С хорошей растворимостью углекислого газа связано его использование при изготовлении искусственных минеральных вод. Из них обычная газированная вода представляет собой просто насыщенный водный раствор CO_2, а в состав других входят, кроме того, примеси некоторых солей. Подобным же образом готовят и «прохладительные напитки» (лимонад и др.) с той лишь разницей, что вместо солей добавляют небольшие количества сахара и различных «эссенций».

46) Обычную форму угольной кислоты (H_2CO_3) точнее было бы назвать *мета*-угольной. Соответствующая *орто*-форма [H_4CO_4 или $C(OH)_4$] ни в свободном состоянии, ни в виде солей неизвестна, однако не исключено, что именно она является фактически диссоциирующей в водном растворе (ср. IX § 3 доп. 56). Некоторые отвечающие ей органические производные хорошо изучены.

47) При оценке силы H_2CO_3 ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$) имеющуюся в растворе концентрацию H^+ относят к общему количеству растворенного CO_2 (допуская тем самым, что он весь находится в виде H_2CO_3). Между тем по сути дела следовало бы исходить из концентрации действительно имеющихся в растворе молекул H_2CO_3. Так как последних мало, угольная кислота должна быть значительно более сильной, чем это нам представляется. Попытки оценить ее истинную константу диссоциации приводят к значению $K_1 = 2 \cdot 10^{-4}$, т. е. в 500 раз превышающему непосредственно определяемое. Подобные же соображения применимы и к другим кислотам и основаниям (H_2SO_3, NH_4OH и т. д.), заметно распадающимся в растворе не только на ионы, но и на нейтральные молекулы. Во всех этих случаях истинные константы диссоциации должны быть выше непосредственно определяемых.

Молекулы H_2CO_3 могут образовываться и в газовой фазе. На это указывает несравненно более сильное повышение растворимости водяного пара по мере роста давления углекислого газа сравнительно, например, с азотом.

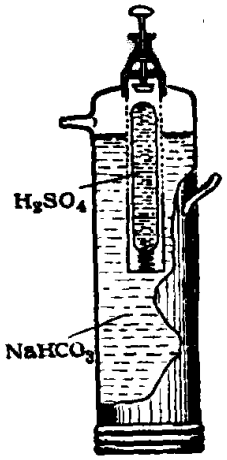


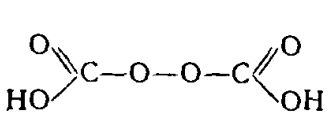
Рис. X-15. Схема получения твердой углекислоты.

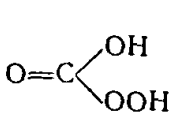
48) Содержащийся в карбонатах ион CO_3^{2-} имеет структуру равностороннего треугольника с атомом C в центре [d(CO) = 1,29 Å, κ = 10,7]. В ионе HCO_3^- для двух атомов кислорода d(CO) = 1,26 Å (с углом 125° между ними), тогда как для третьего d(CO) = = 1,35 Å.

49) Одно из важных применений $NaHCO_3$ связано с изготовлением огнетушителей. Вообще говоря, пламя может быть потушено одним из следующих путей (или их комбинированием): 1) удалением горючего материала, 2) прекращением доступа кислорода и 3) охлаждением горящего вещества ниже его температуры воспламенения. Огнетушители с $NaHCO_3$ работают по второму и отчасти третьему методам. Схема одного из их типов дана на рис. X-15. Как показывает последний, почти весь баллон заполнен крепким раствором $NaHCO_3$ (с примесью веществ, способствующих образованию пены). В верхней части баллона имеется стеклянная ампула, содержащая серную кислоту. Для приведения огнетушителя в действие его перевертывают вверх дном и разбивают ампулу помещенным в крышке ударником. Кислота вступает в соприкосновение с раствором $NaHCO_3$, причем тотчас образуется большое количество углекислого газа. Насыщенная им жидкость вытекает сильной струей и покрывает горящее место густой пеной. Последняя охлаждает его (за счет испарения воды), главным же образом изолирует от кислорода воздуха, благодаря чему горение прекращается.

Иногда для тушения огня пользуются небольшими баллонами с жидким CO_2. При испарении последнего горящее вещество одновременно и охлаждается (за счет испарения CO_2), и изолируется от кислорода воздуха слоем углекислого газа. Главное преимущество огнетушителей этого типа заключается в том, что CO_2 испаряется без остатка и окружающие место горения предметы не портятся.

50) *Перекисные* соединения углерода производятся от неизвестных в свободном состоянии *надугольной* и *мононадугольной* кислот, которым соответствуют следующие структурные формулы:





Соли надугольной кислоты (надуглекислые, или перкарбонаты) известны для Na, K и Rb. Они образуются в результате анодного окисления концентрированных растворов карбонатов при низких температурах (по схеме: $2CO_3'' - 2e = C_2O_6''$) и представляют собой бесцветные (или бледно-синеватые) кристаллические вещества, чрезвычайно гигроскопичные, но в сухом состоянии устойчивые. При нагревании эти соли переходят в карбонаты с выделением углекислого газа и кислорода, при

растворении подвергаются гидролизу (по схеме $K_2C_2O_6 + 2H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3 + H_2O_2$), а при действии на них кислот выделяющаяся $H_2C_2O_6$ тотчас распадается на H_2O_2 и CO_2.

Для моионадугольной кислоты известны не только средние (как для надугольной), но и кислые соли. Те и другие могут быть получены взаимодействием с углекислым газом перекисей или гидроперекисей щелочных металлов по схемам: $Э_2O_2 + CO_2 = Э_2CO_4$ или $ЭООН + CO_2 = ЭНСО_4$. По свойствам они похожи на соли надугольной кислоты. Известны также продукты присоединения перекиси водорода к карбонатам типа, например, $Na_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O_2 \cdot H_2O$ («персоль»). Являются ли перекисные производные углерода подобными продуктами присоединения или истинными солями надугольных кислот — часто решить трудно. Надуглекислый калий ($K_2C_2O_6$) применяется иногда в качестве окислителя при химических анализах. Из нейтрального раствора KI он тотчас же выделяет свободный иод.

51) Кроме присоединения углекислым газом воды (ведущего к образованию угольной кислоты) для него характерна протекающая уже при обычных условиях реакция присоединения аммиака с образованием *карбаминовокислого аммония*: $CO_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)ONH_4$. Эта нестойкая соль неизвестной в свободном состоянии амидоугольной кислоты при нагревании до 190 °С под давлением около 200 *ат* отщепляет молекулу воды и переходит в *карбамид*: $CO(NH_2)ONH_4 + 7$ *ккал* $= H_2O + CO(NH_2)_2$. Молекула $OC(NH_2)_2$ плоская и имеет строение, показанное на рис. X-16. В водном растворе, по-видимому, происходит частичная изомеризация по схеме $OC(NH_2)_2 \rightleftarrows HOC(NH)NH_2$.

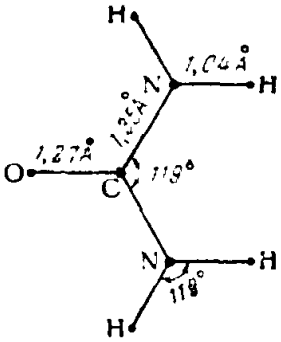


Рис. X-16. Строение молекулы карбамида.

Карбамид (иначе, мочевина) представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 133 °С), хорошо растворимые в воде (приблизительно 1:1 по массе при обычных условиях). В расплавленном состоянии сам он является хорошим растворителем многих неорганических веществ, а с солями ряда металлов способен образовывать комплексные соединения. Взаимодействие карбамида с пиросерной кислотой по реакции $CO(NH_2)_2 + H_2S_2O_7 = CO_2\uparrow + 2H_2NSO_3H$ является удобным методом получения сульфаминовой кислоты (IX § 1 доп. 60).

Основные свойства карбамида выражены крайне слабо ($K = 2 \cdot 10^{-14}$), но соли его с кислотами получены. Примерами могут служить $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$ и $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$. На первой из них было показано, что основную роль в ее структуре играет короткая (2,60 Å) водородная связь O···H···O между обеими молекулами. Известны и многочисленные продукты присоединения карбамида к нейтральным солям. Интересно, что связь его со $SnCl_4$ осуществляется через кислород, а со $SnBr_4$ — через азот.

Карбамид постоянно содержится в моче животных (отсюда его другое название). Он является прекрасным азотным удобрением и хорошим частичным заменителем растительных белковых кормов для жвачных животных (но ядовит для остальных). Поэтому его синтетическое производство развито в очень больших масштабах. Имеется указание на то, что карбамид может быть в свою очередь заменен более дешевым продуктом — бикарбонатом аммония (NH_4HCO_3).

В водном растворе (и особенно в почве под воздействием бактерий) карбамид медленно присоединяет две молекулы воды и переходит в углекислый аммоний: $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Именно этой реакцией обусловлен аммиачный [вследствие последующего гидролиза $(NH_4)_2CO_3$] запах в плохо содержимых отхожих местах, зверинцах и т. п. С мочой взрослого человека за сутки выделяется около 25 *г* мочевины.

52) Известен ряд близко родственных карбамиду по составу более сложных соединений—$OC(NH_2)NHCONH_2$ (биурет), $OC(NHNHCONH_2)_2$ (триурет), $NH_2CONHNHCONH_2$ (дикарбамид), $OC(NHNH_2)_2$ (карбогидразид) и $OC(NHNH_2)NHNHCONH_2$. Все они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, как правило, плавящиеся с разложением и малорастворимые в воде (кроме хорошо растворимого карбогидразида).

53) Молекула CO характеризуется ядерным расстоянием 1,13 Å, силовой константой связи $k = 18{,}6$, дипольным моментом $\mu = 0{,}11$ (с направлением $\overset{-}{C}\overset{+}{O}$) и ионизационным потенциалом 14,0 *в*. Энергия ее диссоциации — 256 *ккал/моль* — больше, чем у всех других двухатомных молекул.

Электронное строение молекулы окиси углерода может быть выражено двумя формулами. Согласно одной из них (:C≡O:), оба атома соединены обычной двойной связью, согласно другой (:C⇇O:) — молекула содержит еще донорно-акцепторную связь, причем кислород является донором, а углерод акцептором (IX § 2 дол. 2). Вторая формула лучше согласуется со свойствами окиси углерода, чем первая (классическая).

54) Окись углерода (т. пл. —205 °C, т. кип. —191 °C) входит в состав атмосферы (0,00001 объемн.%). В среднем 0,5% CO содержит табачный дым и 3% — выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. Образование окиси углерода из элементов идет по уравнению: $2C + O_2 = 2CO + 53$ *ккал*. Критическая температура CO равна —140 °C, критическое давление — 35 *атм*. Растворимость окиси углерода в воде составляет около 1:40 по объему.

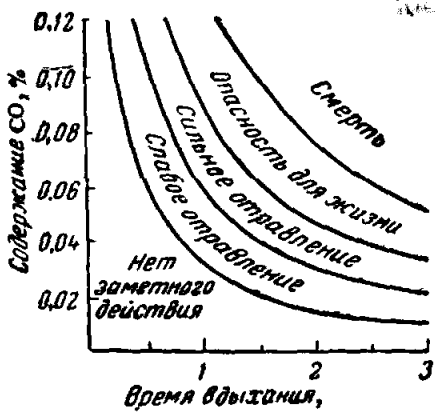


Рис. X-17. Действие окиси углерода на человека.

55) Получение окиси углерода из муравьиной кислоты практически осуществляется либо действием концентрированной H_2SO_4 на жидкую HCOOH (при нагревании), либо пропусканием паров последней над P_2O_5. Взаимодействие HCOOH с хлорсульфоновой кислотой по схеме $HCOOH + ClSO_3H = H_2SO_4 + HCl + CO$ идет уже при обычных температурах.

Другими удобными методами лабораторного получения CO могут служить нагревание с концентрированной H_2SO_4 щавелевой кислоты или железисто-синеродистого калия. В первом случае разложение протекает по схеме $H_2C_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Наряду с CO выделяется и углекислый газ, который может быть задержан пропусканием газовой смеси сквозь раствор гидроокиси бария. Во втором случае единственным газообразным продуктом является окись углерода: $K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$.

56) Первыми признаками острого отравления окисью углерода являются головная боль и головокружение, в дальнейшем наступает потеря сознания. Рис. X-17 показывает зависимость физиологического действия CO от ее процентного содержания в воздухе и времени вдыхания. Предельно допустимой концентрацией CO в воздухе промышленных предприятий считается 0,02 *мг/л*. Основным противоядием при отравлениях окисью углерода служит свежий воздух. Полезно также кратковременное вдыхание паров нашатырного спирта.

57) Опытами на молодых крысах было установлено, что содержание в воздухе 0,02% CO замедляет их рост и снижает активность по сравнению с контрольными экземплярами. Особенно интересным оказалось следующее наблюдение: животным обеих партий предоставлялись для питья на выбор вода, раствор глюкозы и раствор спирта, причем живущие в обычном воздухе предпочитали воду, а живущие в атмосфере с добавкой CO — раствор спирта.

58) Чрезвычайная ядовитость окиси углерода, отсутствие у нее цвета и запаха, а также очень слабое поглощение ее активированным углем обычного противогаза делают этот газ особенно опасным. Вопрос защиты от него был разрешен изготовлением специальных противогазов, коробка которых заполнялась смесью различных окислов (в основном MnO_2 и CuO). Действие этой смеси («гопкалита») сводится к каталитическому ускорению реакции окисления CO до CO_2 кислородом воздуха. На практике гопкалитовые противогазы очень неудобны, так как заставляют дышать нагретым (в результате реакции окисления) воздухом.

59) Как уже отмечалось в основном тексте, ни с водой, ни со щелочами окись углерода в обычных условиях не взаимодействует. Напротив, при повышенных температурах и высоких давлениях подобное взаимодействие имеет место: из CO и H_2O может быть получена свободная муравьиная кислота (HCOOH), а из CO и NaOH — муравьинокислый натрий (HCOONa). Последняя реакция, протекающая уже при 120 °C и 5 *ат* давления, находит техническое использование.

60) Легко идущее в растворе восстановление хлористого палладия по суммарной схеме $PdCl_2 + H_2O + CO = CO_2 + 2HCl + Pd$ служит наиболее часто применяемой реакцией открытия окиси углерода в смеси газов. Уже очень небольшие количества CO легко обнаруживаются по темному окрашиванию раствора вследствие выделения мелко раздробленного металлического палладия. Количественное определение окиси углерода основывается на реакции: $5CO + I_2O_5 = 5CO_2 + I_2$.

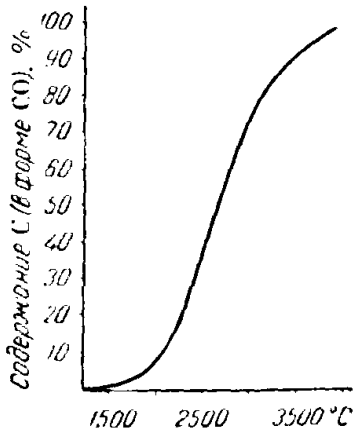


Рис. X-18. Равновесие $2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2$.

61) Окисление CO в растворе часто идет с заметной скоростью лишь в присутствии катализатора. При подборе последнего основную роль играет природа окислителя. Так, $KMnO_4$ быстрее всего окисляет CO в присутствии мелкораздробленного серебра, $K_2Cr_2O_7$ — в присутствии солей ртути, $KClO_3$ — в присутствии OsO_4. В общем по своим восстановительным свойствам окись углерода похожа на молекулярный водород, причем активность ее при обычных условиях выше, чем у последнего. Интересно, что существуют бактерии, способные за счет окисления CO получать необходимую им для жизни энергию.

62) Сравнительную активность CO и H_2 как восстановителей можно оценить путем изучения обратимой реакции $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 10$ *ккал*, равновесное состояние которой при высоких температурах устанавливается довольно быстро (особенно в присутствии Fe_2O_3). Для константы равновесия этой реакции были получены следующие значения:

$$K = \frac{[H_2O]\,[CO]}{[H_2]\,[CO_2]}$$

Температура, °C	700	800	830	1000	1200	1400
K	0,60	0,90	1,0	1,7	2,6	3,45

Из приведенных данных видно, что при 830 °C в равновесной смеси находятся равные количества CO и H_2, т. е. сродство обоих газов к кислороду одинаково. Ниже 830 °C более сильным восстановителем является CO, выше — H_2. Рассматриваемая реакция отчасти имеет место при образовании водяного газа.

63) Связывание одного из продуктов только рассмотренной реакции в соответствии с законом действия масс смещает ее равновесие. Поэтому, пропуская смесь окиси углерода и водяного пара над окисью кальция, можно получить водород по схеме: $H_2O + CO + CaO = CaCO_3 + H_2 + 52$ *ккал*. Реакция эта идет уже при 500 °C.

64) Пламя окиси углерода может иметь температуру до 2100 °C. Реакция горения CO интересна тем, что при нагревании до 700—1000 °C она идет с заметной скоростью только в присутствии следов водяного пара или других содержащих водород газов (NH_3, H_2S и т. п.). Обусловлено это цепным характером рассматриваемой реакции, протекающей при посредстве промежуточного образования радикалов OH по схемам: $H + O_2 = HO + O$, затем $O + CO = CO_2$, $HO + CO = CO_2 + H$ и т. д.

65) При очень высоких температурах реакция горения CO становится заметно обратимой. Рис. X-18 показывает, что содержание CO_2 в равновесной смеси (под давлением 1 *атм*) выше 4000 °C может быть лишь ничтожно малым. Сама молекула CO настолько термически устойчива, что не разлагается даже при 6000 °C. Молекулы CO были обнаружены в межзвездной среде.

66) Большие количества окиси углерода могут быть получены путем неполного сжигания каменного угля в специальных печах — газогенераторах. Обычный («воздушный») генераторный газ содержит в среднем (*объемн.%*): CO — 25, N_2 — 70, CO_2 — 4

и небольшие примеси других газов. При сжигании он дает 800—1000 *ккал* на кубометр. Замена обычного воздуха на кислород ведет к значительному повышению содержания окиси углерода (и увеличению теплотворной способности газа).

67) Еще больше CO содержит т. н. водяной газ, состоящий (в идеальном случае) из смеси равных объемов CO и H_2 и дающий при сгорании 2800 *ккал/м*^{3}. Газ этот получают продуванием водяного пара сквозь слой раскаленного угля, причем около 1000 °C имеет место взаимодействие по уравнению: $H_2O + C + 31$ *ккал* $= CO + H_2$. Так как реакция образования водяного газа идет с поглощением тепла, уголь постепенно охлаждается и для поддержания его в раскаленном состоянии приходится пропускание водяного пара чередовать с пропусканием в газогенератор воздуха (или кислорода). В связи с этим водяной газ содержит приблизительно: CO — 44, H_2 — 45, CO_2 — 5 и N_2 — 6%. Он широко используется для синтезов различных органических соединений. По этому вопросу имеется обзорная статья *.

68) Часто получают т. н. смешанный газ. Процесс его получения сводится к одновременному продуванию сквозь слой раскаленного угля воздуха и паров воды, т. е. комбинированию обоих описанных выше методов. Поэтому состав смешанного газа является промежуточным между генераторным и водяным. В среднем он содержит: CO — 30, H_2 — 15, CO_2 — 5 и N_2 — 50%. Кубический метр его дает при сжигании около 1300 *ккал*.

69) Перечисленные выше газы используются в качестве топлива и исходного сырья химической промышленности. Они важны, например, как один из источников получения азото-водородной смеси для синтеза аммиака. При пропускании их совместно с водяным паром над нагретым до 500 °C катализатором (главным образом Fe_2O_3) происходит взаимодействие по обратимой реакции $H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 10$ *ккал*, равновесие которой сильно смещено вправо. Образовавшийся углекислый газ удаляют затем промыванием смеси водой (под давлением), а остаток CO — аммиачным раствором солей меди. В результате остаются почти чистые азот и водород. Соответственно регулируя относительные количества генераторного и водяного газов, можно получать N_2 и H_2 в требуемом объемном соотношении. Перед подачей в колонну синтеза газовую смесь подвергают сушке и очистке от отравляющих катализатор примесей.

70) При действии окиси углерода на металлический калий при 80 °C образуется бесцветное кристаллическое очень взрывчатое соединение состава $K_6C_6O_6$. Вещество это с отщеплением калия легко переходит в окисел углерода состава C_6O_6 («тригидрон»), который можно рассматривать как продукт полимеризации CO. Строение его отвечает шестичленному циклу, образованному атомами углерода, каждый из которых соединен двойной связью с атомом кислорода.

71) Еще один окисел углерода («недокись») состава C_3O_2 может быть получен отнятием воды от малоновой кислоты $[CH_2(COOH)_2]$ при помощи P_2O_5. Теплота его образования из элементов равна 23 *ккал/моль*. Недокись углерода представляет собой бесцветный газ с резким запахом (т. пл. —107 °C; т. кип. +7 °C). Строение ее молекулы отвечает линейной структуре O=C=C=C=O [d(CC) = 1,29, d(CO) = 1,16 Å]. Для силовых констант связей даются значения 9,8 (C=C) и 16,5 (C=O), а для ионизационного потенциала молекулы — 10,8 *в*. При нагревании недокись углерода легко полимеризуется с образованием красного полимера $(C_3O_2)_n$ и почти так же легко разлагается на CO_2 и C_2 (с дальнейшим переходом молекул углерода в графит). На воздухе она горит синим пламенем с выделением копоти, а при взаимодействии с водой дает малоновую кислоту. По недокиси углерода имеется обзорная статья **.

72) Взаимодействие CO с серой по реакции $CO + S = COS + 7$ *ккал* быстро идет лишь при высоких температурах. Образующаяся *сероокись углерода* (O=C=S) представляет собой бесцветный и не имеющий запаха газ (т. пл. —139, т. кип. —50 °C). В воде она растворима довольно хорошо (1 : 2 по объему) и постепенно гидролизуется по схеме: $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$. Молекула OCS линейна и полярна ($\mu = 0{,}71$).

* Нефедов Б. К., Эйдус Я. Т., Успехи химии, 1965, № 4, 630.
** Дашкевич Л. Б., Бейлин В. Г., Успехи химии, 1967, № 6, 947.

Длины связей C=O и C=S равны соответственно 1,16 и 1,56 Å, а их силовые константы — 16,1 и 7,1.

73) Аналогичное селенистое соединение ($COSe$) представляет собой бесцветный газ (т. пл. —122, т. кип. —22 °C). Молекула $OCSe$ также линейна [$d(CO) = 1{,}16$, $d(CSe) = 1{,}71$ Å] и полярна ($\mu = 0{,}75$). Для силовых констант связей даются значения $k(CO) = 15{,}4$ и $k(CSe) = 5{,}4$. Известен и малоустойчивый $OCTe$, но свойства его почти не изучены.

74) Молекула $OCCl_2$ полярна ($\mu = 1{,}17$), имеет плоское строение и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(CO) = 1{,}17$, $d(CCl) = 1{,}75$ Å, $\angle ClCCl = 111°$. Как растворитель, фосген (т. пл. —128, т. кип. +8 °C) малоактивен — растворяет лишь немногие неорганические вещества ковалентного характера (I_2, ICl, $AlCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, хлориды серы). Растворы в нем хлористого алюминия хорошо проводят электрический ток и обладают большой реакционной способностью. Причиной этого является, вероятно, наличие равновесия по схеме: $COCl_2 + AlCl_3 \rightleftarrows COCl^+ + AlCl_4^-$.

75) Чрезвычайная ядовитость фосгена наряду с его большой плотностью по отношению к воздуху, дешевизной и легкостью получения обусловила применение этого газа в первую мировую войну как боевого отравляющего вещества. При отравлениях им необходимо предоставить пострадавшему полный покой. Полезно также вдыхание чистого кислорода. Предельно допустимой концентрацией фосгена в воздухе промышленных предприятий считается 0,0005 *мг/л*. Содержащие его баллоны должны иметь окраску защитного цвета с красной полосой.

76) Аналогичный фосгену фторид — COF_2 (т. пл. —114, т. кип. —83 °C) — образуется из CO и F_2 с большим выделением тепла (115 *ккал/моль*). Молекула его полярна ($\mu = 0{,}95$) и характеризуется параметрами $d(CO) = 1{,}17$, $d(CF) = 1{,}31$ Å, $\angle FCF = 108°$. При образовании $COBr_2$ (т. кип. 65 °C с разл.) тепловой эффект очень мал (1 *ккал/моль*). Оба эти соединения по отношению к воде ведут себя подобно фосгену, но COF_2 гидролизуется гораздо быстрее его, а $COBr_2$ — значительно медленнее. Соответствующий иодид не получен. Известен также карбонилазид — $CO(N_3)_2$. Он представляет собой летучее и чрезвычайно взрывчатое кристаллическое вещество.

77) Смешанными галидами данного типа являются $COFCl$ ($\mu = 1{,}23$, т. пл. —138, т. кип. —42 °C), $COFBr$ (т. пл. —120, т. кип. —21 °C), $CoFI$ (т. пл. →90, т. кип. —23 °C с разл.). Из других смешанных производных можно отметить $HCOF$ [$d(OH) = 1{,}08$, $d(CO) = 1{,}19$, $d(CF) = 1{,}35$ Å, $\angle HCO = 110°$, $\angle FCO = 122°$] и F_2NCOF (т. кип. —52 °C).

78) Интересным аналогом фосгена (Cl_2CO) является фосгеноксим — Cl_2CNOH. Он представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 40, т. кип. 129 °C), растворимые в воде и многих органических жидкостях. Фосгеноксим очень ядовит.

79) Взаимодействием F_2 с CO и избытком O_2 было получено (наряду с COF_2 и CO_2) перекисное производное состава $(FCO)_2O_2$. Это бесцветное вещество (т. пл. —42, т. кип. +16 °C) обладает характерным запахом (похожим на запах озона). В кислой среде оно реагирует с иодистым калием по уравнению $(FCO)_2O_2 + 2KI = 2KF + I_2 + 2CO_2$, а при нагревании выше 200 °C разлагается со взрывом (на COF_2, CO_2, и O_2).

80) *Карбонильные* производные известны для многих металлов, являющихся элементами середин больших периодов, т. е. характеризующихся достройкой *d*-подгрупп. Получают их обычно под высоким давлением CO и при нагревании, исходя либо непосредственно из мелко раздробленных металлов, либо из соединений соответствующих элементов, восстанавливаемых до металлов в процессе самого синтеза. По карбонилам металлов имеются специальная монография * и обзорная статья **.

81) Из уже рассмотренных элементов наиболее давно известны карбонилы хрома и его аналогов. Они отвечают формуле $Э(CO)_6$ и представляют собой бесцветные,

---

* Белозерский Н. А. Карбонилы металлов. М., Металлургиздат, 1958. 372 с.

** Абель Е. В., Успехи химии, 1965, № 6, 1127.

легко возгоняющиеся кристаллы (т. возг. соответственно 147, 156 и 175 °С). Под уменьшенным давлением они могут быть возогнаны без разложения, а под обычным давлением около 120 °С начинают медленно разлагаться на металл и окись углерода.

Хотя карбонилы Mo и W могут быть получены прямым синтезом, чаще исходят из $MoCl_5$ и WCl_6, а $Cr(CO)_6$ обычно получают исходя из $CrCl_3$. Значения теплот образования карбонилов по схеме $Э + 6CO = Э(CO)_6$ при переходе от Cr (99) к Mo (76) и W (68 *ккал/моль*) уменьшаются. С учетом теплот сублимации металлов (VIII § 5 доп. 9) и самих карбонилов (17 *ккал/моль*) для энергий связей Э—CO получаются значения: 35 (Cr), 42 (Mo), 48 *ккал/моль* (W), т. е. несколько меньшие, чем то обычно соответствует простым ковалентным связям углерода.

Молекулы всех трех соединений представляют собой правильные октаэдры с расстояниями $d(CrC) = 1{,}92$, $d(MoC) = d(WC) = 2{,}06$ Å. Для расстояний $d(CO)$ даются значения 1,16 (Cr), 1,15 (Mo) и 1,15 Å (W). Для $Cr(CO)_6$ определены и силовые константы связей: $к(Cr—C) = 2{,}5$ и $к(CO) = 15{,}6$. Ионизационные потенциалы молекул $Э(CO)_6$ по ряду Cr (8,2) — Mo (8,3) — W (8,5 *в*) несколько возрастают.

По химической стойкости рассматриваемые карбонилы превосходят все другие соединения этого типа. При обычной температуре на них не действуют ни концентрированные HCl и H_2SO_4, ни щелочи (в отсутствие кислорода). Однако дымящей азотной кислотой они легко разрушаются. Под действием хлора происходит полное отщепление CO с образованием хлоридов соответствующих металлов.

82) Известны разнообразные продукты частичного замещения окиси углерода в карбонилах $Э(CO)_6$ (главным образом на различные амины, причем обычно замещается не более трех молекул CO). Например, взаимодействие суспензии $Cr(CO)_6$ с металлическим натрием в жидком аммиаке идет по реакции: $Cr(CO)_6 + 2Na = Na_2[Cr(CO)_5] + CO$. Образующийся продукт представляет собой желтое твердое вещество, устойчивое в атмосфере азота, а на воздухе быстро окисляющееся. Аналогичные производные получены для Mo и W. Описаны также желтые соединения рассматриваемых элементов типа $Na_2[Э_2(CO)_{10}]$ и черные типа $Na_2[Э_3(CO)_{14}]$ (где Э—Cr или Mo). Раствор $Na_2[Cr(CO)_5]$ в жидком аммиаке устойчив, но под действием солей аммония протекает реакция $Na_2[Cr(CO)_5] + 2NH_4X = 2NaX + H_2 + NH_3 + Cr(CO)_5NH_6$. Взаимодействие карбонилов $Э(CO)_6$ всех трех элементов с NH_3 при нагревании ведет к образованию $Э(CO)_5NH_3$. Твердый желтый $Cr(CO)_5NH_3$ хорошо растворим в ряде органических растворителей и лишь медленно разлагается на воздухе. Подобные же свойства имеет $Cr(CO)_3(NH_3)_3$. Из продуктов замещения окиси углерода на галоид известны некоторые соли желтых анионов $[Э(CO)_5Г]^-$ (где Э — Cr, Mo, W, а Г—Cl, Br, I), неустойчивые желтые $Э(CO)_4Г_2$ (где Э—Mo, W, а Г—Cl, Br) и синий карбонилиодид $Cr(CO)_5I$. Последний устойчив ниже —40 °С, но при обычных температурах медленно разлагается. То же относится к $Cr(CO)_5SH$, устойчивому лишь ниже —25 °С. Взаимодействием $Cr(CO)_6$ с N_2O_5 (в CCl_4) может быть получен зеленый нелетучий $Cr(NO_3)_3$, а взаимодействием $Mo(CO)_6$ или $W(CO)_6$ с ClNO (в CH_2Cl_2) были синтезированы твердые зеленые хлорнитрозилы $Э(NO_2)Cl_2$. Интересно, что $Cr(CO)_6$ при тех же условиях с ClNO не реагирует.

83) На $Cr(CO)_6$ похож по свойствам комплекс нульзначного хрома с трехфтористым фосфором — $Cr(PF_3)_6$. Это бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 193 °С), очень летуче и в вакууме возгоняется уже при обычных температурах. Оно устойчиво в сухом воздухе, но медленно расплывается во влажном (за счет гидролиза связей P—F). В воде $Cr(PF_3)_6$ нерастворим, но более или менее хорошо растворяется во многих органических растворителях. Разбавленные кислоты на него не действуют, но концентрированной HNO_3 или щелочами он разлагается. Аналогичные свойства характерны для $Mo(PF_3)_6$ (т. пл. 196 °С) и $W(PF_3)_6$ (т. пл. 214 °С). Были получены и смешанные производные типа $Cr(PF_3)_m(CO)_n$ (где $m + n = 6$), в частности бесцветный кристаллический $Cr(PF_3)_3(CO)_3$ (который имеет цис-строение). Существование подобных комплексов показывает, что по своей донорной функции (за счет свободной электронной пары при атоме фосфора) PF_3 подобен окиси углерода.

84) Карбонилы Mn, Tc и Re могут быть получены исходя из солей двухвалентного марганца или высших окислов Tc и Re. Они представляют собой летучие кристаллические вещества, образованные молекулами $Э_2(CO)_{10}$. В структуре последних каждый центральный атом Э соединен с пятью молекулами CO [d(ReC) = 2,01 Å] и с другим атомом Э длинной связью Э—Э (2,93 у Mn—Mn и 3,04 Å у Tc—Tc и Re—Re). Таким образом, атомы Э оказываются приблизительно в центрах октаэдров (примерно на 45° повернутых относительно друг друга). Получен и желтый смешанный карбонил $(CO)_5MnRe(CO)_5$ со связью Mn—Re (2,96 Å). Энергии диссоциации связей (а также их силовые константы) возрастают по ряду (*ккал/моль*): 21 (MnMn), 51 (ReRe), 62 (MnRe). Для молекул $Mn_2(CO)_{10}$ и $Re_2(CO)_{10}$ найдены дипольные моменты, равные соответственно 0,98 и 1,18 (в бензоле).

В отличие от своих бесцветных аналогов $Mn_2(CO)_{10}$ имеет золотисто-желтую окраску. Его ионизационный потенциал равен 8,1 *в*, а энергия связи Mn—Mn оценивается в 21 *ккал/моль*. Температуры плавления (в запаянных трубках) карбонилов равны: 155 (Mn), 160 (Tc) и 177 °C (Re), а теплоты сублимации — 15 (Mn) и 19 *ккал/моль* (Re). Все три карбонила довольно устойчивы на воздухе и нерастворимы в воде, но растворимы в ряде органических жидкостей. По карбонилу марганца имеется обзорная статья *.

85) Известны многочисленные производные карбонилов марганца и рения. Осуществляемый тем или иным путем разрыв связей Э—Э в карбонилах $Э_2(CO)_{10}$ ведет к возникновению соединений типа $XЭ(CO)_5$, где X — одновалентный атом или радикал, занимающий один из углов октаэдра около атома Э. Так, взаимодействием $Э_2(CO)_{10}$ с амальгамой натрия могут быть получены желтоватые, энергично окисляющиеся на воздухе соли $NaЭ(CO)_5$, а из них легко идущим гидролизом — **гидрокарбонилы** $HЭ(CO)_5$.

Последние представляют собой бесцветные жидкости с т. пл. —25 (Mn) или +13 °C (Re), малорастворимые в воде, но смешивающиеся со многими органическими растворителями. Разложение их на [$Э_2(CO)_{10}$ и H_2] идет при обычных условиях лишь крайне медленно, а кислотные свойства выражены очень слабо (для производного марганца константа диссоциации равна $8 \cdot 10^{-8}$; дипольный момент молекулы $\mu = 0{,}70$). Силовые константы связей H—Mn и H—Re равны соответственно 1,9 и 2,0. Для длины связи H—Mn дается значение 1,43 Å. При замене водорода на метильную группу устойчивость соединений сильно повышается: получаемые взаимодействием CH_3I с $NaЭ(CO)_5$ производные типа $CH_3Э(CO)_5$ представляют собой устойчивые на воздухе бесцветные кристаллы с т. пл. 95 (Mn) или 120 °C (Re). Дипольный момент $CH_3Mn(CO)_5$ равен 0,79 (в бензоле).

При действии на карбонилы $Э_2(CO)_{10}$ галоидов образуются **карбонилгалиды** $ГЭ(CO)_5$ (где Г — Cl, Br, I). Они представляют собой довольно устойчивые бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, нерастворимые в воде. Их летучесть и растворимость в органических жидкостях возрастают по ряду Cl — Br — I. Для $BrMn(CO)_5$ и $IMn(CO)_5$ были найдены большие значения дипольных моментов — 3,19 и 3,25 (в бензоле). При нагревании галогениды $ГЭ(CO)_5$ отщепляют часть CO и переходят в димерные галокарбонилы $[ГЭ(CO)_4]_2$, структура которых отвечает, по-видимому, двум октаэдрам с общим ребром из атомов галоида. В ряду Cl — Br — I такой переход облегчается. Образующиеся бесцветные или желтые вещества плохо растворимы в органических жидкостях.

Из других производных рассматриваемого типа наиболее интересен образующийся при действии N_2O_4 на карбонил марганца светло-желтый $NO_3Mn(CO)_5$. Порошок этого вещества устойчив на воздухе и растворим в воде, причем раствор первоначально является неэлектролитом, но электропроводность его быстро растет со временем.

Интересны и некоторые другие производные рассматриваемых карбонилов. Например, обработкой $IMn(CO)_5$ окисью азота при температуре около 100 °C могут быть получены зеленые кристаллы $Mn(NO)_3CO$ (т. пл. 27 °C). Получены также темно-красные

* Анисимов К. Н., Иогансон А. А., Колобова Н. Е., Успехи химии, 1968, № 3, 380.

$Mn(CO)_4NO$ (т. пл. —1 °С) и $Mn_2(CO)_7(NO)_2$ (разлагается около 140 °С). Все три вещества легко окисляются на воздухе. Известен и $[Re(CO)_3(OH_2)_2Cl]$. При обработке $ClRe(CO)_5$ избытком жидкого аммиака образуется $[Re(CO)_4(NH_3)_2]Cl$. Это солеобразное вещество представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Хорошо растворимы в воде и получаемые из $ClЭ(CO)_5$ и $AlCl_3$ под высоким давлением CO бесцветные соли марганца и рения типа $[Э(CO)_6]AlCl_4$. Исходя из них были получены аналогичные производные некоторых других анионов (в частности, ClO_4^-). Относящаяся к тому же типу соль $[Re(CO)_6][Re(CO)_5]$ легко распадается на $[Re(CO)_5]_2$ и CO.

86) Аналогичные карбонилам трифторфосфиновые производные известны для рения. Описаны бесцветные кристаллические $Re_2(PF_3)_{10}$ (т. пл. 182 °С), $HRe(PF_3)_5$ (т. пл. 43 °С), $KRe(PF_3)_5$ (т. разл. 210 °С), $ClRe(PF_3)_5$ (т. разл. 153 °С). По-видимому, может существовать и жидкий при обычных условиях бесцветный $HMn(PF_3)_5$.

87) Подобно карбонилам Cr, Mo и W, твердый при обычных условиях зеленый $V(CO)_6$ имеет структуру правильного октаэдра с атомом ванадия в центре. Для энергии связи V—CO дается значение 28 *ккал/моль*. Вещество это на воздухе самовоспламеняется, в вакууме около 50 °С возгоняется, а в атмосфере N_2 при 70 °С разлагается. Очень сильное охлаждение вызывает, по-видимому, его димеризацию с образованием $V_2(CO)_{12}$. Растворы $V(CO)_6$ в органических жидкостях имеют желто-оранжевый цвет и очень неустойчивы. При действии на них иода количественно протекает реакция по схеме: $2V(CO)_6 + 3I_2 = 2VI_3 + 12CO$. С другой стороны, $V(CO)_6$ легко восстанавливается до аниона $[V(CO)_6]^-$, для которого известны, в частности, желтые соли типа $M[V(CO)_6]$, где M = Na, K, NH_4. Подкислением их может быть, по-видимому, получен нестойкий гидрокарбонил $HV(CO)_6$. Установлено, что он обладает отчетливо выраженными кислотными свойствами.

88) Карбонилы ниобия и тантала неизвестны. Однако взаимодействием $NbCl_5$ или $TaCl_5$ с избытком металлического натрия при 100 °С под большим давлением CO и в присутствии «диглима» (диметилового эфира диэтиленгликоля) были получены желтые соли типа $[Na(диглим)_2][Э(CO)_6]$, где Э — Nb или Ta. Они плавятся около 175 °С, а на воздухе (и на свету) медленно разлагаются. Известны и некоторые более сложные карбонильные производные обоих элементов.

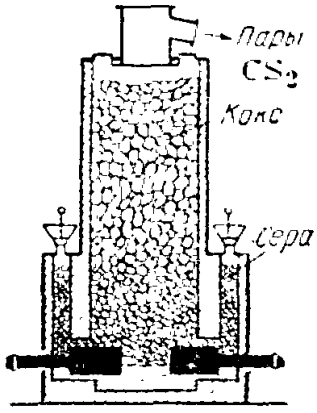


Рис. X-19. Схема электрической печи для получения CS_2.

89) Окись углерода образует комплексные соединения также с некоторыми солями. Одни из них ($OsCl_2 \cdot 3CO$, $PtCl_2 \cdot CO$ и т. д.) могут быть получены в твердом состоянии, другие ($Ag_2SO_4 \cdot CO$, $CuCl \cdot CO$ и т. д.) устойчивы только в растворе. С образованием последнего вещества связано поглощение окиси углерода раствором CuCl в крепкой HCl. Подобные же соединения образуются, по-видимому, и в аммиачном растворе CuCl, часто применяемом для поглощения CO при анализе газов.

90) Молекула S=C=S линейна. Ее потенциал ионизации равен 10,1 *в*. Связь C=S характеризуется ядерным расстоянием 1,56 Å, энергией 128 *ккал/моль* и силовой константой $k = 7{,}6$.

Растворимость сероуглерода (т. пл. —112, т. кип. 46 °С) в воде составляет всего 0,15 вес.%. Гидролиз его по схеме $CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S + 12$ *ккал* протекает лишь выше 150 °С. Применяемая для промышленного производства CS_2 электрическая печь схематически показана на рис. X-19. Ежегодная мировая выработка сероуглерода составляет около 1 млн. *т*.

91) Вдыхание воздуха с содержанием 0,3% CS_2 и выше может быстро привести к тяжелому заболеванию. При хроническом отравлении малыми дозами паров сероуглерода постепенно развиваются желудочные заболевания (ахилия, гастрит) и различные расстройства нервной системы. Предельно допустимой концентрацией CS_2 в воздухе промышленных предприятий считается 0,01 *мг/л*. Смеси паров сероуглерода с воздухом взрывчаты при содержании от 1 до 50 объемн. % CS_2.

92) Под давлением 45 тыс. *атм* сероуглерод при 200 °С превращается в черную твердую массу с плотностью 1,9 *г/см*³. Полимеризация идет, по-видимому, с образованием цепей типа $[-C(S)-S-]_n$ и сопровождается выделением тепла (5,6 *ккал/моль* CS_2). Полимер имеет низкую диэлектрическую проницаемость (4,0), обладает полупроводниковыми свойствами и нерастворим в органических растворителях. В обычных условиях он устойчив, но при 70 °С размягчается, а при 170 °С разлагается на элементы.

93) Наряду с сероуглеродом известны сернистые аналоги и других кислородных соединений углерода — т и о о к и с ь (CS) и т и о н е д о к и с ь (C_3S_2). Первая образуется в виде чрезвычайно неустойчивого твердого бесцветного вещества под действием тлеющего электрического разряда на пары CS_2 при очень низких температурах. Вторая, несколько более устойчивая, может быть получена нагреванием паров CS_2 в пламени электрической дуги. Тионедокись углерода ($S=C=C=C=S$) представляет собой красную жидкость с острым запахом, затвердевающую при —1 °С. Как CS, так и C_3S_2 очень легко самопроизвольно превращаются в темноокрашенные твердые продукты полимеризации.

94) Аналогичный сероуглероду с е л е н о у г л е р о д (CSe_2) непосредственно из элементов не образуется, но может быть получен действием CH_2Cl_2 на селен при 600 °С. Он представляет собой желтую жидкость (т. пл. 44, т. кип. 125 °С с разл.), склонную к полимеризации (по типу CS_2) уже при обычных условиях. По многим свойствам он похож на сероуглерод, но не горюч (и не смачивает стекло). Молекула $Se=C=Se$ линейна, а связь $C=Se$ характеризуется длиной 1,70 Å, энергией 112 *ккал/моль* и силовой константой 5,8. Теллуроуглерод (CTe_2) не получен.

95) Известны также смешанные производные серы и ее аналогов — желтый SCSe (т. пл. —85, т. кип. +84 °С) и красный SCTe (т. пл. —54 °С). Последнее соединение очень неустойчиво. Молекула SCTe малополяриа ($\mu = 0{,}17$), а связь $C=Te$ характеризуется длиной 1,90 Å и силовой константой 4,6.

96) Подобно двуокиси углерода, CS_2 является кислотным ангидридом и с некоторыми сульфидами может образовывать соли *тиоугольной кислоты* (H_2CS_3). Например, при взаимодействии CS_2 с крепким раствором Na_2S образуется Na_2CS_3. Т и о к а р б о н а т ы наиболее активных металлов (а также NH_4) устойчивы, тогда как производные остальных более или менее легко разлагаются. В твердом виде большинство солей H_2CS_3 желтого цвета, а растворы их обычно имеют красную окраску. Хорошо растворимы в воде лишь немногие тиоуглекислые соли, в частности производные Na, K и NH_4. Тиокарбонат калия применяется для борьбы с вредителями сельского хозяйства (главным образом с филоксерой).

Свободная тиоугольная кислота может быть получена действием сильных кислот на крепкие растворы ее солей: сперва происходит переход цвета от красного к желтому, а затем в виде маслянистой жидкости частично выделяется H_2CS_3. Молекула $SC(SH)_2$ полярна ($\mu = 2{,}13$). В кристалле плоские группы CS_3 [$\angle SCS = 120°$, $d(CS) = 1{,}69 \div 1{,}77$ Å] соединены друг с другом водородными связями S—H···S [$d(SS) = 3{,}5 \div 3{,}7$ Å]. Хотя тиоугольная кислота (т. пл. —27 °С) постепенно распадается на CS_2 и H_2S, она все же несравненно устойчивее угольной кислоты. Ее кислотные свойства ($K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-9}$) также выражены гораздо более сильно.

97) Еще несколько более сильно выражены кислотные свойства с е л е н о у г о л ь н о й кислоты — H_2CSe_3 ($K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-8}$). Сама она очень неустойчива и известна лишь в растворе, но некоторые ее фиолетовые соли (Ba, K и др.) были выделены. На воздухе они быстро окисляются.

98) Кроме H_2CS_3, которую точнее было бы назвать *три*тиоугольной кислотой, могут быть получены продукты неполного замещения атомов кислорода H_2CO_3 на серу — *моно-* и *ди*тиоугольная кислоты (H_2CO_2S и H_2COS_2). Некоторые органические производные последней из них имеют большое значение для технологии одного из видов искусственного шелка — «вискозы». Известны также органические производные о р т о-формы тиоугольной кислоты, например $C(SCH_3)_4$ (т. пл. 66 °С).

99) При действии на CS_2 некоторых металлических производных двусернистого водорода (например, Na_2S_2) образуются желтые соли *тиомононадугольной* кислоты —

H_2CS_4. Обработкой их сильными кислотами может быть выделена и свободная H_2CS_4, представляющая собой красную маслянистую жидкость (т. пл. —36 °С), значительно менее устойчивую, чем H_2CS_3. Последняя хорошо растворяет серу, но без образования тиомононадугольной кислоты. Для констант диссоциации H_2CS_4 даются значения $K_1 = 4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$.

100) Взаимодействием сероуглерода с PCl_5 в запаянной трубке при 100 °С по реакции $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3$ может быть получен тиофосген ($CSCl_2$). Он отделяется от $PSCl_3$ дробной перегонкой и представляет собой красноватую жидкость (т. кип. 76 °С). Тиофосген обладает неприятным запахом, ядовит и медленно разлагается водой (с образованием CO_2, H_2S и HCl). Быстрее разлагается водой бесцветный CSF_2 (т. кип. —63 °С).

На солнечном свету тиофосген превращается в циклический димер (с двумя связями C—S—C), при обычных условиях твердый. Он плавится при 116 °С, но обратимо (до равновесия) переходит в мономер лишь при 180 °С.

101) Взаимодействием тиофосгена с Na_2CS_3 или Na_2S может быть получен желтый полимер приблизительного состава $(C_{10}S_{19}Cl_2)_n$. При 165 °С он разлагается на $CSCl_2$, CS_2 и черный $(CS_2)_n$.

102) Помимо тиофосгена, известен тиохлорид углерода состава $CSCl_4$, образующийся при взаимодействии хлора с охлаждаемым сероуглеродом в присутствии следов иода (играющего роль катализатора). Реакция идет по уравнению: $2CS_2 + 5Cl_2 = 2CSCl_4 + S_2Cl_2$. От хлористой серы $CSCl_4$ отделяют перегонкой с водяным паром. В чистом состоянии это вещество представляет собой жидкость с неприятным запахом (т. кип. 149 °С). Структура рассматриваемого тиохлорида отвечает, по-видимому, формуле Cl_3CSCl. Под действием восстановителей он легко переходит в тиофосген.

103) Исходя из тиофосгена по схеме $CSCl_2 + 2NH_3 = 2HCl + CS(NH_2)_2$ может быть получена *тиомочевина* (иначе, тиокарбамид), являющаяся сернистым аналогом мочевины. Вещество это представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 172 °С), хорошо растворимые в воде (примерно 1:10 по массе при обычных условиях). Молекула $SC(NH_2)_2$ плоская с параметрами $d(CS) = 1{,}72$, $d(CN) = 1{,}34$ Å и углами, близкими к 120°. В кристалле имеются водородные связи N—H···S с двумя различными $d(NS)$ — 3,54 и 3,24 Å. Для тиомочевины весьма характерно вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений ряда тяжелых металлов. Сходные с тиомочевиной свойства имеет тиосемикарбазид — $SC(NH_2)NHNH_2$ (т. пл. 181 °С). Известна и селеномочевина — $CSe(NH_2)_2$ (т. пл. 200 °С с разл.).

104) Сернистый аналог карбаминовокислого аммония — дитиокарбамат аммония — может быть получен взаимодействием сероуглерода с аммиаком (в присутствии органического растворителя) по уравнению: $2NH_3 + CS_2 = CS(NH_2)SNH_4$. Он представляет собой малоустойчивое желтое кристаллическое вещество (т. пл. 99 °С с разл.) и находит использование при органических синтезах. Отвечающая ему свободная кислота — $CS(NH_2)SH$ ($K = 1 \cdot 10^{-3}$) устойчива лишь при низких температурах.

105) Взаимодействие сероуглерода с азотистоводородной кислотой идет по уравнению: $CS_2 + HN_3 = HSC(S)N_3$. Образующаяся азидодитиоугольная кислота представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, медленно разлагающееся в обычных условиях и легко взрывающееся при нагревании или ударе. В водном растворе она гораздо устойчивее, причем ведет себя как сильная кислота, для которой известен ряд солей (большей частью весьма взрывчатых). Неустойчивы также ее продукты замещения типа $XSC(S)N_3$, где X — Cl, Br или I. Взаимодействием $NaSC(S)N_3$ с иодом может быть получен (в виде белого кристаллического порошка) неустойчивый в обычных условиях и крайне взрывчатый свободный тиокарботиазид — $[SC(S)N_3]_2$. Распад его идет в основном по схеме: $[SC(S)N_3]_2 = 2N_2 + 2S + (SCN)_2$. С раствором щелочи вещество это реагирует по уравнению: $[SC(S)N_3]_2 + 2NaOH = NaSC(S)N_3 + NaOSC(S)N_3 + H_2O$, т. е. аналогично реакциям свободных галоидов.

106) *Цианистый водород* может быть получен при 900 °С по уравнению $2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 = 6H_2O + 2HCN + 230$ *ккал* путем пропускания газовой смеси сквозь

контактный аппарат с платиновыми сетками. Для лабораторного получения чистой безводной HCN (т. пл. —13, т. кип. +26 °С) лучше всего воспользоваться нагреванием растертой в порошок смеси сухих KCN и KHS. Молекулы цианистого водорода были обнаружены в межзвездной среде.

107) Обычная синильная кислота содержит смесь молекул H—C≡N (нормальная форма) и H—N ⇄ C (изоформа). Обе формы способны легко переходить друг в друга (путем перескока протона). Поэтому они находятся между собой в динамическом равновесии, положение которого зависит от температуры. При обычных условиях синильная кислота находится почти исключительно (примерно на 99,5%) в виде нормальной формы, а при нагревании равновесие несколько смещается в пользу изоформы. Последняя не была выделена, но имеются указания на ее вероятное образование при некоторых реакциях (например, взаимодействии сухих AgCN и HCl). Органические производные — *нитрилы* (RCN) и *изонитрилы* (RNC) — известны для обеих форм синильной кислоты.

108) Наличие у вещества двух (или более) различных по атомной структуре форм, находящихся в динамическом равновесии друг с другом, отмечают, говоря о *таутомерии* данного вещества, а сами различные его модификации называют таутомерными. В настоящее время установлено, что таутомерия представляет собой значительно более распространенное явление, чем полагали раньше. Особенно это относится к таким соединениям, у которых в основе таутомерии лежит *миграция протона*, т. е. внутримолекулярное перемещение водородного ядра от одного атома к другому. Такая миграция обычно сопровождается изменением электронной структуры молекулы.

109) Молекула HCN полярна ($\mu = 2{,}96$) и имеет линейную структуру с параметрами $d(HC) = 1{,}07$ и $d(CN) = 1{,}15$ Å. Для энергий и силовых констант обеих связей даются значения 114 *ккал/моль* и $k = 5{,}7$ (связь H—C) или 207 *ккал/моль* и $k = 17{,}7$ (связь C≡N). Ионизационный потенциал молекулы HCN равен 13,9 *в*.

Для молекулы HNC в предположении линейной структуры с $d(HN) = 1{,}01$ и $d(NC) = 1{,}17$ Å даются следующие значения силовых констант: $k(HN) = 7{,}0$ и $k(NC) = 16{,}5$.

110) В твердом и жидком состояниях цианистый водород ассоциирован за счет образования водородных связей по схеме ···HCN···HCN···. Частично такая ассоциация сохраняется и в парах. При поджигании на воздухе они сгорают фиолетовым пламенем с образованием H_2O, CO_2 и N_2 (пределы воспламеняемости 6—40% HCN). Сжиганием цианистого водорода в смеси кислорода с фтором (по уравнению $2HCN + O_2 + F_2 = 2HF + 2CO + N_2 + 244$ *ккал*) может быть достигнута температура пламени около 3700 °С.

111) Токсическое действие синильной кислоты (и цианидов) вызывается, по-видимому, ее изоформой (HNC) и сводится в основном к параличу дыхания. В организме синильная кислота довольно легко разрушается с образованием безвредных продуктов, поэтому при несмертельных ее дозах после периода острого отравления быстро наступает полное выздоровление.

Средством первой помощи при желудочных отравлениях HCN и ее солями служит возможно быстрое возбуждение рвоты (щекотанием нёба или рвотными, например мыльной водой) и прием внутрь 1%-ного раствора $Na_2S_2O_3$. При отравлении парами HCN полезно вдыхание аммиака. В случае обморока пострадавшего применяется искусственное дыхание. Предельно допустимой концентрацией HCN в воздухе промышленных предприятий считается 0,0003 *мг/л*. Хорошим показателем наличия цианистого водорода в воздухе является табачный дым, который в присутствии HCN становится очень горьким. Следует отметить, что отравление синильной кислотой возможно и через кожу (даже неповрежденную). По синильной кислоте имеется монография *.

112) Не будучи хорошим растворителем для большинства солей, жидкая синильная кислота вместе с тем сильно ионизирует их растворенную часть. Последнее стоит

* Бобков С. С., Смирнов С. К. Синильная кислота. М., «Химия», 1970. 176 с.

в связи с очень высоким значением ее диэлектрической проницаемости (158 при 0 °С и 107 при 25 °С). Собственная электролитическая диссоциация HCN очень невелика: $[H^+][CN^-] = 2 \cdot 10^{-19}$. Растворенные в ней $HClO_4$, H_2SO_4 и HNO_3 ведут себя как слабые электролиты. Это показывает, что тенденция к присоединению протона для молекулы HCN не характерна. Однако выступать в качестве донора она все же может. Так, с VCl_4 образуется черный твердый комплекс $(HCN)_2VCl_4$, начинающий разлагаться лишь выше 40 °С.

113) Кислотные свойства HCN в водном растворе характеризуются значением $K = 6 \cdot 10^{-10}$. Как в безводном состоянии, так и в водном растворе синильная кислота устойчива лишь при одновременном наличии небольших количеств минеральных кислот (или некоторых других веществ, например CoC_2O_4), которые являются ее стабилизаторами. Хранение HCN без них (а тем более в присутствии следов щелочей) постепенно ведет к образованию темноокрашенных твердых продуктов полимеризации. Процесс этот иногда (при невыясненных еще условиях) настолько ускоряется, что происходит даже взрывы синильной кислоты.

В водных растворах имеет место также гидролиз по схеме $HCN + 2H_2O = HCOONH_4$ с образованием муравьинокислого аммония. Обратно, нагреванием этой соли с P_2O_5 может быть получен цианистый водород. При хранении водных растворов цианидов последние медленно разлагаются по уравнениям: $KCN + CO_2 + H_2O = HCN + KHCO_3$ и $KCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOK$. С гипохлоритом идет реакция по уравнению: $2NaCN + 5NaOCl + H_2O = 5NaCl + 2NaHCO_3 + N_2$.

114) В индивидуальном состоянии из полимеров HCN известны белые кристаллические $(HCN)_3$ (т. пл. 86) и $(HCN)_4$ (т. пл. 184 °С). Тример (симметричный триазин) имеет структуру плоского шестичленного кольца из поочередно расположенных атомов N и радикалов CH [d(CH) = 1,09, d(CN) = 1,32 Å, $\angle NCN = 127°$, $\angle CNC = 113°$]. Он малоустойчив и легко гидролизуется до $HCOONH_4$. Тетрамер имеет строение $NH_2(CN)C = C(CN)NH_2$.

115) Аналогичное цианистому водороду соединение фосфора —HCP— частично образуется в процессе пропускания PH_3 сквозь электрическую дугу с графитовыми электродами. Для молекулы H—C≡P определены значения d(HC) = 1,07, κ(HC) = 5,7, d(CP) = 1,54 Å, κ(CP) = 8,9 и $\mu = 0{,}39$. Вещество это представляет собой устойчивый лишь ниже своей тройной точки (—124 °С) бесцветный газ, самовоспламеняющийся на воздухе. Взаимодействие его с хлористым водородом идет по уравнению: $HCP + 2HCl = CH_3PCl_2$. Уже при —78 °С из HCP быстро образуется черный полимер. Длина простой связи C—P равна 1,85 Å.

116) Основным техническим методом получения цианидов является сплавление цианамида кальция (IX § 1 доп. 13) с углем и содой (или поваренной солью). При 800 °С реакция идет по уравнению: $CaCN_2 + C + Na_2CO_3 + 20$ *ккал* $= CaCO_3 + 2NaCN$. Так как $CaCO_3$ практически нерастворим, цианистый натрий может быть извлечен из сплава водой. Чистый NaCN представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, в отсутствие воздуха плавящееся без разложения при 564 °С и легкорастворимое в воде. При 1000 °С пар натрийцианида содержит примерно равное число молекул NaCN и $(NaCN)_2$.

При накаливании смеси поташа и угля в струе аммиака образуется цианистый калий: $K_2CO_3 + C + 2NH_3 + 66$ *ккал* $= 2KCN + 3H_2O$. Соль эта в отсутствие воздуха плавится при 635 °С и при более высоких температурах испаряется без разложения. В воде она легкорастворима.

117) Содержащийся в цианидах ион CN^- имеет (при свободном вращении) эффективный радиус 1,92 Å. Из малорастворимых цианидов наиболее важно белое AgCN (ПР $= 7 \cdot 10^{-15}$). Для металлов подгрупп Mn, Cr и V простые цианиды нехарактерны. Напротив, комплексные цианиды этих металлов довольно многочисленны. Типичной особенностью иона CN^- при его вхождении во внутреннюю сферу является резкое повышение устойчивости ие характерных для элемента-комплексообразователя (в его обычных соединениях) низших степеней окисления.

Так, желтый $M_6[Re(CN)_6]$, зеленый $M_6[Cr(CN)_6]$ (где M — одиозарядный катион) и розовый $K_5[V(CN)_5]$ отвечают степени окисления нуль, а бесцветный (Mn) или зеленые (Tc, Re) комплексы типа $M_5[Э(CN)_6]$, равно как и $K_3[Cr(CN)_4]$, — степени окисления один. Для степени окисления два известны синие (Mn, Cr) или желтые (Re, V) комплексы $K_4[Э(CN)_6]\cdot 3H_2O$, для степени окисления три — красные (Mn, V), желтый (Cr) или зеленый (Re) комплексы типа $M_3[Э(CN)_6]$. Степень окисления четыре представлена красными $K_2[Tc(CN)_6]$ и $K_4[Mn(CN)_8]$, или желтыми $M_4[Э(CN)_8]$, где Э — Mo, W. Для степени окисления пять известны коричневый $K_8[Re(CN)_8]$ и желтые $M_3[Э(CN)_8]$, где Э — Mo, W. Наконец, для степени окисления шесть описан пурпурный $K_2[Re(CN)_8]$. Окисление его ведет, по-видимому, к образованию комплекса $K_2[Re(CN)_8OH]$ со степенью окисления семь для рения.

118) Как видно уже из приведенного выше краткого перечня, комплексные цианиды рассматриваемых элементов весьма разнообразны. Многообразие их еще более усиливается вследствие существования различных смешанных производных, в которых часть групп CN замещена на другие радикалы или молекулы (O, OH, CO, NO, NH_3, H_2O и др.). Примерами таких производных могут служить оранжевый $K_3[ReO_2(CN)_4]$, голубой $K_4[Cr(CN)_5NO]\cdot 2H_2O$, фиолетовый $K_4[Mo(CN)_5NO]$, бесцветные $K_3[Mn(CO)_3(CN)_3]$ и $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]$. Для ниобия и тантала комплексные цианиды не получены.

119) Удобный метод получения *циана* основан на реакции $Hg(CN)_2 + HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + (CN)_2$, которая идет уже при слабом нагревании смеси сухих солей. Другим удобным методом его получения является проводимая в растворе реакция по уравнению: $4NaCN + 2CuSO_4 = 2Na_2SO_4 + 2CuCN\downarrow + (CN)_2$. Следы циана (т. пл. —28, т. кип. —21 °C) всегда содержатся в табачном дыме. Образование его из элементов связано с поглощением тепла (74 *ккал/моль*) и частично происходит при горении электрической дуги в атмосфере азота.

120) Молекула циана линейна [$d(CC) = 1{,}39$, $d(CN) = 1{,}16$ Å]. Связь C—C характеризуется энергией 132 *ккал/моль* и силовой константой $k = 6{,}9$. Длина ее гораздо меньше, чем то обычно для простой связи между атомами углерода (1,54) и приближается к обычной длине двойной (1,34 Å). Однако повышение порядка связи C—C в циане могло бы произойти лишь за счет снижения порядка соседних связей C≡N (III § 5 доп. 8). Между тем их длины и силовые константы ($k = 17{,}4$) таковы же, как в других ковалентных цианидах (HCN, ClCN), т. е. при переходе от последних к NC—CN порядок связей C≡N не изменяется.

121) В жидком состоянии циан ассоциирован и является плохим растворителем для большинства веществ. Будучи подожжен на воздухе, он с большим выделением тепла (260 *ккал/моль*) сгорает пурпурным пламенем до CO_2 и N_2. Сжиганием циана в кислороде может быть получено пламя с температурой до 4500, а в атмосфере озона — даже до 5000 °C.

122) В воде циан хорошо растворим (приблизительно 4:1 по объему) и постепенно разлагается ею в основном по схеме $(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$ с образованием оксалата аммония. Нагревание последнего в присутствии P_2O_5 может служить методом получения циана.

123) При длительном хранении циана, действии на него ультрафиолетовых лучей или нагревании выше 500 °C он превращается в твердый темноокрашенный полимер («парациан»), который является также постоянным побочным продуктом при получении циана термическим разложением цианидов. Парациан нерастворим в воде, спирте или жидком циане, но растворяется в холодной концентрированной H_2SO_4, причем разбавление такого раствора водой сопровождается осаждением парациана. Нагревание его до 860 °C в токе азота ведет к образованию циана, а нагревание в токе водорода — HCN, NH_3 и свободного углерода.

124) Известен и другой полимер циана — гексациан, представляющий собой бесцветные кристаллы (т. пл. 119, т. кип. 262 °C). Строение этого вещества отвечает плоскому шестиугольнику из поочередно расположенных атомов N и групп CCN.

В присутствии сильно нагретой платины гексациан разлагается с образованием обычного циана.

125) Нагревание цнана выше 1000 °С ведет к его диссоциации по схеме: $C_2N_2 \rightleftarrows 2CN$. Радикал CN характеризуется ядерным расстоянием 1,17 Å, энергией диссоциации 195 *ккал/моль* и силовой константой $k = 15{,}9$. Его потенциал ионизации равен 14,6 *в*, а сродство к электрону оценивается в 88 *ккал/моль*. По большинству аналогичных галоидам свойств он располагается между бромом и иодом. Термическая стойкость этого радикала столь велика, что он обнаружен даже в атмосфере Солнца.

126) При взаимодействии с крепкой соляной кислотой циан присоединяет две молекулы воды и переходит в о к с а м и д — $(CONH_2)_2$. Последний представляет собой белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде. При нагревании он возгоняется с частичным разложением.

127) Г а л о и д н ы е ц и а н ы (ClCN, BrCN, ICN) могут быть получены действием соответствующего свободного галоида на водный раствор HCN (для иода реакция по схеме $Г_2 + HCN = ГCN + HГ$ заметно обратима). Хлористый циан представляет собой бесцветный газ (т. пл. —7, т. кип. +13 °С), а BrCN (т. пл. 51, т. кип. 61 °С) и ICN (т. возг. 140, т. пл. 146 °С под давл.) — летучие кристаллические вещества. Они характеризуются ионизационными потенциалами 12,5 (Cl), 12,0 (Br), 11,0 *в* (I), линейной структурой [d(CN) = 1,16, d(ClC) = 1,63, d(BrC) = 1,79, d(IC) = 2,00 Å] и силовыми константами связей Г—C, равными 5,0 (Cl), 4,1 (Br), 2,9 (I). Дипольные моменты BrCN и ICN (в бензоле) равны соответственно 2,9 и 3,7. Галоидные цианы весьма ядовиты. Пары их уже в самых незначительных концентрациях вызывают сильнейшее слезотечение. Растворимость в воде по ряду Cl—Br—I заметно уменьшается.

Хуже других галоидных цианов изучен FCN, представляющий собой бесцветный газ (т. пл. —82, т. кип. —46 °С). Его молекула имеет $\mu = 1{,}68$ и содержит очень короткую связь F—C (1,26 Å), тогда как длина связи C≡N обычна ($d = 1{,}16$ Å).

128) Основным продуктом фторирования циана посредством AgF_2 (при 110 °С) является бесцветное вещество состава $C_2F_4N_2$ (т. кип. —36 °С). Судя по спектральным данным, для его молекулы вероятно строение не линейное (F_2CNNCF_2), а четырехчленного цикла (с простой связью между атомами углерода и двойной между атомами азота).

129) При хранении галоидные цианы способны полимеризоваться по схеме $3ГCN = (ГCN)_3$ с образованием шестичленных колец из поочередно расположенных атомов N и групп CГ (особенно легко полимеризуется FCN). Тримеры носят название галоидных ц и а н у р о в и представляют собой летучие кристаллические вещества. Например, хлористый цианур плавится при 146 и кипит при 190 °С. Взаимодействием его со SbF_3 может быть получен фтористый цианур (т. пл. —38, т. кип. +74 °С), термическое разложение которого является лучшим методом получения FCN. Одновременно с $(FCN)_3$ образуются смешанные цианурь — $C_3N_3F_2Cl$ (т. пл. +23, т. кип. 114 °С) и $C_3N_3FCl_2$ (т. пл. +2, т. кип. 155 °С). Известны также ц и а н а з и д (N_3CN, т. пл. 40 °С) и его тример — ц и а н у р а з и д [$(N_3CN)_3$ (т. пл. 94 °С)]. Термическим разложением цианазида был получен динитрид азота — NC—N=N—CN. Интересен взрывчатый желтовато-белый комплекс $[C(N_3)_3][SbCl_6]$ (т. пл. 145 °С с разл.). По хлористому цианурy и его реакциям имеется обзорная статья *.

130) Взаимодействием AgCN с сероуглеродным раствором SCl_2 может быть получена ц и а н и с т а я с е р а — $S(CN)_2$. Молекула ее полярна ($\mu = 3{,}04$) и характеризуется следующими параметрами: d(SC) = 1,70, d(CN) = 1,16 Å, ∠CSC = 108°. Цианистая сера представляет собой легко возгоняющееся бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 61 °С), растворимое в воде и ряде органических жидкостей. Известен и ее оранжево-красный полимер, а также аналогичные $S(CN)_2$ цианиды селена и

* М у р В. И., Успехи химии, 1964, № 2, 182.

теллура. Последний может быть получен обменным разложением (в бензоле) по реакции: $TeBr_4 + 3AgCN = 3AgBr + BrCN + Te(CN)_2$.

131) Из AgCN и PCl_3 может быть получен цианистый фосфор — $P(CN)_3$. Молекула его пирамидальна и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(PC) = 1{,}78$, $d(CN) = 1{,}15$ Å, $\angle CPC = 98°$, $\angle PCN = 172°$. Цианистый фосфор представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, в отсутствие воздуха способное возгоняться (чем пользуются для его отделения от одновременно образующегося AgCl). Он малорастворим в органических жидкостях, а водой разлагается. Смешанный фтороцианид F_2PCN неустойчив — постепенно переходит в PF_3 и $P(CN)_3$ даже при —20 °С. Известен и цианид мышьяка — $As(CN)_3$, также имеющий пирамидальную структуру. Взаимодействием P_2I_4 (IX § 5 доп. 57) с AgCN в дихлорэтане был получен белый кристаллический дифосфор-тетрацианид — $P_2(CN)_4$.

132) Цианистым аналогом фосгена является карбонилцианид — $CO(CN)_2$. Он представляет собой бесцветную, но желтеющую на свету жидкость (т. пл. —38, т. кип. +66 °С). Молекула его поляриа ($\mu = 1{,}35$) и обладает довольно значительным сродством к электрону (около 20 *ккал/моль*). С водой карбонилцианид бурно реагирует, давая CO_2 и HCN. Известен и устойчивый лишь ниже —100 °С тионилцианид — $SO(CN)_2$.

133) Взаимодействием хлористого цана с эфирным раствором аммиака по схеме $2NH_3 + ClCN = NH_4Cl\downarrow + NH_2CN$ может быть получен *цианамид* ($H_2N{-}C{\equiv}N$). Молекула его имеет плоскую структуру [$\angle HNH = 120°$, $d(HN) = 0{,}94$, $d(N{-}C) = 1{,}35$, $d(C{\equiv}N) = 1{,}16$ Å] и полярна ($\mu = 4{,}24$). Силовые константы связей N—C и C≡N равны соответственно 7,5 и 16,0. Цианамид представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 46 °С), легкорастворимые в воде, спирте и эфире. В нейтральных органических растворителях для него вероятно равновесие таутомерных форм $H_2N{-}C{\equiv}N \rightleftarrows HN{=}C{=}NH$, смещающееся вправо по мере разбавления раствора. В водных растворах он устойчив при pH = 5, тогда как в сильнокислых или сильнощелочных средах легко присоединяет молекулу воды с образованием мочевины.

134) Расплавленный цианамид является хорошим растворителем ряда неорганических соединений. При нагревании до 150 °С он полимеризуется по схеме: $3NH_2CN = (NH_2CN)_3$. Образующийся полимер (меламин) обладает свойствами сильного основания. Молекула его представляет собой плоский шестиугольник, образованный поочередно расположенными атомами N и группами CNH_2. Он является одним из исходных продуктов для получения некоторых синтетических смол.

135) Цианамид характеризуется очень слабо выраженными кислотными свойствами. Из его солей большое практическое значение имеет получаемый сухим путем цианамид кальция (IX § 1 доп. 13), в чистом состоянии представляющий собой бесцветные кристаллы, образованные ионами Ca^{2+} и линейными ионами $[NCN]^{-2}$ (с одинаковыми —1,28 Å — ядерными расстояниями C—N). Выше 1000 °С кальцийцианамид разлагается по двум параллельным реакциям: $2CaCN_2 = CaC_2 + Ca + 2N_2$ и $2CaCN_2 = 2Ca(CN)_2 + Ca + N_2$. Соль калия начинает разлагаться по уравнению $2K_2CN_2 = 2KCN + 2K + N_2$ уже выше 400 °С. При взаимодействии с водой цианамид кальция гидролизуется по схеме $2CaCN_2 + 2H_2O = Ca(HCN_2)_2 + Ca(OH)_2$, а взаимодействие его с разбавленной серной кислотой используется для получения цианамида. Цианамиды тяжелых металлов нерастворимы в воде и при нагревании легко разлагаются (в отсутствие воздуха, как правило, на азот, цан и свободный металл). Наиболее характерна из них желтая соль серебра ($ПР = 7 \cdot 10^{-11}$).

Известен и продукт замещения водородов цианамида на галонд — бесцветный F_2NCN (т. кип. —62 °С). В присутствии CsF он при обычных условиях быстро изомеризуется в дифтордиазирин (см. доп. 138).

136) В слабощелочной среде цианамид склонен к протекающей экзотермически димеризации. Образующийся цианогуанидин («дициандиамид») представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 209 °С). Молекула этого вещества имеет строение $(H_2N)_2C{=}N{-}C{\equiv}N$, но для него не исключена возможность таутомерии по схеме $(H_2N)_2CNCN \rightleftarrows H_2NC(NH)NHCN$. Основные свойства дициандиамида выражены

вполне отчетливо ($K = 3 \cdot 10^{-5}$), а кислотные — очень слабо ($K = 6 \cdot 10^{-15}$). По дицианднамиду и его реакциям имеется обзорная статья *.

137) Структурным изомером цианамида (а также аналогом закиси азота и азотистоводородной кислоты) является *диазометан* — $H_2C{=}N{\equiv}N$, который может быть получен по уравнению: $CHCl_3 + N_2H_4 + 3KOH = 3KCl + 3H_2O + H_2CN_2$. Молекула H_2CNN полярна ($\mu = 1{,}50$) и имеет следующие структурные параметры: $d(HC) = 1{,}08$, $d(CN) = 1{,}30$, $d(NN) = 1{,}14$ Å, $\angle HCH = 126°$. Диазометан представляет собой очень ядовитый желтый газ (т. кип. 0 °С), при нагревании выше 200 °С разлагающийся со взрывом. Он применяется при органических синтезах (обычно — в форме свежеприготовленного эфирного раствора).

138) Диазометану структурно изомерен диазирин, полярная молекула которого ($\mu = 1{,}59$) содержит трехчленный цикл из двух атомов азота и группы CH_2 [$d(N{=}N) = 1{,}23$, $d(C{-}N) = 1{,}48$ Å]. Строение диазирина ранее приписывалось диазометану.

139) При действии бромистого циана на водный раствор цианамида натрия по реакции $Na_2NCN + BrCN = NaBr + NaN(CN)_2$ образуется натриевая соль дицианимида $[HN(CN)_2]$. Раствор последнего может быть получен обработкой сероводородом водной взвеси его труднорастворимой медной соли. Свободный дицианимид известен лишь в растворе и характеризуется сильно выраженными кислотными свойствами. При попытках его выделения происходит полимеризация с осаждением продуктов переменного состава.

140) По схеме $NH_3 + NH_2CN = (NH_2)_2CNH$ из цианамида можно получить *гуанидин*. Структурно соединение это подобно мочевине, в которой атом кислорода замещен на имидную группу. Гуанидин представляет собой бесцветное, очень гигроскопичное кристаллическое вещество (т. пл. 50 °С с разл.). По своей химической функции он является сильным однокислотным основанием и с типичными кислотами образует устойчивые соли. Катион $[C(NH_2)_3]^+$ имеет плоское строение с $d(CN) = 1{,}32$ Å. Отвечающий ему нитрат (т. пл. 217 °С) находит применение в качестве взрывчатого вещества. В присутствии щелочей гуанидин гидролизуется до мочевины и аммиака.

Для гуанидина известны продукты замещения одного и даже двух атомов водорода на металлы. В частности, серебряные соли могут быть получены добавлением $AgNO_3$ к его сильнощелочному водному раствору. Весьма характерно для гуанидина вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений.

141) Взаимодействие циана со щелочами протекает аналогично подобным же реакциям свободных галоидов — с одновременным образованием солей синильной и *циановой* (HNCO) кислот: $(CN)_2 + 2KOH = KCN + KNCO + H_2O$. Цианаты могут быть получены также осторожным окислением цианидов, в частности путем сплавления их с окисью свинца. Цианат калия образуется и при нагревании KCN на воздухе. Соль эта легкорастворима в воде, причем постепенно разлагается ею по схеме: $KNCO + 2H_2O = NH_3 + KHCO_3$. Термическое разложение цианата калия идет, в основном, по уравнению: $4KNCO = 2KCN + K_2CO_3 + CO + N_2$. Цианат серебра бесцветен и малорастворим в воде ($ПР = 2 \cdot 10^{-7}$). В комплексных анионах $[Э(NCO)_4]^{2-}$ (где Э — элементы ряда Mn ÷ Zn) группировки ЭNCO линейны.

142) Для циановой кислоты (т. пл. —87, т. кип. +25 °С) вероятно следующее равновесие таутомерных форм: $H{-}N{=}C{=}O \rightleftarrows N{\equiv}C{-}O{-}H$. При обычных условиях оно смещено влево (тогда как при охлаждении, по-видимому, несколько смещается вправо). Взаимодействием HCl с натрийцианатом при —80 °С было получено 97% HNCO и 3% HOCN, а взаимодействие цианата серебра с $SiCl_4$ в бензоле дало 98% $Si(NCO)_4$ (т. пл. 26, т. кип. 186 °С) и 2% $Si(OCN)_4$ (т. пл. 35, т. кип. 247 °С). Органические производные известны только для HNCO. Напротив, цианатные комплексы Mo^{3+}, Re^{4+} и Re^{5+}, по данным инфракрасной спектроскопии, имеют строение $[Э(OCN)_6]^{n-}$. Молекула HNCO (т. н. изоциановой кислоты) полярна ($\mu = 1{,}58$) и характеризуется параметрами $d(HN) = 0{,}99$, $d(NC) = 1{,}21$, $d(CO) = 1{,}17$ Å, $\angle HNC = 128°$.

* Кретов А. Е. Успехи химии, 1954, № 1, 105.

Для силовых констант ее связей даются значения 6,9 (HN), 14,0 (NC) и 15,0 (CO).

143) В разбавленном водном растворе циановая кислота ($K = 3 \cdot 10^{-4}$) быстро гидролизуется по схеме $HNCO + H_2O = CO_2 + NH_3$ с последующим образованием мочевины: $NH_3 + HNCO = CO(NH_2)_2$. В крепких растворах происходит полимеризация с образованием трехосновной *циануровой* кислоты $(HNCO)_3$, которая может быть получена также нагреванием мочевины или гидролитическим разложением хлористого цианура и представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, малорастворимое в воде (1:400). Строение ее отвечает плоскому шестиугольнику из поочередно расположенных групп HN и CO [d(NC) = 1,37 Å]. Нагревание циануровой кислоты ($K_1 = 1 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-12}$, $K_3 = 3 \cdot 10^{-15}$) ведет к ее деполимеризации, что может быть использовано для получения свободной циановой кислоты.

144) Помимо металлов (и кремния), цианаты были получены для фосфора и серы. Таковы $P(NCO)_3$ (т. пл. —2, т. кип. 169 °C), $P_2(NCO)_4$, производные типов $PГ(NCO)_2$ и $PГ_2NCO$ (где Г—F или Cl), $PCl_2(NCO)_3$, $PO(NCO)_3$, $PS(NCO)_3$, $SO_2(NCO)_2$ (т. пл. —4, т. кип. 139 °C), $S_2O_5(NCO)_2$ (т. пл. 27 °C). Известны и малоустойчивые галоцианаты, легко димеризующиеся по схеме: $2ГNCO = Г_2NC(O)NCO$. Для ClNCO даются следующие структурные параметры: d(ClN) = 1,69 Å, ∠ClNC = = 124°.

145) Тот же элементарный состав, что и циановая, имеет г р е м у ч а я кислота. Исходя из «невозможности» существования пятивалентного азота (VI § 3 доп. 12), ее молекуле долгое время приписывали строение H—O—N⇉C, но прямое структурное определение показало, что правильна классическая формула H—C≡N=O с параметрами d(HC) = 1,03, d(CN) = 1,16, d(NO) = 1,21 Å и $\mu = 3{,}06$. Аналогично и строение CH_3CNO ($\mu = 4{,}49$): d(CC) = 1,44, d(CN) = 1,17, d(NO) = 1,22 Å.

Обе кислоты — и циановая, и гремучая (соли которой носят название ф у л ь м и н а т о в) — в свободном состоянии очень неустойчивы. Из их солей наиболее интересны аммонийцианат (NH_4NCO), аргентоцианат (AgNCO), аргентофульминат (AgCNO) и меркурофульминат [$Hg(CNO)_2$]. Аммонийцианат сыграл большую роль в развитии химии, так как послужил исходным веществом для впервые осуществленного искусственного синтеза органического вещества (мочевины). Синтез обеих солей серебра дал первое в истории химии указание на существование изомерии (1824 г.). Гремучая ртуть взрывается при ударе и применяется в качестве детонатора. Распад ее идет по схеме: $Hg(CNO)_2 = Hg + 2CO + N_2 + 118$ *ккал*. Пистоны ружейных патронов часто содержат смесь гремучей ртути (25%) с бертолетовой солью (50%) и трехсернистой сурьмой (25%).

146) Взаимодействием AgNCO и I_2 в CCl_4 может быть получен свободный о к с о ц и а н — $(NCO)_2$. Он устойчив только при низких температурах и представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. —12 °C).

147) Присоединение серы к солям синильной кислоты лучше всего протекает при действии на них легко отдающего S полисульфида аммония по схеме (для двусернистого аммония): $KCN + (NH_4)_2S_2 = KNCS + (NH_4)_2S$. Роданистый аммоний обычно получают взаимодействием (при 110 °C под давлением) крепкого раствора аммиака с сероуглеродом в присутствии гашеной извести по реакции: $2NH_3 + CS_2 + Ca(OH)_2 = = NH_4NCS + CaS\downarrow + 2H_2O$. В противоположность цианидам соли роданистоводородной кислоты не ядовиты. Ничтожные их количества содержатся в слюне человека.

148) Свободный роданистый водород может быть получен взаимодействием в вакууме сухих KNCS и $KHSO_4$ с охлаждением выделяющихся паров жидким воздухом. Образующаяся белая кристаллическая масса плавится при —110 °C. Уже выше —90 °C она начинает полимеризоваться, давая сперва белые, а затем окрашенные твердые продукты. Полимер плавится около +3 °C с разложением.

В парообразном состоянии роданистый водород мономолекулярен, причем строение его отвечает формуле H—N=C=S с параметрами d(HN) = 0,99, d(NC) = 1,22, d(CS) = 1,56 Å, ∠HNC = 135°. Силовые константы связей равны 7,0 (HN), 13,2 (NC) и 7,3 (CS). Молекула полярна ($\mu = 1{,}72$), ее ионизационный потенциал равен 10,6 *в*,

а энергия связи H—NCS оценнвается в 110 *ккал/моль*. Принципиальная возможиость таутомерного равновесия по схеме $H—N=C=S \rightleftarrows N\equiv C—S—H$ вытекает из существования органических производных обеих форм.

149) Взаимодействие HNCS с сероводородом ведет к образованию CS_2 и NH_3. При нагревании HNCS с не очень крепкой серной кислотой реакция идет в основном по схеме: $HNCS + H_2O + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + COS$. Процесс этот может быть использован для получения сероокиси углерода. Сильные окислители (H_2O_2, $KMnO_4$ и т. п.) переводят HNCS в HCN и H_2SO_4. Кислотные свойства роданистоводородной кислоты характеризуются значением $K = 0{,}5$ (т. е. она гораздо сильнее циановой). Кислота эта содержится в соке лука.

150) Интересно проследить эволюцию представлений о строении роданистоводородной кислоты. С давних времен и еще лет 60 тому назад, исходя из способа образования роданидов по схеме $MCN + S = MCNS$ считалось, что оно отвечает формуле $H—C\equiv N=S$. Лет 40 тому назад, когда модным стало отрицать возможность пятивалентного азота (ср. VI § 3 доп. 12), а также выяснилось, что кислота эта сильная, ее формулу переделали на $H—S—C\equiv N$. Хотя прямое определение строения роданистого водорода, приведшее к современной формуле $H—N=C=S$, было выполнено уже лет 20 тому назад, с формулами сорокалетней (HSCN) и даже шестидесятилетней (HCNS) давности приходится встречаться в литературе до сих пор.

151) По рентгеноструктурным данным для кристаллов солеобразных роданидов, ион NCS^- линеен и характеризуется параметрами $d(NC) = 1{,}24$ и $d(CS) = 1{,}58$ Å, что отвечает структуре $\bar{N}=C=S$. Вместе с тем спектры комбинационного рассеяния (III § 6 доп. 12) солевых расплавов указывают на преобладание структуры $\bar{S}—C\equiv N$. Смешивание KNCS с водой (3 : 2 по массе) сопровождается понижением температуры образующегося раствора приблизительно на 30 *град*, что используется иногда в составах против обледенения. Некоторые роданиды (особенно Li) имеют сильно выраженную склонность к образованию пересыщенных растворов. При нагревании KNCS (т. пл. 177 °C) в отсутствие кислорода примерно до 400 °C расплав синеет вследствие частичной термической диссоциации роданида на KCN и S с последующим образованием коллоидного раствора серы (образованной молекулами S_4) в избытке KNCS. Известен и триродаиид калия — $K(NCS)_3$, в принципе аналогичный его триодиду (VII § 4 доп. 39).

152) Интересен образующийся при растворении $MnCO_3$ в HNCS роданид марганца. В противоположность розово-красной окраске почти всех остальных производных Mn^{2+} безводный $Mn(NCS)_2$ желтый, а его кристаллогидрат $Mn(NCS)_2 \cdot 4H_2O$ ярко-зеленый. При растворении в воде первоначально образуется зеленый раствор, который становится розовым лишь после достаточного разбавления. Константа диссоциации иона $MnNCS^+$ равна $6 \cdot 10^{-2}$. Обменным разложением пентахлоридов ниобия и тантала с NH_4NCS (в ацетонитриле) были получены красно-коричневые $[Nb(NCS)_5]_2$ и $[Ta(NCS)_5]_2$. Известны также оксороданиды ниобия — $NbO(NCS)_3$ и NbO_2NCS. В форме кристаллосольватов с ацетоном (2 молекулы) выделены черные $Mo(NCS)_5$ и $W(NCS)_6$. Водой оба эти соединения разлагаются. Из малорастворимых солей HNCS наибольшее значение имеет белое роданистое серебро — AgSCN ($ПР = 1 \cdot 10^{-12}$). Кристаллы этой соли слагаются из цепей типа ···AgSCNAgSCN··· с параметрами $d(AgS) = 2{,}43$, $d(AgN) = 2{,}22$, $d(CN) = 1{,}19$, $d(CS) = 1{,}64$ Å. Цепи изогнуты у атомов S и Ag [$\angle AgSC = 104°$, $\angle NAgS = 165°$] и имеют поэтому форму зигзага. Взаимодействием AgSCN с SO_2Cl_2 был получен нестойкий $SO_2(SCN)_2$.

153) Хотя вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений для иона NCS^- менее характерно, чем для CN^-, однако комплексные роданиды все же весьма многочисленны. При их образовании ион NCS^- иногда присоединяется к центральному атому через азот, иногда — через серу. Преимущественный тип координации разными комплексообразователями показан на рис. X-20, где в очерченной области находятся элементы, для которых характернее связи Э—SCN, а вне ее — связи Э—NCS. Низкая валентность комплексообразователя более благоприятствует связям через серу, высокая — через азот.

Иногда характер координации зависит от природы других присутствующих во внутренней сфере заместителей. Например, для кобальта известны комплексы с координацией и Co—NCS (что обычно), и Co—SCN. Пример одновременного сочетания обоих типов координации дает $Co[Hg(SCN)_4]$ — кристаллы этого комплекса содержат кобальт в тетраэдрическом окружении атомов N [d(CoN) = 1,92 Å], а ртуть — атомов S [d(HgS) = 2,56 Å], т. е. твердое состояние рассматриваемого соединения можно было бы формулировать как $Co(NCS)_4Hg$. Однако по химической функции этот комплекс представляет собой соль кобальта и ртутнороданидного аниона, т. е. Co и Hg в нем не равноправны. По кристаллохимии роданидов имеется обзорная статья *.

Наличие того или иного типа координации иона NCS^- может быть установлено не только рентгеноструктурным анализом, но и при помощи инфракрасной спектроскопии (III § 6 доп. 10), так как валентные колебания связей M—SCN лежат в области частот 690—720 $см^{-1}$, а связей M—NCS — частот 780—860 $см^{-1}$. Показано было также, что индикатором может служить и частота валентных колебаний связи CN роданида: широкая полоса ниже 2100 $см^{-1}$ указывает на связь Э—N, острая полоса выше 2100 $см^{-1}$ — на связь Э—S. Пока тип координации родан-иона экспериментально установлен лишь для сравнительно немногих соединений. Поэтому в неясных случаях далее применяется запись роданидов по типу MNCS (как то вытекает из структуры самой роданистоводородной кислоты).

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb

Рис. X-20. Области преимущественных координаций родан-иона.

154) Примерами комплексных роданидов уже рассмотренных металлов могут служить соли типов $M_2[Э(NCS)_6]$ (где Э—Tc или Mo, а M — однозарядный катион), $M_3[Э(NCS)_6]$ (где Э—Cr, Mo или W), $M_4[Mn(NCS)_6]$, $Cs[Re(SCN)_6]$. Из них темно-красные производные хрома тотчас после растворения в воде не дают реакций ни на $Cr^{\cdots}$, ни на NCS'. Однако при стоянии их растворы постепенно зеленеют вследствие появления ионов $Cr^{\cdots}$. Были также получены темно-синий $K[Nb(NCS)_6]$ и оранжевый $K[Ta(NCS)_6]$. Известны и смешанные комплексы с участием роданидной группы, примером которых может служить золотисто-желтый $Mn(CO)_5SCN$. По роданидным комплексам металлов имеется обзорная статья **.

155) Действием на AgSCN брома (в сероуглеродном растворе) по реакции $2AgSCN + Br_2 = 2AgBr + (SCN)_2$ может быть получен свободный *родан* $(SCN)_2$, строение молекулы которого отвечает формуле NCS—SCN. Он представляет собой устойчивые только при низких температурах бесцветные кристаллы (т. пл. —2 °C). В воде родан хорошо растворим, но быстро разлагается ею по уравнению: $3(SCN)_2 + 4H_2O = 5HNCS + H_2SO_4 + HCN$. Подобно свободным галоидам, родан непосредственно соединяется с некоторыми металлами, образуя соли HNCS. Сродство к электрону радикала NCS оценивается в 50 *ккал/моль*. Окислительная функция выражена у родана слабее, чем у брома, но сильнее, чем у иода. При хранении он легко переходит в красный полимер $(SCN)_n$. Для родана известны продукты присоединения типов $(SCN)_2 \cdot 2HГ$ (где Г—Cl, Br) и $(SCN)_2 \cdot H_2Э$ (где Э—O, S).

156) Ближайшими аналогами родана (и цианистой серы) являются высшие цианс у л ь ф а н ы общей формулы $S_n(CN)_2$, известные для значений $n = 3$—8 и по строению аналогичные галогенсульфанам (VIII § 1 доп. 47). Общим методом их получения является взаимодействие S_nCl_2 (где $n = 1 \div 6$) с $Hg(SCN)_2$ (в сероуглероде). Высшие циансульфаны представляют собой малоустойчивые бесцветные (при $n = 3,4$) или желтые вещества, из которых твердые при обычных условиях только $S_3(CN)_2$ (т. пл. 93 °C с разл.) и $S_8(CN)_2$ (т. пл. 39 °C), а остальные жидкие. Для $S_3(CN)_2$ определены длины связей: d(SS) = 2,12, d(SC) = 1,69, d(CN) = 1,21 Å.

---

* Жданов Г. С., Звоикова З. В., Успехи химии, 1953, № 1, 3.

** Бабко А. К., Успехи химии, 1956, № 7, 872.

157) Получены и аналогичные рассмотренным выше селенистые соединения — $(SeCN)_2$, $Se(CN)_2$ (т. пл. 134 °С), $Se(SCN)_2$, $Se(SeCN)_2$, а также ряд солей и комплексных производных известной лишь в растворе, очень нестойкой HNCSe ($K = 5$). Из них KNCSe гигроскопичен и легкорастворим, а AgSeCN почти нерастворимо (ПР = $= 4 \cdot 10^{-16}$). При 158 °С калийселеноцианат претерпевает обратимый распад по схеме: $KNCSe \rightleftarrows KCN + Se$. Для иона $NCSe^-$ даются следующие значения ядерных расстояний и силовых констант: $d = 1{,}17$ (по другим данным, — 1.12) Å, $k = 15{,}1$ (NC) и $d = 1{,}83$ Å, $k = 3{,}9$ (CSe). Как и в случае роданидов, связи с ним могут осуществляться либо через азот (например, у Fe, Ni), либо через селен (например, у Pd, Pt). По селеноцианатам металлов имеется обзорная статья *.

158) Взаимодействием родана с хлором могут быть получены роданхлорид (NCSCl) и родантрихлорид ($NCSCl_3$). Первое из этих веществ представляет собой бесцветные кристаллы, второе — оранжевую жидкость (т. кип. 153 °С). Структура родантрихлорида отвечает, по-видимому, формуле ClSC(Cl)NCl. Оба хлорпроизводных родана медленно разлагаются при хранении, а также под действием воды.

159) Известен ряд роданидных производных фосфора. Из них $P(NCS)_3$, $PO(NCS)_3$, $PS(NCS)_3$, а также смешанные галороданиды $PГ_2NCS$ (где Г—F или Cl) и $POCl_2NCS$ представляют собой при обычных условиях жидкости, а $[NP(NCS)_2]_3$ и $[NP(NCS)_2]_4$ — легкоплавкие твердые вещества (т. пл. 41 и 90 °С). Последние два соединения, подобно фосфонитрилгалидам (IX § 5 доп. 83), выше 150 °С полимеризуются в каучукоподобную массу. Взаимодействием $AsCl_3$ с KNCS в жидкой SO_2 был получен устойчивый только при низких температурах роданид мышьяка — $As(NCS)_3$.

160) Одним из продуктов протекающего по уравнению $2Hg(SCN)_2 = 2HgS + CS_2 + C_3N_4$ термического разложения родановой ртути является нормальный *нитрид углерода* (C_3N_4). В индивидуальном состоянии его удобнее получать термическим разложением цианистой серы: $2S(CN)_2 = CS_2\uparrow + C_3N_4$. Нитрид углерода представляет собой чрезвычайно объемистую аморфную массу желтого цвета, сильно поглощающую влагу, но нерастворимую ни в воде, ни в каком-либо другом растворителе. При нагревании до температуры красного каления он разлагается на цианы и свободный азот.

161) По элементарному составу к роданистоводородной кислоте близок т. н. рубеановый водород ($C_2S_2N_2H_4$), образующийся по уравнению: $2HCN + 2H_2S = C_2S_2N_2H_4 + H_2$. Соединение это может, по-видимому, существовать в двух таутомерных формах: $H_2NC(S)C(S)NH_2$ и $HN{=}C(SH)C(SH){=}NH$.

Рубеановый водород представляет собой красно-оранжевое кристаллическое вещество, разлагающееся при 170 °С. В воде он растворим сравнительно мало (0,02 *моль/л*), причем постепенно разлагается ею с образованием щавелевой кислоты, NH_3 и H_2S. Обладая весьма слабо выраженными кислотными свойствами ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$), рубеановый водород дает с катионами ряда металлов труднорастворимые и характерно окрашенные соединения. В частности, он является очень чувствительным реактивом на медь.

162) Теплоты образования из элементов газообразных галидов $CГ_4$ очень сильно зависят от природы галоида (*ккал/моль*): 223 (F), 32 (Cl), —20 (Br), —73 (I). Как видно из этих данных, два последних соединения эндотермичны. Карботетрахлорид (т. пл. —23, т. кип. 77 °С) получают обычно действием хлора на CS_2. При нагревании до 60 °С в присутствии катализатора (например, FeS) реакция идет по уравнению: $CS_2 + 2Cl_2 = CCl_4 + 2S + 54$ *ккал*. Несмотря на химическую инертность четыреххлористого углерода, некоторые металлы (например, Al, Fe) заметно разъедаются им. В их присутствии CCl_4 уже при обычных температурах постепенно разлагается водой по схеме: $CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl$. Его собственная растворимость в воде очень мала (порядка $5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*). На негорючести и тяжести паров четыреххлористого углерода основано его применение в некоторых системах огнетушителей. Четыреххлористый углерод ядовит и предельно допустимым содержанием его паров в воздухе промышленных предприятий считается 0,02 *мг/л*. Ежегодная мировая выработка CCl_4 составляет около 200 тыс. *т* (без СССР).

---

* Голуб А. М., Скопенко В. В., Успехи химии, 1965, № 12, 2098.

163) Аналогичные четыреххлористому углероду производные других галондов обычно получают обменным разложением CCl_4 при нагревании соответственно с AgF, $AlBr_3$ или AlI_3. Четырехфтористый углерод может быть получен также непосредственным взаимодействием «аморфного» углерода с фтором, энергично протекающим уже при обычных условиях (тогда как кусковой графит устойчив по отношению к фтору почти до 400 °С). Молекулы галогенидов $CГ_4$ представляют собой правильные тетраэдры с расстояниями С—Г, равными: 1,32 (CF), 1,77 (CCl), 1,94 (CBr) и 2,15 А (Cl). Для силовых констант связей даются значения 6,3 или 9,1 (CF), 1,9 (CCl) и 1,5 (CBr).

Четырехфтористый углерод газообразен (т. пл. —184, т. кип. —128 °С), а CBr_4 (т. пл. 90, т. кип. 187 °С) и CI_4 (т. пл. 171 °С с разложением на $2I_2$ и C_2I_4) представляют собой твердые вещества. В противоположность остальным галогенидам $CГ_4$, которые бесцветны, CI_4 имеет темно-красную окраску. Он может быть возогнан в вакууме (ниже 100 °С), с жидким аммиаком образует нестойкий желтый аммиакат $CI_4 \cdot 2NH_3$, а в присутствии амида калия реагирует по схеме: $CI_4 + KNH_2 + NH_3 = KI + CHI_3 + N_2H_4$. По химическим свойствам все рассматриваемые галиды в общем похожи на CCl_4, а устойчивость их уменьшается по ряду F—Cl—Br—I. Выше —170 °С жидкий CF_4 в любых соотношениях смешивается с жидким озоном (и может быть использован для его разбавления). Интересен различный ход изменения летучести хлоро- и фторопроизводных метана (рис. X-21).

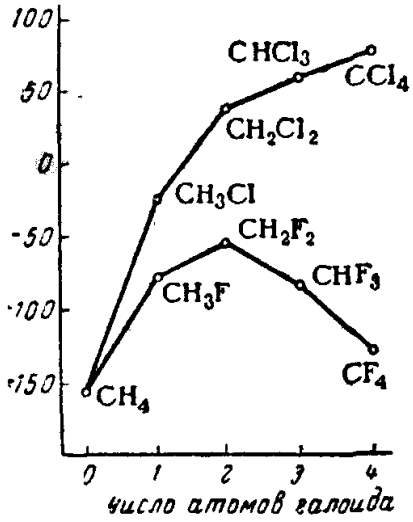


Рис. X-21. Температуры кипения фтор- и хлорметанов, °С.

164) Известны и многие смешанные галогениды углерода, в частности CHFClBr (т. пл. —115, т. кип. +36 °С). Смешанные фторохлориды метана и этана под общим техническим названием «фреон» применяются в качестве хорошего рабочего вещества холодильных машин. Примером может служить «фреон-12»— CF_2Cl_2 (т. пл. —155, т. кип. —30 °С). Интересно, что в нем хорошо растворим озон, но почти нерастворим кислород. По фреонам имеется специальная монография *.

165) Диссоциация CF_4 на фтор и имеющий пирамидальное строение трифторметильный радикал (CF_3) требует затраты 139 *ккал/моль*. Известно очень много производных этого радикала. Обычно их получают при помощи CF_3I (т. кип. —22 °С), распад которого на I и CF_3 протекает с очень небольшой энергией активации (2 *ккал/моль*). Некоторые из таких производных кратко затрагиваются ниже.

При взаимодействии CF_3I со спиртовым раствором щелочи реакция идет по уравнению $CF_3I + KOH = CHF_3 + KOI$, т. е. иод оказывается поляризованным положительно. Следовательно, трифторметильный радикал обладает довольно большим электросродством.

Фторирование CH_3OH или CO в присутствии AgF_2 (играющего роль катализатора) ведет к образованию F_3COF. Это весьма реакционноспособное соединение представляет собой бесцветный газ (т. кип. —95 °С), обладающий сильными окислительными свойствами. Известен и $CF_2(OF)_2$. Оба вещества могут рассматриваться в качестве производных фториоватистой кислоты (VII § 1 доп. 8). Вместе с тем известны кристаллические соли типа $MOCF_3$ (где M—Cs, Rb, K). Взаимодействием COF_2 с ClF был получен бледно-желтый CF_3OCl (т. пл. —164, т. кип. 47 °С), почти не разлагающийся даже при 100 °С. При нагревании до 225 °С смеси CF_3OF с COF_2 образуется перекисное производное CF_3OOCF_3 (т. кип. —37 °С). Сообщалось также о получении (взаимодействием COF_2 с OF_2) устойчивого пероксида $F_3COOOCF_3$. Соответствующий им окисел CF_3OCF_3 кипит при —61 °С, а сульфид CF_3SCF_3 — при —22 °С. Взаимодействием CS_2 с CoF_3 при 250 °С получен химически весьма инертный F_3CSF_5 (т. пл. —87,

* Томашовская В. Ф., Колотова Б. Е. Фреоны. М., «Химия», 1970. 182 с.

т. кип. —20 °С). Известен также CF_3SF_3. Интересно, что CF_3SSeCN гораздо устойчивее, чем изомерный CF_3SeSCN.

166) При фторировании AgCN (или смеси его с Ag_2O) образуется ряд фторопроизводных, содержащих в своем составе и углерод и азот. Наиболее интересен из них F_3CNO, представляющий собой синий газ (т. пл. —197, т. кип. —87 °С), устойчивый при обычных условиях и химически весьма инертный. Молекула этого вещества малополярна ($\mu = 0{,}31$). Его ближайший аналог CF_3NO_2 (т. кип. —31 °С) бесцветен и имеет следующие структурные параметры: $d(CF) = 1{,}33$, $d(CN) = 1{,}56$, $d(NO) = 1{,}21$ Å, $\angle FCF = 110°$, $\angle ONO = 132°$. Из других простых по составу азотных производных трифторметила следует упомянуть $N(CF_3)_3$ (т. кип. —70 °С), CF_3NF_2 (т. пл. —122, т. кип. —77 °С) и $CF_3N{=}NCF_3$ (т. пл. —133, т. кип. —32 °С). Первое из этих веществ [$d(NC) = 1{,}43$, $d(CF) = 1{,}33$ Å, $\angle CNC = 114°$], подобно NF_3 и в отличие от аммиака, не проявляет основных свойств. Последнее соединение, которое может быть получено взаимодействием ClCN с AgF_2 (при 80 °С), до 500 °С устойчиво по отношению к фтору. Интересен $(F_3C)_2NOH$, проявляющий слабые кислотные свойства ($K = 2 \cdot 10^{-9}$). Его окислением (посредством AgO) получен довольно устойчивый $(F_3C)_2NO$, имеющий характер свободного радикала.

167) Действие ртути на CF_3PI_2 уже при комнатной температуре ведет к отщеплению HgI_2 с образованием циклических производных фосфора — $(CF_3P)_4$ (т. пл. 66, т. кип. 145 °С) и $(CF_3P)_5$ (т. пл. —33, т. кип. 190 °С). Те же соединения (наряду с более высокими полимерами) могут быть получены термическим разложением $(CF_3)_2PH$ или $(CF_3)_2P{-}P(CF_3)_2$. При нагревании пентамера до 250 °С он большей частью переходит в устойчивый до 300 °С тетрамер [$d(PP) = 2{,}21$, $d(PC) = 1{,}87$, $d(CF) = 1{,}32$ Å]. Действием на последний кислорода может быть получен полимерный $(CF_3PO_2)_n$. Известен также аналогичный фосфонитрилгалидам полимер $[NP(CF_3)_2]_n$. Простейшим представителем рассматриваемых соединений является CF_3PH_2, для которого даются следующие параметры: $d(CP) = 1{,}90$, $d(PH) = 1{,}43$ Å, $\angle FCF = 108°$, $\angle HPH = 97°$, $\mu = 1{,}92$.

168) Наличие в молекуле трифторметильной группы резко повышает силу кислот. Так, CH_3COOH кислота слабая, а CF_3COOH — очень сильная. Очень сильные кислоты также $CF_3PO(OH)_2$, $CF_3P(OH)_2$, $(CF_3)_2PO(OH)$, $CF_3AsO(OH)_2$, $(CF_3)_2AsO(OH)$ и $CF_3SO_2(OH)$. Возможно, что трифторметилсульфоновая кислота является самой сильной из всех известных кислот. Ее серебряная соль, как и у $HClO_4$, растворима в бензоле.

169) Взаимодействием CCl_4 с $AgClO_4$ (в присутствии следов HCl) может быть получено соединение состава Cl_3CClO_4, представляющее собой бесцветную жидкость (т. пл. —55 °С). Это весьма взрывчатое и химически активное вещество способно перегоняться в вакууме, но уже выше 40 °С разлагается.

Гораздо более устойчив CCl_3NO_2 («хлорпикрин»), представляющий собой бесцветную жидкость (т. пл. —64, т. кип. 112 °С) с характерным резким запахом. Концентрация его пара в воздухе порядка 0,01 *мг/л* вызывает сильнейшее слезотечение. Для структурных параметров молекулы даются следующие значения: $d(CCl) = 1{,}73$, $d(CN) = 1{,}59$, $d(NO) = 1{,}19$ Å, $\angle ClCCl = 112°$, $\angle ONO = 132°$. Барьер свободного вращения по связи CN равен 3 *ккал/моль*.

170) В лабораторных условиях метан (т. пл. —184, т. кип. —161 °С) удобно получать нагреванием смеси уксуснокислого натрия с едким натром. Реакция протекает по уравнению: $CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4 + 15$ *ккал*. Для уменьшения разъедания стеклянной посуды едкий натр целесообразно заменять натронной известью. Содержащие CH_4 баллоны должны иметь красную окраску с белой надписью «Метан». Растворимость этого газа в воде составляет при обычных условиях 4 : 100 по объему. Охлаждением насыщенного раствора может быть получен кристаллогидрат $CH_4 \cdot 6H_2O$.

171) Связь C—H в метане характеризуется длиной $d(CH) = 1{,}094$ Å, средней энергией 99 *ккал/моль* (ср. III § 5 доп. 12) и силовой константой $k = 5{,}5$. Для $\mu(HC)$ предлагается значение 0,3*D*. Ионизационный потенциал молекулы CH_4 равен 13,0 *в*. Интересно, что она обладает большим сродством к протону (124 *ккал/моль*). Это

позволяет надеяться на возможность получения производящихся от достаточно сильных кислот солей метония (CH_5^+), известного пока лишь в газовой фазе.

172) Метан является основой атмосфер тяжелых планет (Юпитера, Сатурна). Следы его (0,00014 объемн.%) всегда содержатся в земной атмосфере. Интересно, что повышенное содержание метана в воздухе, по-видимому, привлекает комаров.

173) Большие количества метана (часто — свыше 90%) содержат многие скопившиеся в подземных пустотах *природные газы*. Такие газы являются очень хорошим топливом, 1 $м^3$ которого дает при сгорании 8—9 тыс. *ккал*. Вместе с тем они служат основным сырьем для промышленного получения водорода. Обычно применяемый при этом метод основывается на неполном окислении метана по уравнению: $2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2 + 17$ *ккал*. Получаемый газ подвергается затем вторичной обработке водяным паром (доп. 69).

На территории СССР известны многочисленные месторождения богатых метаном природных газов (Саратов, Ставрополь, Бухара и др.). Благодаря высокой калорийности и удобству транспортировки (по трубопроводам) такой газ с каждым годом занимает все более важное место в общем топливном балансе страны. В 1972 г. по СССР было получено 221 млрд. $м^3$ газа (против 3,4 млрд. в 1940 г. и 0,017 млрд. $м^3$ в 1913 г.).

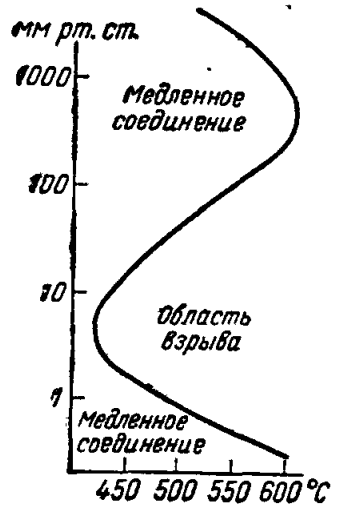


Рис. X-22. Влияние внешних условий на скорость реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

174) Горение смеси метана (и других горючих газов) с воздухом идет только в том случае, если процентный состав смеси не выходит из некоторых определенных границ. Так, пределы воспламеняемости (в процентах горючего газа по объему) составляют: 5—15 для CH_4, 12—74 для CO и 4—75 для H_2. Данные эти относятся к обычному давлению и являются ориентировочными, так как помимо давления пределы воспламеняемости зависят и от других условий.

При местном нагревании смеси, имеющей подходящий для воспламенения состав, горение почти мгновенно распространяется по всему ее объему и происходит взрыв. В качестве горючего материала подобных взрывчатых смесей с воздухом способны фигурировать не только газы или пары, но и пыль различных горючих веществ (угля, муки, сахара и т. п.). Этим могут быть обусловлены происходящие иногда взрывы на элеваторах, сахарных заводах и т. д.

175) Зависимость скорости сгорания газовой смеси от внешних условий обычно имеет довольно сложный вид. В качестве примера на рис. X-22 приведена кривая такой зависимости для системы $2H_2 + O_2$. Общий характер подобных кривых обусловлен цепной природой взрывных процессов вообще и рассматриваемой реакции в частности (ср. VII § 2 доп. 19). По данному вопросу имеется обзорная статья *.

176) Чтобы поджечь газовую смесь, необходимо хотя бы в одном месте нагреть ее до некоторой минимальной температуры, которая носит название температуры воспламенения. Последняя зависит не только от природы реагирующих газов, процентного состава смеси и давления, но и от способа зажигания и некоторых других условий. Поэтому она не является постоянной величиной, а колеблется в некоторых пределах. Так, смесь метана с воздухом воспламеняется под обычным давлением при 650—750, окиси углерода — при 610—660, водорода — при 510—590 °C.

177) Само существование определенных температур воспламенения тесно связано с энергиями активации соответствующих реакций (IV § 2 доп. 10). Вообще говоря, способные к химическому взаимодействию составные части газовой смеси реагируют друг с другом и при более низких температурах, чем то отвечает появлению пламени, т. е. быстро протекающей реакции, сопровождающейся выделением тепла и света. Однако взаимодействие при подобных условиях происходит только между отдельными

* Семенов Н. Н., Успехи химии, 1967, № 1, 3.

достаточно активными молекулами и дает поэтому лишь сравнительно небольшое количество тепла, которое быстро рассеивается вследствие теплопроводности, лучеиспускания и т. д.

По мере повышения температуры места нагрева число активных молекул около него растет и выделение тепла в результате их взаимодействия соответственно увеличивается. При определенных температурных условиях (соответствующих температуре воспламенения) вблизи места нагрева создается такое положение, когда за единицу времени тепла больше выделяется, чем рассеивается. Это приводит к нагреву до температуры воспламенения соседних участков системы, от которых подобным же образом массовая активация молекул распространяется на дальнейшие и т. д. Результатом является резкое увеличение скорости процесса во всем реакционном пространстве, внешне выражающееся появлением пламени.

178) Характер горения в той или иной системе определяется ее внутренней структурой. Если составные части системы хорошо перемешаны друг с другом, пламя быстро распространяется на весь ее объем и происходит взрыв. Напротив, если реагирующие газы смешиваются лишь в самый момент реакции (как в обычных горелках), горение протекает только в местах их соприкосновения и получается спокойное пламя.

Так как горение жидкостей и твердых тел может происходить лишь на поверхностях их соприкосновения с воздухом, оно обычно протекает спокойно. Кроме температуры воспламенения (определяемой началом горения всей поверхности), горючесть жидкостей часто характеризуют температурой вспышки. Под последней понимается та минимальная температура жидкости, при которой поднесение пламени вызывает вспышку ее паров (но сама она не загорается). Например, по стандарту температура вспышки продажных сортов керосина не должна быть ниже 28 °С. Воспламенение керосина происходит около 300 °С.

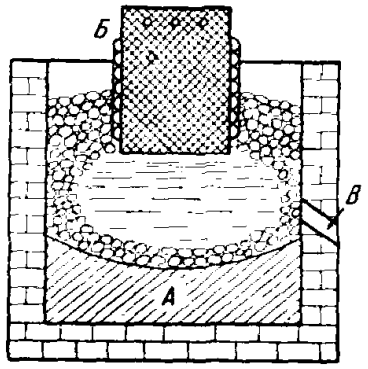


Рис. X-23. Схема электрической печи для получения CaC_2.

179) Электродами с схематически показанной на рис. X-23 печи для получения CaC_2 служат заполняющий ее дно толстый слой графита (*А*) и опускающийся сверху массивный угольный блок (*Б*). Около стенок работающей печи сохраняется корка из исходной смеси, пробиваемая при выпуске расплавленного карбида у отверстия *В*. Получение каждой тонны CaC_2 требует затраты 3 тыс. *квт·ч*. Его ежегодная мировая выработка составляет около 5 млн. *т*.

180) *Карбиды* представляют собой твердые, в чистом состоянии хорошо кристаллизующиеся вещества. Они нелетучи и нерастворимы ни в одном из известных растворителей. В связи с этим истинные молекулярные веса карбидов неизвестны, и для них приходится довольствоваться простейшими формулами. Последние в одних случаях соответствуют обычным валентностям углерода и соединившегося с ним металла, в других — уже сами по себе указывают на сложность молекулярной структуры карбида. В этом отношении, а также и по ряду свойств (устойчивости большинства при нагревании и т. д.) карбиды очень похожи на нитриды. По карбидам имеется монография *.

181) По отношению к воде и разбавленным кислотам карбиды распадаются на две большие группы: разлагаемые этими веществами и не разлагаемые ими. Карбиды первой группы в зависимости от химической природы летучих продуктов их разложения можно в свою очередь подразделить на образующие: а) ацетилен, б) метан и в) смесь различных продуктов.

Карбиды первого типа следует рассматривать как продукты замещения водородов ацетилена. Их образуют главным образом наиболее активные металлы. Общая формула карбидов этой подгруппы имеет вид M_2C_2 для одновалентного металла, MC_2 —

* Косолапова Т. Я. Карбиды. М., «Металлургия», 1968. 299 с.

для двухвалентного и M_2C_6 — трехвалентного. Ядерное расстояние d(CC) в карбиде кальция (рис. X-5) равно 1,20 Å.

Подобным же образом карбиды второго типа следует рассматривать как продукты замещения на металл водородов метана. Известны они только для бериллия и алюминия, причем в обоих случаях простейшие формулы (Be_2C и Al_4C_3) отвечают обычным валентностям элементов. При действии горячей воды или разбавленных кислот оба карбида разлагаются с выделением чистого метана, например, по схеме: $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$.

Примером карбидов третьего типа, дающих при разложении смесь различных продуктов, может служить Mn_3C, который реагирует с водой преимущественно по уравнению: $Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$. Одновременно образуются также другие газообразные углеводороды.

182) Неразлагаемые разбавленными кислотами карбиды обычно очень устойчивы также по отношению к другим химическим воздействиям и нагреванию. Все они могут быть, однако, разрушены сплавлением со щелочами при доступе воздуха (например, по реакции: $2WC + 8NaOH + 5O_2 = 2Na_2WO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O$). Некоторые карбиды этой группы хорошо проводят электрический ток. Из производных уже рассматривавшихся металлов сюда относятся: $Mn_{23}C_6$, Mn_3C, Mn_7C_3, TcC, Cr_3C_2, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$, MoC, Mo_2C, WC, W_2C, VC, NbC, Nb_2C, TaC, Ta_2C. Многие соединения этого типа принадлежат к наиболее тугоплавким из всех известных веществ. Примерами могут служить WC (т. пл. 2600 °C с разл.), W_2C (2700), VC (2800), NbC (3500) и TaC (3900 °C). Сплавы на основе карбидов хрома весьма стойки к коррозии и износу. Сцементированный никелем карбид тантала под названием «рамет» находит применение в качестве сверхтвердого сплава, а карбиды Nb и Ta — в ракетной технике.

183) Как и в случае синильной кислоты, для ацетилена (т. возг. —84, т. пл. —81 °C под давл.) возможна таутомерия с образованием двух форм: H—C≡C—H (ацетилен) и $H_2C{=}C$ (изоацетилен). При обычных условиях равновесие практически нацело смещено в сторону нормальной формы, а при нагревании несколько смещается, по-видимому, в сторону изоформы. Критическая температура ацетилена равна +35 °C.

184) Связи C—H в молекуле ацетилена характеризуются длиной d(CH) = 1,06 Å и силовой константой $k = 6{,}0$, а связь C≡C — длиной d(CC) = 1,21 Å, энергией 194 *ккал/моль* и силовой константой $k = 15{,}7$. Для μ(HC) в ацетилене предлагается значение 0,6 *D*. Ионизационный потенциал молекулы ацетилена равен 11,4 *в*.

185) Образование ацетилена из элементов идет лишь выше 2000 °C и сопровождается поглощением тепла (54 *ккал/моль*). Будучи сильно эндотермичным соединением, ацетилен способен разлагаться со взрывом. В газообразном состоянии такой распад при обычных условиях не происходит, но под повышенным давлением, и особенно в жидком или твердом состоянии, может произойти от самых ничтожных воздействий (сотрясения и т. п.). Растворимость ацетилена в воде (1 : 1 по объему при обычных условиях) значительно меньше, чем в различных органических растворителях. Охлаждением насыщенного водного раствора может быть получен кристаллогидрат $C_2H_2 \cdot 6H_2O$.

186) Водороды ацетилена имеют очень слабо выраженный кислотный характер ($K_1 = 10^{-14}$). Для него известны соли некоторых металлов (ацетилиды), как правило, взрывчатые. Сравнительно устойчивые бесцветные соли натрия — средняя (Na_2C_2) и кислая ($NaHC_2$) — могут быть получены действием ацетилена на раствор $NaNH_2$ в жидком аммиаке. Известны и некоторые комплексные соединения, содержащие ионы $[C{\equiv}CH]^-$ во внутренней сфере. Примерами могут служить розовый $K_2[Mn(C_2H)_4]$ и оранжевый $K_3[Cr(C_2H)_6]$. Оба они очень неустойчивы. Интересно, что в ближайшем гомологе ацетилена — метилацетилене ($CH_3C{\equiv}CH$) — удалось, по-видимому, заместить на литий все четыре атома водорода.

187) В молекуле диацетилена — $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$ — центральная связь C—C имеет длину 1,38 Å при неизменности по сравнению с ацетиленом длины связей C≡C. Положение здесь совершенно такое же, как в случае циана (доп. 120). Диацетилен

представляет собой бесцветный газ (т. пл. —35, т. кип. +10 °С), легко полимеризующийся. Известен и триацетилен — $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$.

188) Дальнейшей полимеризацией ацетилена может быть получен полиацетилен (полинн), молекулы которого слагаются из цепей типа $H(-C{\equiv}C{-}C{\equiv}C-)_nH$. Валентные образования такого рода — с правильно чередующимися кратными и простыми связями между атомами — носят название систем с *сопряженными* связями. Входящие в них π-электроны всегда более или менее делокализованы, т. е. в большей или меньшей степени способны переходить на соседние простые связи.

Так как образующие в своей совокупности твердый полиацетилен углеводородные цепи соприкасаются, возможен не только переход π-электронов вдоль них, но и обмен этими электронами между цепями. Такой обмен связан с преодолением энергетического барьера, величина которого сравнительно (с обычной для органических полимеров) невелика. Этим обусловлены полупроводниковые свойства полиацетилена, который может считаться простейшим представителем органических полупроводников. Ширина его запрещенной зоны равна 0,4 *эв*.

189) Для автогенной сварки и резки металлов пользуются специальной горелкой, содержащей три вставленные друг в друга трубки. Ацетилен входит по средней трубке, кислород — по обеим крайним, благодаря чему достигается лучшее перемешивание газов. Кислород поступает из содержащих его баллонов, а ацетилен или получают на месте работы, или выделяют из раствора его в ацетоне. Под давлением 12 *ат* 1 объем ацетона растворяет 300 объемов C_2H_2, под обычным давлением — только 25. Поэтому при открывании крана у баллона с таким раствором из него выделяется ток C_2H_2. Содержащие его баллоны имеют белую окраску с красной надписью «Ацетилен».

190) Образующиеся при неполном сгорании C_2H_2 твердые частички углерода, сильно накаливаясь, обусловливают яркое свечение пламени, что делает возможным использование ацетилена для освещения. Применением специальных горелок с усиленным притоком воздуха удается добиться одновременно сочетания яркого свечения и отсутствия копоти: сильно накаливающиеся во внутренней зоне пламени частички углерода затем сполна сгорают во внешней зоне. Газы, не образующие при сгорании твердых частиц (например, H_2), в противоположность ацетилену дают почти несветящее пламя. Так как в пламени обычно применяемых горючих веществ (соединений С с Н и отчасти О) твердые частички могут образоваться за счет неполного сгорания только углерода, пламя газов и паров жидкостей бывает при одних и тех же условиях тем более коптящим, чем больше относительное содержание в молекулах горящего вещества углерода и меньше кислорода и водорода. Например, спирт (C_2H_5OH) горит некоптящим пламенем, а скипидар ($C_{10}H_{16}$) — сильно коптящим. Яркость пламени зависит и от степени накаливания этих твердых частиц, т. е. от развивающейся при горении температуры.

§ 2. Органические соединения. По богатству и многообразию своих производных углерод оставляет далеко позади все остальные элементы, вместе взятые: в то время как химических соединений, не содержащих С в своем составе, получено менее трехсот тысяч, число изученных углеродистых соединений приближается к трем миллионам. Это обстоятельство заставляет выделить детальное изучение химии углерода в самостоятельную область, называемую обычно *органической* химией. [1]

Исключительное многообразие соединений углерода обусловлено некоторыми особенностями самих углеродных атомов. Важнейшей из них является способность к образованию прочных связей друг с другом. Благодаря этому молекулы, содержащие в своем составе цепи углеродных атомов, при обычных условиях устойчивы, тогда как молекулы с цепеобразным накоплением атомов других элементов более или менее непрочны. После углерода наиболее длинные цепи из одинаковых атомов известны для серы. Однако содержащие

их соединения малоустойчивы, так как энергия связи S—S сравнительно невелика. Напротив, энергия связи С—С достаточна для обеспечения устойчивости цепей углеродных атомов практически любой длины. Например, было получено вполне устойчивое соединение (гектан), имеющее в своем составе цепь из 100 углеродных атомов.

Изучение содержащих углеродные цепи молекул при помощи рентгеновских лучей показало, что атомы углерода в подобных цепях располагаются не на одной прямой, а по зигзагу (рис. X-24). Существование последнего обусловлено тем, что четыре валентности углеродного атома определенным образом направлены по отношению друг к другу: их взаимное расположение отвечает линиям, идущим из центра тетраэдра к его вершинам.[2-7]

Цепи углеродных атомов в молекулах органнческих веществ могут быть не только открытыми, но и замкнутыми. Производные первого типа называются соединениями с открытой цепью, второго — циклическими.

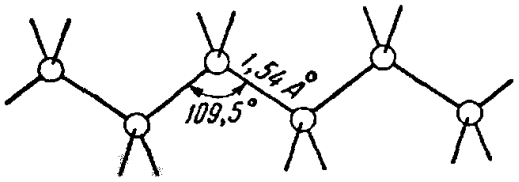


Рис. X-24. Схема строения углеродной цепи.

Вследствие возможности образования устойчивых цепей соединения углерода одного и того же типа насчитываются не единицами (как у других элементов), а десятками и сотнями. Например, для кислорода известны только два устойчнвых водородных соединения (H_2O и H_2O_2), тогда как в случае углерода, кроме метана (CH_4), могут быть получены этан (C_2H_6), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) и т. д.

Как видно из формул приведенных углеводородов, все они образуют ряд, в котором каждый последующий член может быть произведен от предыдущего усложнением его состава на одну группу CH_2. Подобные ряды соединений называют *гомологическими* и различают их друг от друга по первому члену. Так, приведенные выше углеводороды принадлежат к гомологическому ряду метана или, иначе, являются *гомологами* метана. Каждый гомологический ряд может быть выражен одной общей формулой. В рассматриваемом случае формула эта имеет вид C_nH_{2n+2}. Зная ее, легко найти химический состав любого члена данного ряда. Например, гомолог метана с 7 атомами углерода будет иметь состав C_7H_{16}.

Гомологический ряд метана

Название	Формула	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Плотность в жидком состоянии, г/см³	Название	Формула	Точка плавления, °С
Метан	CH_4	—184	—161	0,42	Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	36
Этаи	C_2H_6	—172	—88	0,45			
Пропан	C_3H_8	—188	—42	0,54	Триаконтаи	$C_{30}H_{62}$	66
Бутан	C_4H_{10}	—138	0	0,60			
Пентан	C_5H_{12}	—130	36	0,63	Тетракоитаи	$C_{40}H_{82}$	81
Гексан	C_6H_{14}	—95	69	0,66			
Гептан	C_7H_{16}	—91	98	0,68	Пентаконтан	$C_{50}H_{102}$	92
Октан	C_8H_{18}	—57	126	0,70			
Нонан	C_9H_{20}	—54	151	0,72	Гексаконтан	$C_{60}H_{122}$	99
Декан	$C_{10}H_{22}$	—30	174	0,73			
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	+10	270	0,77	Гектан	$C_{100}H_{202}$	115

Гомологические ряды представляют наглядный пример перехода количества в качество. Действительно, «прибавляя каждый раз группу CH_2, мы получаем тело, качественно отличное от предыдущего» (Энгельс).

Данные приведенной таблицы показывают, что первые четыре члена гомологического ряда метана при обычных условиях представляют собой газы, следующие — жидкости и затем твердые тела. Физические константы гомологов на протяжении ряда изменяются довольно закономерно. По отношению к температурам плавления и кипения та же закономерность (т. е. возрастание обеих констант с увеличением молекулярного веса), как правило, сохраняется и для других гомологических рядов, а по отношению к плотностям она иногда имеет обратный характер (т. е. с увеличением молекулярного веса плотности уменьшаются).

Все члены одного и того же гомологического ряда похожи друг на друга. В частности, для гомологов метана характерны те же реакции, что и для самого CH_4, причем различие проявляется лишь в большей или меньшей легкости их протекания. Такое единство химических свойств (включающее, конечно, в себя и элементы различия), наряду с более или менее закономерным изменением в гомологических рядах физических констант, чрезвычайно облегчает изучение органической химии, так как позволяет, зная свойства одного из членов ряда, иметь достаточно отчетливое представление о свойствах остальных.

Кроме существования устойчивых цепей, углерод характеризуется тем, что валентные связи его с водородом и различными металлоидами сравнительно близки друг к другу по прочности. Последнее видно из обычно приводимых данных для средних энергий связей. Одновременно приводятся и их средние длины:

Связь	C—C	C—H	C—O	C—S	C—N	C—F	C—Cl	C—Br	C—I
Длина связи, Å	1,54	1,10	1,43	1,82	1,47	1,38	1,77	1,94	2,13
Энергия связи, *ккал/моль* . . .	83	99	86	65	73	116	81	68	51

Как правило, все рассматриваемые связи неионогенны.[8-9]

Из этого вытекает важное следствие, касающееся характера протекания органических реакций. Вследствие неионогенности валентных связей подавляющее большинство углеродистых соединений практически не подвергается электролитической диссоциации. Но реакции обмена между электролитами осуществляются почти мгновенно только потому, что они сводятся к сочетанию в тех или иных комбинациях уже имеющихся ионов. Напротив, химическое взаимодействие между нейтральными молекулами связано с частичным их расщеплением, вследствие чего и происходит несравненно медленнее. С другой стороны, отсутствие резких различий между энергиями образования отдельных связей также способствует медленности и неполноте протекания процессов. В результате необходимое для завершения той или иной реакции между органическими соединениями время измеряется, как правило, не секундами или минутами, а часами, причем реакция часто протекает с заметной скоростью лишь при повышенных температурах и обычно не доходит до конца.[11, 12]

Отсутствие ионных связей является важнейшим фактором, обусловливающим малую полярность большинства органических молекул в целом. Внешне это проявляется в сравнительно низких температурах плавления и кипения образованных ими веществ. Тогда как, например, NaCl плавится при 800 и кипит при 1465 °C, почти все органические соединения плавятся и кипят ниже 300 °C, а при нагревании до более высоких температур разлагаются.[13-15]

Простейшими органическими соединениями являются *углеводороды*. Кроме простых связей С—Н и С—С, в их молекулах могут содержаться двойная связь C=C и тройная связь C≡C. Средние энергии этих связей обычно принимаются равными соответственно 146 и 200 *ккал/моль*.

Химические свойства углеводородов, не имеющих кратных (двойной или тройной) связей, в общем приблизительно повторяют свойства метана. Введение в молекулу кратной связи обычно сообщает ей склонность к реакциям присоединения. Это отмечают, говоря о ненасыщенном (непредельном) характере вещества, содержащего в своем составе кратные связи. Например, простейшие непредельные углеводороды — этилен ($H_2C=CH_2$) и ацетилен (H—C≡C—H) — легко присоединяют галоиды. Реакция присоединения связана с переходом кратных связей между атомами углерода в простые. Сравнительная легкость такого перехода и обусловливает ненасыщенный характер соединений.[16-34]

Путем замещения водорода связи С—Н галоидом (или путем непосредственного присоединения галоида к ненасыщенным углеводородам) образуются органические *галоидопроизводные*. Так, при замещении на хлор водорода в метане образуется хлористый метил (CH_3Cl), при замещении водорода в этане — хлористый этил (C_2H_5Cl) и т. д. Как видно уже из приведенных примеров, названия галоидозамещенных производятся от названий тех углеводородных радикалов или *алкилов*, которые они содержат (в данном случае этими радикалами будут метил — CH_3 и этил — C_2H_5). Обозначая в общем виде углеводородный радикал через R, можно следующим образом представить уравнение реакции между предельным углеводородом и галоидом:

$$RH + Г_2 = HГ + RГ$$

Подобно остальным простейшим производным предельных углеводородов, галоидные алкилы (RГ) представляют собой в большинстве случаев бесцветные жидкости. В воде они почти нерастворимы. Прочность связи углерода с галоидом уменьшается по ряду F—Cl—Br—I, а химическая активность галоидных алкилов по тому же ряду возрастает. Наиболее характерны для них реакции обмена галоида на различные радикалы (NH_2, OH и др.), в связи с чем галоидными алкилами широко пользуются при синтезах.[35-45]

При взаимодействии галоидных алкилов с аммиаком (в спиртовом растворе) по схеме

$$RГ + NH_3 = HГ + RNH_2$$

образуются *амины* (RNH_2), являющиеся органическими производными аммиака. Низшие члены гомологического ряда аминов хорошо растворимы в воде, но по мере увеличения R растворимость уменьшается. Такое уменьшение растворимости в воде при переходе по гомологическому ряду характерно не только для аминов, но и для других типов органических соединений.

Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию в результате комплексообразования по схеме

$$RNH_2 + HOH \rightleftharpoons [RNH_3]^{\cdot} + OH'$$

С кислотами амины (подобно самому NH_3) непосредственно соединяются, образуя соли, например:

$$RNH_2 + HCl = [RNH_3]Cl$$

Таким образом, введение в органическое соединение амино-группы ($-NH_2$) сообщает ему характер основания.[46-53]

При действии на галоидные алкилы воды постепенно (легче всего для иодистых алкилов) идет их гидролиз:

$$R\Gamma + HOH \rightleftharpoons ROH + H\Gamma$$

Прибавление щелочи сильно ускоряет эту реакцию и смещает ее равновесие вправо. В результате образуются *спирты* (ROH), которые можно рассматривать как продукты замещения на алкильные радикалы одного из водородов воды.

Введение гидроксильной группы сообщает органической молекуле характер амфотерного соединения. Однако диссоциация спиртов (иначе, алкоголей) еще меньше, чем у воды, и поэтому сами спирты и их водные растворы электрический ток не проводят. Амфотерный характер спиртов доказывается, с одной стороны, обратимостью приведенной выше реакции их образования (где спирт выступает в качестве основания), с другой — протекающим по схеме

$$2ROH + 2Na = 2RONa + H_2$$

взаимодействием их с металлическим натрием (где спирт выступает в качестве кислоты).[54-62]

Если спирты можно рассматривать как продукты замещения на алкильный радикал одного из водородов воды, то продуктами подобного же замещения обоих водородов являются *простые эфиры* (ROR). Взаимодействие их с водой ведет к равновесию

$$ROR + HOH \rightleftharpoons 2ROH$$

которое, однако, с заметной скоростью устанавливается лишь при повышенных температурах. Пользуясь связывающими воду веществами (P_2O_5 и т. п.), можно при этих условиях добиться практически полного смещения равновесия влево и таким образом получить простой эфир, исходя из спирта.

Простые эфиры представляют собой довольно инертные вещества. Например, металлический натрий на них при обычной температуре не действует. Летучесть эфиров больше (т. е. их точки кипения ниже), чем у тех спиртов, из которых они получены, а растворимость в воде значительно меньше.[63-71]

Наличие в молекуле спирта гидроксильной группы (—OH) обусловливает заметное уменьшение прочности соседних связей C—H. Ввиду этого спирты окисляются гораздо легче соответствующих углеводородов. Окисление их идет, например, по схеме

$$CH_3CH_2OH + O \text{ (из окислителя)} = H_2O + CH_3CHO$$

Соединения, характеризующиеся наличием в молекуле радикала—CHO, называются *альдегидами* (общая формула RCHO).

Имеющаяся в альдегидах двойная связь C=O довольно легко переходит в простую (C—O) с освобождением по одной валентности у углерода и кислорода. В связи с этим для альдегидов характерны реакции присоединения. Вместе с тем кислород карбонильной группы (=CO) сильно активирует соседнюю связь C—H, причем водород последней легко заменяется на группу OH. Так как подобная замена связана с введением в молекулу атома кислорода, она сводится к окислению альдегида. Ввиду этого альдегиды являются восстановителями и притом довольно сильными: многие из них постепенно окисляются уже кислородом воздуха.[72-75]

Близко родственны альдегидам соединения класса *кетонов* общей формулы R_2CO. Благодаря наличию карбонильной группы кетоны, подобно альдегидам, обладают склонностью к реакциям присоединения, тогда как восстановительные свойства для них нехарактерны.[76-80]

Получающиеся при окислении альдегидов продукты содержат карбоксильную группу (—COOH) и называются органическими *кислотами* (общая формула RCOOH). Например, окисление уксусного альдегида ведет к образованию уксусной кислоты:

$$CH_3CHO + O \text{ (из окислителя)} = CH_3COOH$$

Нахождение около одного и того же атома углерода связей C=O и C—OH сильно сказывается на их характере. Первая под влиянием группы OH упрочняется, вследствие чего реакции присоединения для кислот (в противоположность альдегидам и кетонам) становятся нехарактерными. С другой стороны, под влиянием связи C=O водород гидроксильной группы приобретает кислотный характер. Хотя органические кислоты диссоциированы несравненно сильнее спиртов и воды, однако по сравнению с типичными «минеральными» кислотами (HCl, HNO_3, H_2SO_4 и т. п.) диссоциация их подавляющего большинства все же невелика. Поэтому можно сказать, что органические соединения типа RCOOH являются, как правило, кислотами слабыми.[81-90]

При взаимодействии кислот со спиртами медленно протекает обратимая реакция этерификации, формально аналогичная нейтрализации:

$$RCOOH + HOR \rightleftharpoons H_2O + RCOOR$$

Получающиеся *сложные эфиры* (общая формула RCOOR) являются, следовательно, веществами, по способу образования аналогичными солям. Однако они очень сильно отличаются от солей по свойствам и представляют собой бесцветные, летучие жидкости, малорастворимые в воде. Основной причиной такого расхождения свойств солей и сложных эфиров является резкое различие ионогенности связей O—M (где M — металл), с одной стороны, и O—R — с другой.

К классу сложных эфиров относятся широко применяемые в технике органические растворители, пахучие вещества и др., а также *жиры*, входящие в состав почти всех живых организмов и служащие одним из основных продуктов питания человека.[91-96]

Ввиду обратимости реакции получения сложного эфира последний при взаимодействии с водой подвергается частичному гидролизу с образованием кислоты и спирта. Под действием только воды гидролиз сложных эфиров (называемый обычно их омылением) протекает чрезвычайно медленно, но в присутствии кислот и особенно щелочей он значительно ускоряется. Кипячение с раствором NaOH ведет к быстрому омылению сложного эфира по схеме

$$RCOOR + NaOH = ROH + RCOONa$$

В частности, так получают из природных жировых веществ *мыло*, представляющее собой смесь натриевых (реже калиевых) солей органических кислот, входивших в состав жира.[97-99]

Наряду с жирами в состав животных и растительных организмов входят вещества, относящиеся к классам *углеводов* и *белков*. В противоположность рассматривавшимся выше производным, содержавшим в молекуле, помимо углеводородного радикала, характерную группу (OH, CHO и т. д.) какого-либо одного типа, углеводы и белки являются соединениями со смешанной функцией.

Молекулы углеводов наряду с несколькими группами OH содержат обычно группу CHO. В связи с этим для углеводов одновременно характерны свойства и спиртов, и альдегидов. Само название этого класса веществ, к числу которых относятся, в частности, такие важные продукты питания, как обыкновенный сахар ($C_{12}H_{22}O_{11}$) и крахмал $[(C_6H_{10}O_5)_x]$, связано с тем, что их водород и кислород находятся обычно в таком же соотношении, как в воде (т. е. атомов водорода вдвое больше, чем кислорода). Поэтому состав громадного большинства углеводов может быть выражен в виде $nC + mH_2O$ (т.е. как бы в виде соединения угля с водой).

Организмы животных содержат сравнительно немного углеводов. Напротив, в растениях они образуют основную массу тканей. Последние состоят главным образом из клетчатки, имеющей тот же состав, что и крахмал, но еще больший молекулярный вес.

Крахмал (в виде муки, круп, картофеля и т. п.) является одним из основных продуктов питания человека, а клетчатка дает ему исходные материалы для одежды (хлопок и т. д.), топлива (древесина) и удовлетворения культурных запросов (бумага), не считая ряда других продуктов, получающихся при переработке различных растительных волокон и древесины.

Наиболее важными для жизни органическими соединениями являются *белковые* вещества. «Повсюду, где мы встречаем жизнь, мы находим, что она связана с каким-либо белковым телом» (Энгельс). В состав белков, кроме углерода (50—55%), водорода (6,5—7,5), кислорода (19—24) и азота (15—19), входит обычно сера (до 2,5%), а иногда и некоторые другие элементы (P, Fe, Cu и т. д.). Структурные формулы природных белковых веществ известны только для отдельных их представителей. Изучение продуктов их распада показало, что основную роль при образовании белковых молекул играют органические соединения, содержащие в своем составе группы NH_2 и COOH, так называемые *аминокислоты*. Соединения эти, характеризующиеся одновременным наличием у них функций основной (из-за группы NH_2) и кислотной (из-за группы COOH), способны присоединяться друг к другу, образуя сложные частицы, приближающиеся по свойствам к молекулам простейших белков. Таким образом, искусственный синтез важнейших натуральных белков еще не осуществлен, но на пути к нему уже сделаны некоторые важные шаги. [100–103]

Как видно на примерах углеводов и белков, частица органического соединения может содержать одновременно не только одну, но две и более характерные группы, причем каждая из них сообщает всей молекуле свои свойства (обычно несколько видоизмененные вследствие соседства других групп). Уже это обстоятельство обусловливает чрезвычайное многообразие органических веществ.

Еще в большей степени это многообразие связано с возможностью различного расположения атомов в органической молекуле. Не говоря уже о веществах более или менее сложного состава, даже для одного из простейших углеводородов — бутана (C_4H_{10}) возможны две различные структуры

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ и $HC(CH_3)_3$

нормальный бутан изобутан

причем действительно известны два углеводорода, отвечающие формуле C_4H_{10}, но различающиеся по свойствам. Например, нормальный бутан кипит при 0 °C, а изобутан при —10 °C. Подобные соединения,

характеризующиеся одинаковым составом и молекулярным весом, но различным расположением атомов в молекуле, называются изомерными, а само явление существования изомерных соединений (изомеров) — *изомерией*.[104-107]

Число возможных изомеров для вещества заданного состава устанавливается на основании созданной А. М. Бутлеровым (1861 г.) *теории химического строения*, согласно которой «химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением». Отсюда следует, что каждому химическому соединению должна отвечать определенная структурная формула.[108]

Одним из важнейших положений теории химического строения является учение о взаимном влиянии атомов. Сущность этого учения заключается в том, что свойства каждого входящего в состав химического соединения атома зависят не только от его собственной природы, но и от природы других атомов, образующих рассматриваемое соединение. При этом влияние оказывают не только атомы, непосредственно связанные с даниым, но и с ним непосредственно не связанные. Так, в CH_3COOH кислотный характер имеет лишь водород, связанный с кислородом. Хорошим примером четко выраженного влияния непосредственно не связаниых атомов может служить изменение констант диссоциации по ряду кислот: $CH_3COOH\,(2\cdot10^{-5})$ — $-CH_2ClCOOH\ (1\cdot10^{-3})$ — $CHCl_2COOH\ (6\cdot10^{-2})$ — $CCl_3COOH\ (2\cdot10^{-1})$. Как видно из приведенных данных, замещение водфрода на хлор в метильном радикале уксусной кислоты сопровождается быстрым ростом кислотности карбоксильного водорода.

Теория химического строения является основной теоретической базой органической химии. Оиа утверждает, в частности, что для вещества того или иного заданного состава может существовать столько изомеров, сколько различных структурных формул для него можно теоретическн построить. Выводы теории строения вполне подтверждаются опытом: во всех случаях, когда их подвергали проверке, действительно удавалось получать все предсказанные изомеры. Число последних быстро возрастает с увеличением числа атомов в молекуле. Например, для углеводорода состава C_7H_{16} возможны 9, для $C_{10}H_{22}$ — 75, для $C_{12}H_{26}$—355, для $C_{20}H_{42}$ — более 366 тысяч, а для $C_{40}H_{82}$ — более 62 триллионов изомеров.[109]

Из изложенного очевидна колоссальная важность для органической химии структурных формул. Действительно, только они отображают вполне определенные вещества, между тем как простая формула дает представление лишь о более или менее многочисленной группе веществ, сходных по составу, но отлнчающихся друг от друга по свойствам. Вместе с тем, указывая расположение в молекуле отдельных связей между атомами, структурная формула позволяет делать важные выводы о свойствах рассматриваемого соединения. Она представляет, следовательно, как бы стенографическую запись его химической характеристики, хорошо понятную опытному химику.[110]

Необыкновенное многообразие органических соединений позволяет находить средн них вещества с различными, чрезвычайно далеко отстоящими друг от друга свойствами. С другой стороны, оно же позволяет осуществлять тонкие переходы и вариации свойств. Благодаря обеим этим возможностям органические соединения находят самые разнообразиые применения буквально на каждом шагу жизни современного человека, причем постоянно завоевывают новые области использования.[111-113]

Дополнения

1) В настоящее время было бы правильнее рассматривать органическую химию как химию углеводородов и их производных. Название «органическая» химия сохранилось от тех времен (более 150 лет тому назад), когда считали, что природа может быть разбита на два резко обособленных друг от друга «царства» — минеральное и органическое (животный и растительный мир). В соответствии с общим духом господствовавшего в то время метафизического идеализма грань между обоими «царствами» признавалась абсолютной и непереходимой. Искусственное получение различных веществ, входящих в состав живых организмов или выделяемых ими в качестве продуктов распада, представлялось принципиально невозможным, так как в образовании их должна была участвовать «жизненная сила». Сторонники такого воззрения получили впоследствии название виталистов (от латинского vita — жизнь).

Господство витализма повело к тому, что первый период развития органической химии был посвящен исключительно изучению различных веществ растительного и животного происхождения. Изучение это велось путем разложения природных продуктов на более простые составные части (т. е. путем *анализа* — перехода от сложного к простому), и поэтому рассматриваемый этап развития органической химии может быть назван аналитическим. Попытки идти путем *синтеза* (т. е. перехода от простого к сложному) вовсе не имели места, так как, с точки зрения витализма, они заранее были обречены на неудачу.

Первая брешь в виталистическом мировоззрении была пробита открытием Велера (1828 г.). Выпаривая раствор цианистокислого аммония (NH_4NCO), вещества заведомо «минерального», Велер неожиданно для себя получил «органическое» вещество — мочевину [$CO(NH_2)_2$], в образовании которой с точки зрения витализма должна была участвовать «жизненная сила».

Переход цианистокислого аммония в мочевину представляет собой простую перегруппировку атомов. Однако во времена Велера его работа имела громадное принципиальное значение, так как впервые на основании опыта поставила под сомнение правильность виталистических представлений.

Отход виталистов на новые позиции был облегчен тем обстоятельством, что мочевина является «отбросом» животного организма (входит в состав мочи). Только поэтому, как стали утверждать виталисты, она и могла быть искусственно получена. Напротив, вещества, входящие в состав самого живого организма (например, жиры или углеводы), образуются только при участии «жизненной силы» и поэтому искусственным путем получены быть не могут.

Такое «объяснение» опыта Велера удерживалось в науке еще около 30 лет, но в течение этого периода оно постепенно подтачивалось открытием все новых и новых возможностей перехода от «минеральных» веществ к «органическим». Окончательный удар витализму был нанесен искусственным получением жиров (Бертло, 1854 г.) и углеводов (А. М. Бутлеров, 1861 г.), т. е. веществ, которые уже ни с какой натяжкой нельзя было отнести к разряду «мертвых отбросов» живых организмов. «Можно ручаться за возможность синтетического получения каждого органического вещества», — писал А. М. Бутлеров в 1864 г.

Освобождение от виталистических идей оказало чрезвычайно сильное и благотворное действие на развитие органической химии. Начиная приблизительно с половины прошлого столетия под влиянием нарастающих запросов промышленности в этой науке последовал блестящий расцвет синтетического направления, благодаря чему в настоящее время можно искусственно получать значительно большее многообразие типов углеродистых соединений, чем их образуется в результате свободно протекающих природных процессов.

2) Показанная на рис. X-24 схема строения углеродной цепи отвечает идеальному случаю строго тетраэдрического расположения валентностей углерода, которое практически имеет место лишь при одинаковости всех четырех связанных с ним атомов (например, в алмазе). Если атомы эти не одинаковы, то тетраэдр претерпевает меньшее

или большее искаженне. Напрнмер, для цепей из CH_2-групп имеем в среднем $\angle CCC = 112°$.

3) По Полингу (1931 г.), та или иная направленность ковалентных связей зависнт от прнроды образующих нх электронов. Пространственная характернстика преимущественного нахождення электрона (111 § 4 доп. 13) носнт название его *орбитали*. Следует отметить, что в пределах ограннчиваемой орбиталью области «плотность» электронного облака не однородна (с чем часто не счнтаются).

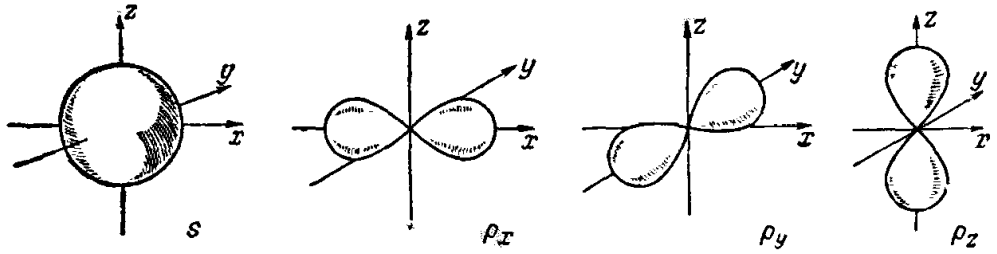


Рис. X-25. Схема направленности орбиталей.

При построенни октетного внешнего слоя в качестве валентных могут фнгурнровать максимально одни *s*-электрон и три *p*-электрона рассматрнваемого атома. Орбиталь *s*-электрона обладает шаровой снмметрней, н поэтому *s*-валентность не является направленной. Напротнв, орбитали *p*-электронов стремятся расположнться по направлениям взаимно перпенднкулярных осей, т. е. под угламн 90° друг к другу (рис. X-25). Благодаря такой направленностн их орбнталей *p*-валентностн насыщаются предпочтнтельно перед *s*-валентностью.

С рассматрнваемой точкн зрения в молекулах тнпов AB_2 н AB_3 прн октетной электронной конфнгурацнн атома A угол между направленнямн валентностей должен быть равен 90°. То обстоятельство, что он обычно превышает это значение, объясняется взанмным отталкнваннем атомов Б.

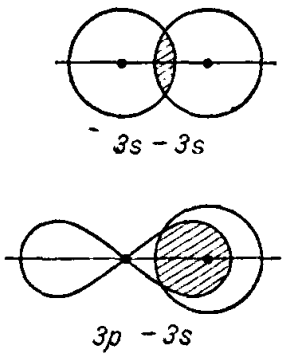


Рис. X-26. Схема перекрывання орбиталей.

4) В структурах тнпа AB_4 трн связн, образованные *p*-электронами, должны были бы отлнчаться от четвертой, образованной *s*-электроном. Однако опыт показывает, что в CH_4, CCl_4 и других соединениях такого тнпа все четыре связн однаковы. Для объяснення этого факта было введено представление о *гибридизации* (т. е. как бы выравнивании) связей. Получающнеся в результате гнбрнднзацни *s*-валентностн и всех трех *p*-валентностей (что сокращенно обозначается снмволом sp^3) четыре однаковые гибрндные валентностн взаимно орнентнруются под углами 109,5°, как это и нмеет место у углеродного атома.

5) Гнбрнднзацня внешних электронных орбнт изолированного атома представляет собой его отклонение от характерного квантового состояния н поэтому могла бы пронсходнть только с затратой энергнн. Что так же обстонт дело для атома в молекуле — не очевндно, но вероятно. Счнтается, что затрата энергни на возникающую в процессе образования соединення гнбридизацию с нзбытком компенснруется повышенной прочностью валентных связей, образуемых гнбрнднымн орбиталямн. «Мы не должны, разумеется, думать, что гибрнднзацня представляет собой какое-то реальное „явление“» (Коулсон). Она есть лншь метод опнсания явленя — образования равноценных валентных связей из задаваемых прнпятой моделью неравноценных орбиталей исходного атома.

6) За основу теоретической оценкн относнтельной прочностн валентных связей обычно прнпимается прнцип максимального перекрывання: связь тем прочнее, чем большее взаимное перекрывание валентных орбиталей может осуществиться прн ее образовании. Например, связь $p — s$ может быть прочнее связи $s — s$ (рис. X-26).

Следует подчеркнуть, что сами по себе орбитали отнюдь не имеют тенденции к взаимному перекрыванию, так как они одноименно заряжены. Их перекрывание является не причиной, а следствием возникновения химической связи. В какой мере оно действительно происходит, зависит от индивидуальных особенностей взаимодействующих атомов. Поэтому оценка перекрывания, исходя только из типов орбиталей, есть по существу принятие возможного за действительное. Она является схемой, способной более или менее удачно описывать некоторые экспериментальные данные, но не обладающей предсказательной силой. Например, исходя из незначительности взаимного перекрывания двух *s*-орбиталей, следовало бы ожидать малую прочность связи H—H в молекуле H_2, тогда как на самом деле эта связь одна из самых прочных. По своим познавательным возможностям принцип максимального перекрывания подобен такому: «чем человек выше, тем он сильнее». В статистическом плане это может быть верным, но оценка силы отдельных людей только по их росту весьма часто была бы ошибочна.

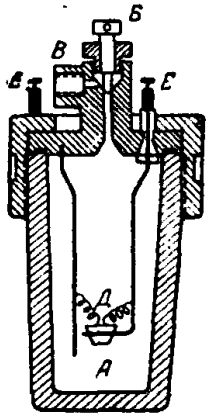


Рис. X-27. Калориметрическая бомба.

7) Происходит ли гибридизация в том или ином конкретном случае, непосредственно установить нельзя, и это решается на основании косвенных соображений, исходя главным образом из пространственного строения рассматриваемой молекулы. Простейший пример возможной неоднозначности подобного решения дает молекула воды. Если считать, что для связей с атомами водорода в ней используются две *p*-орбитали атома кислорода (без гибридизации с *p*- и *s*-орбиталями свободных электронных пар), то следовало бы ожидать $\angle HOH$ равным 90°. С другой стороны, при полной гибридизации всех внешних орбиталей атома кислорода $\angle HOH$ следовало бы ожидать равным 109,5° (как в CH_4). Экспериментально определен $\angle HOH = 104{,}5°$.

В научной литературе встречаются три основных подхода к трактовке этого значения: а) гибридизации в атоме кислорода нет, а отличие угла от 90° обусловлено взаимным отталкиванием атомов водорода (доп. 3); б) в атоме кислорода осуществляется полная гибридизация внешних орбиталей (ср. рис. IV-15), а отличие угла от 109,5° обусловлено поляризацией атома кислорода протонами (или более сильным взаимным отталкиванием орбиталей неподеленных пар по сравнению со связующими); в) промежуточный характер угла обусловлен частичным участием в гибридизации *s*-орбитали атома кислорода.

Чаще всего пользуются последней из них, которая по идее наиболее проста (так как отвлекается от рассмотрения межатомных взаимодействий), а потому и наиболее удобна для описательных целей. Она объясняет различие углов при центральном атоме — например, 112° в $(CH_3)_2O$, 110° в Cl_2O, 104,5° в H_2O, 103° в Cl_2S, 99° в $(CH_3)_2S$, 92° в H_2S — только разной степенью участия в гибридизации его *s*-орбитали. Однако по существу такой подход дает лишь видимость объяснения: ведь эта степень оценивается не на основе параметров взаимодействующих атомов, а по фактической величине угла (т. е. он «сам себя» определяет). «Итак, нельзя сказать, что из теории направленных валентностей вытекает именно одна геометрическая конфигурация» (Я. К. Сыркин).

8) Исходные данные для расчета прочности валентых связей в органических соединениях дают находимые на опыте их теплоты сгорания. Для определения этих теплот пользуются калориметрами, причем само сожжение ведется обычно в «калориметрической бомбе», изготовляемой целиком из металла (чаще всего — специальной стали). Одна из конструкций подобной бомбы показана на рис. X-27. Точная навеска исследуемого вещества помещается в чашечку *А*, после чего, при отвернутом винте *Б*, в бомбу через патрубок *В* нагнетают кислород (из баллона) до давления 25 *ат*. Завернув затем винт *Б*, бомбу опускают в калориметр с водой и через клеммы *Е* включают электрический ток. При этом помещенная в бомбе тонкая проволока *Д* перегорает и поджигает исследуемое вещество, теплота сгорания которого передается воде калориметра и может быть таким образом измерена. При исследовании

газообразных веществ в бомбу вместо навески может быть введен определенный объем газа (т. е. данный газ накачан до определенного давления), после чего сжигание ведется так же, как описано выше. В технике калориметрией широко пользуются для определения теплотворной способности (т. е. теплоты сгорания весовой или объемной единицы) различных сортов топлива.

9) Зная из опыта теплоту сгорания метана (192 *ккал/моль*), можно вычислить для него так называемую *атомную теплоту образования*, т. е. теплоту образования грамм-молекулы газообразного CH_4 из газообразных атомов углерода и водорода. Для нахождения этой величины разлагаем процесс сгорания метана на отдельные стадии:

1) $(CH_4) = (C) + 4(H) - x$ *ккал* (искомая атомная теплота образования);

2) $(C) = [C] + 171$ *ккал* (теплота атомизации углерода);

3) $4(H) = 2(H_2) + 208$ *ккал* (теплота диссоциации водорода);

4) $[C] + (O_2) = (CO_2) + 94$ *ккал* (теплота сгорания углерода);

5) $2(H_2) + (O_2) = 2(H_2O) + 116$ *ккал* (теплота сгорания водорода)

или в общем: $(CH_4) + 2(O_2) = (CO_2) + 2(H_2O) + (171 + 208 + 94 + 116)$ *ккал* $- x$ *ккал*.

По закону Гесса $(171 + 208 + 94 + 116)$ *ккал* $- x$ *ккал* $= 192$ *ккал*, откуда $x = (171 + 208 + 94 + 116)$ *ккал* $- 192$ *ккал* $= 397$ *ккал*. Но образование одной молекулы метана из атомов углерода и водорода обусловливает возникновение четырех связей С—Н. Поэтому на долю каждой из них приходится $397 : 4 = 99$ *ккал*.

Если из атомных теплот образования различных гомологов метана вычесть доли связей С—Н, то остаток придется на доли связей С—С. Средняя энергия такой связи обычно принимается равной 83 *ккал*. Аналогично ведутся расчеты и в других случаях: сперва находят атомную теплоту образования заданного вещества и затем из нее вычитают значения всех уже изученных связей. Остаток (или соответствующая его часть) дает теплоту образования искомой связи.

Находимые подобным образом значения более или менее сильно колеблются даже при расчете их, исходя из различных соединений одного и того же типа. Выводимые из таких отдельных результатов средние величины (каковыми и являются приводившиеся в основном тексте) могут поэтому рассматриваться лишь как грубо ориентировочные. Некоторое колебание отдельных значений вполне естественно, так как прочность связи зависит не только от природы самих соединенных ею атомов, но и от окружения последних, т. е. от общего химического состава и строения молекулы, в которую эти атомы входят. Вместе с тем влияние окружения сказывается обычно не особенно сильно, и поэтому получаемые средние значения все же дают приблизительно верное представление об общем характере данной связи в смысле ее прочности (так как работа разрыва численно равна энергии образования).

10) Как видно из изложенного выше, в основе обычного метода нахождения средних энергий связей лежит принцип аддитивности (III § 6 доп. 13), причем отправной точкой служит Э(СН) = 99 *ккал/моль* метана. Между тем индивидуализированный расчет предельных углеводородов (см. Приложение 2 к книге) показал, что в этане Э(СН) = 100 и Э(СС) = 74,5 *ккал/моль*, а в цепи из CH_2-групп Э(СН) = 101 и Э(СС) = 78 *ккал/моль*. По-видимому, в качестве средних правильнее было бы принимать последние величины.

11) Подавляющее большинство органических реакций является реакциями замещения у углеродного атома. По основным особенностям механизма их протекания они подразделяются на нуклеофильные (сокращенное обозначение S_N), электрофильные (S_E) и радикальные (S_R). Справа цифрой обычно показывают молекулярность реакции (IV § 2 доп. 3). Например, обозначение S_N2 соответствует бимолекулярной реакции нуклеофильного замещения.

Активным участником такого замещения является отрицательно поляризованный атом (или отрицательный ион), а местом его «атаки» — положительно поляризованный атом другой молекулы. При электрофильном замещении имеет место обратное. Наконец, радикальный механизм предполагает участие в реакциях тех или иных свободных радикалов. Такие реакции, как правило, являются цепными (VII § 2). По механизму

реакций замещения у насыщенного углеродного атома имеются обзорные статьи *.

12) Простейшими из органических радикалов являются *метил* (CH_3) и *метилен* (CH_2). Первый может быть получен, например, термическим разложением тетраметилсвинца, протекающим по схеме $Pb(CH_3)_4 = Pb + 4CH_3$. По отношению к свободным элементам он сильно эндотермичен (теплота образования — 35 *ккал/моль*). Несмотря на наличие свободного электрона, радикал метил имеет плоское строение [тогда как радикал CCl_3 — пирамидальное с $d(CCl) = 1{,}74$ А и $\angle ClCCl = 109{,}5°$]. Его потенциал ионизации равен 9,8 *в*, а время самостоятельного существования составляет тысячные доли секунды, после чего, при отсутствии других возможностей, происходит димеризация с образованием этана.

Радикал метилен (иначе — карбен) образуется, в частности, при термическом разложении диазометана (§ 1 доп. 137). По отношению к свободным элементам он сильно эндотермичен (теплота образования —92 *ккал/моль*), но способен самостоятельно существовать гораздо дольше метила. Его ионизационный потенциал равен 10,4 *в*. Два свободных электрона метилена в основном состоянии не спарены, а в близко лежащем (0,6 *эв*) возбуждением — спарены. Для первого из них дается линейная структура [$d(CH) = 1{,}03$ А], для второго — угловая [$d(CH) = 1{,}12$ А, $\angle HCH = 103°$].

С заменой водорода на хлор положение становится обратным и значительно более устойчивый *дихлоркарбен* (CCl_2) является по сути дела не свободным радикалом, а нормальным хлоридом двухвалентного углерода. Он может быть получен, в частности, действием CCl_4 на активированный уголь при 1300 °С и представляет собой газообразное вещество (т. пл. —114, т. кип. —20 °С), на воздухе окисляющееся до фосгена. Для молекулы CCl_2 найдены $\angle ClCCl = 113°$ и потенциал ионизации 9,8 *в*.

Известен и ряд других производных карбена. Например, термическим разложением $PF_2(CF_3)_3$ (т. пл. —102, т. кип. +20 °С) по суммарной схеме $PF_2(CF_3)_3 = PF_5 + 3CF_2$ может быть получен *дифторкарбен* [$d(CF) = 1{,}30$ А, $\angle FCF = 105°$, $\mu = 0{,}46$]. В отличие от эндотермичного CCl_2 теплота его образования из элементов положительна (39 *ккал/моль*). Ионизационный потенциал молекулы дифторкарбена равен 11,9 *в*. По карбенам имеется специальная монография **.

13) Большинство органических веществ плавится и кипит значительно ниже 300 °С. В тех случаях, когда имеет место приближение к этой цифре, оно обусловлено обычно не столько большой полярностью рассматриваемого соединения, сколько увеличением дисперсионных сил в связи с возрастанием атомности молекул (III § 7 доп. 3). Влияние этого фактора на температуры плавления и кипения может быть наглядно прослежено по данным приводившейся в основном тексте таблицы для гомологического ряда метана. Как видно из нее, влияние возрастания атомности молекул сказывается на обеих константах, причем на точках кипения значительно резче, чем на точках плавления.

14) Причина разложения большинства высокомолекулярных органических соединений при нагревании еще до достижения их температур плавления и кипения становится понятной на основе следующих соображений. Грубо говоря, энергия валентной связи между двумя атомами той или иной молекулы в несколько десятков раз значительнее энергии межмолекулярного взаимодействия двух атомов разных молекул. Если число атомов в молекуле невелико, то работа разъединения молекул гораздо меньше работы разрыва валентной связи и вещество при нагревании ведет себя «нормально», т. е. плавится и кипит без разложения. По мере повышения атомности и связанного с этим возрастания межмолекулярных сил работа разъединения молекул все более увеличивается. Для частиц, состоящих из нескольких десятков атомов, она обычно становится соизмеримой с работой разрыва валентной связи, а в дальнейшем и еще значительнее. Нагревание подобных веществ будет поэтому сопровождаться уже не

* Реутов О. А., *Успехи химии*, 1956, № 8 933; 1967, № 3, 414.

** Кирмсе В. Химия карбенов. Пер. с англ., под ред. Д. Н. Курсанова. М., «Мир», 1966. 324 с.

столько разъединением молекул, сколько разрывом отдельных валентных связей внутри них, т. е. термическим разложением исходного соединения.

15) Интересным углеводородом является имеющий запах камфоры адамантан ($C_{10}H_{16}$) алмазоподобное строение молекулы которого показано на рис. X-28 [d(CC) = = 1,54 А, ∠CCC = 109,5°]. В отличие от подавляющего большинства других углеводородов он плавится лишь при 269 °С, а при дальнейшем нагревании (в отсутствие воздуха) испаряется без разложения. По отношению к различным химическим воздействиям адамантан весьма устойчив.

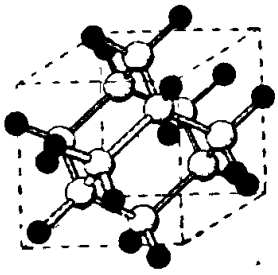


Рис. X-28. Строение молекулы адамантана.

16) Расстояния d(CC) при простой, двойной и тройной связях (в молекулах этана, этилена и ацетилена) равны соответственно 1,54, 1,34 и 1,21 А. Расстояние d(CH) также несколько меняется: 1,10, 1,09 и 1,06 А. Молекула ацетилена линейна. У этилена все атомные ядра расположены в одной плоскости, а ∠HCH = 117°.

17) Наличие в молекуле углеводорода двойной связи существенно не отражается на свойствах соседних связей C—H. Напротив, тройная связь вызывает сильную положительную поляризацию соседнего с ней водорода. Поэтому водороды ацетилена способны довольно легко замещаться на некоторые металлы, например натрий (§ 1 доп. 187).

18) При трактовке пространственного расположения валентностей углеродного атома классическая стереохимия исходит из тетраэдрической модели (т. е. гибридизации sp^3): валентная симметрия простой связи отвечает двум тетраэдрам с общим углом, двойной связи — двум тетраэдрам с общим ребром, а тройной — двум тетраэдрам с общей плоскостью. Отсюда следует, что отдельные валентности кратной связи имеют изогнутую форму («банановые» связи), т. е. ни одна из них не проходит вдоль линии кратчайшего расстояния между ядрами обоих атомов.

Другое представление (введенное в науку гораздо позднее) исходит из того, что именно валентная связь, соединяющая ядра атомов по линии кратчайшего расстояния между ними [т. н. σ (сигма)-связь], должна быть особенно прочной и поэтому образуется во всех случаях. Так как принцип несовместимости (VI § 3 доп. 3) не допускает пространственного совмещения двух или более валентностей, электронные облака остальных участвующих в образовании кратных связей электронов каждого из атомов располагаются перпендикулярно и к направлению σ-связи, и друг к другу. Поскольку такое расположение неудобно для взаимного перекрывания электронных облаков, возникающая валентная связь [т. н. π (пи)-связь] является относительно слабой. Как видно из рис. X-29, оба атома углерода соединены в этилене одной σ- и одной π-связью (σπ-связь), а в ацетилене — одной σ- и двумя π-связями (σππ-связь). Сигма-связи в этилене имеют гибридный характер sp^2, а в ацетилене — sp.

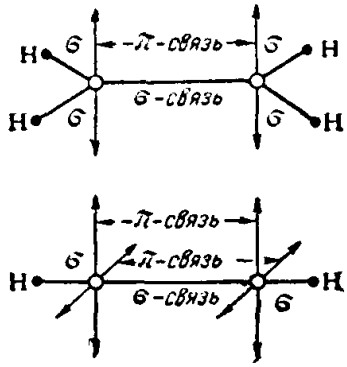


Рис. X-29. Схема валентных связей в этилене и ацетилене.

Энергетически обе рассмотренные трактовки равноценны (т. е. σπ-связь эквивалентна двум, а σππ-связь — трем «банановым»). Поэтому с одинаковым правом можно пользоваться любой из них. Обычной для современной теоретической химии является вторая трактовка.

19) В химии комплексных соединений постоянно проявляется следующая общая закономерность: повышение координационного числа центрального атома сопровождается ослаблением его силового поля (по отношению к каждой присоединенной частице). Наиболее наглядно это сказывается в увеличении ядерных расстояний. Примером могут служить ионы $[PCl_4]^+$ и $[PCl_6]^-$, ядерные расстояния P—Cl в которых равны соответственно 1,98 и 2,07 А.

Естественно ожидать, что и уменьшение координационного числа атома будет сопровождаться сокращением характерных для него ядерных расстояний. По-видимому,

этим и обусловлено изменение длин связей между атомами углерода при неизменной их кратности (ср. § 1 доп. 185):

Связь	$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$	$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{C}=$	$-\overset{|}{C}-C\equiv$	$=\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}=$	$-\overset{|}{C}-C\equiv$	$\equiv C-C\equiv$	$\overset{|}{\underset{|}{C}}=\overset{|}{\underset{|}{C}}$	$\overset{|}{C}=C=$	$=C=C=$
Гибридизация углерода	sp^3-sp^3	sp^3-sp^2	sp^3-sp	sp^2-sp^2	sp^2-sp	$sp-sp$	sp^2-sp^2	sp^2-sp	$sp-sp$
Суммарное число периферических атомов, n	6	5	4	4	3	2	4	3	2
Средняя длина связи, Å	1,54	1,50	1,46	1,46	1,42	1,38	1,34	1,31	1,28

Приведенные величины хорошо охватываются уравнениями $d(\text{Å}) = 1{,}30 + 0{,}04n$ (для связей C—C) и $d(\text{Å}) = 1{,}22 + 0{,}03n$ (для связей C=C). Подобные же отношения наблюдаются и для других углеродных связей. Например, средние длины связей $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl$, $=\overset{|}{C}-Cl$ и $\equiv C-Cl$ равны соответственно 1,77, 1,72 и 1,64 Å. То же, в общем, относится и к другим свойствам. Например, аналогично изменяются силовые константы связей C—H в этане (4,8), этилене (5,1) и ацетилене (5,9).

20) Ядерные расстояния в связях C—C и C=C могут приближенно рассматриваться, как суммы **ковалентных радиусов** атома углерода в его разных гибридных состояниях (отдельно для простой и двойной связей):

Гибридное состояние	sp^3	sp^2	sp	sp^2	sp
Ковалентный радиус, Å	0,77	0,73	0,69	0,67	0,64

Пользование этими и другими ковалентными радиусами (III § 6) позволяет приближенно оценивать длины различных углеродных связей. Например, для связей C—Cl получаем 1,77, 1,73 и 1,69 Å. Существенное расхождение последней величины с данными опыта (см. выше) обусловлено, по-видимому, сильной поляризацией атома хлора и иллюстрирует возможную ненадежность аддитивного расчета.

21) Электросродство углерода (E_C) в его различных состояниях (XV § 1 доп. 32) равно 1,19 $\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right)$, 1,45 $\left(-\overset{|}{C}=\right)$, 1,68 ($=C=$ и $-C\equiv$). Приведенные выше средние длины углерод-углеродных связей с точностью до ±0,01 Å охватываются единым уравнением: $d\,(CC)\,(\text{Å}) = 1{,}637/\rho^{1/6}\cdot(E_{C_1}\cdot E_{C_2})^{1/6}$, где ρ — кратность связи (1 или 2). Отсюда следует, что длины рассматриваемых связей в основном определяются не самим их порядком (как то обычно принимается), а значениями электросродства углерода.

22) Ионизационный потенциал молекулы *этана* равен 11,7 *в*, а эффективный радиус метильной группы — 1,77 Å. Потенциальный барьер свободного вращения (IV § 5 доп. 7) метильных групп по связи C—C составляет 3 *ккал/моль* (тогда как у Cl_3CCCl_3 он равен 17,5 *ккал/моль*). Молекула этана неполярна, а у следующего гомолога — пропана [$d(CC) = 1{,}53$ Å, $\angle CCC = 112°$] — обнаруживается небольшой дипольный момент ($\mu = 0{,}08$). Еще несколько более полярна ($\mu = 0{,}13$) молекула триметилметана — $(CH_3)_3CH$.

23) *Этилен* образуется по схеме: $2C + 2H_2 + 13$ *ккал* $= C_2H_4$ при пропускании водорода над нагретым до 1400—1800 °C углем. При еще более высоких температурах он отщепляет водород и переходит в ацетилен. Практически этилен обычно получают дегидратацией этилового спирта (VIII § 3 доп. 5). Ионизационный потенциал молекулы этилена равен 10,5 *в*, ее сродство к протону составляет 156 *ккал/моль*, а для силовой константы двойной связи дается значение $k(CC) = 8{,}6$. Этилен представляет собой бесцветный газ (т. пл. —169, т. кип. —104 °C), довольно хорошо растворимый в воде (1 : 8 по объему). Известен кристаллогидрат $C_2H_4\cdot 6H_2O$. Под высоким давлением (или в присутствии триметилалюминия) этилен полимеризуется с образованием длинных цепей из групп CH_2. Получающийся твердый полимер («политен») находит разнообразное практическое применение.

24) Этилен служит, в частности, исходным продуктом при получении «иприта» $[(Cl—CH_2—CH_2)_2S]$. Последний представляет собой бесцветную жидкость со слабым характерным запахом, малорастворимую в воде (0,8 *г/л*). В мировую войну 1914—1918 гг. он применялся в качестве боевого отравляющего вещества, относящегося к классу «стойких», т. е. заражающих местность на более или менее долгое время. Иприт вызывает воспаление кожи и образование трудно заживающих язв.

Интересное использование находит этилен в пищевой промышленности: как показывает опыт, уже небольшая примесь его к воздуху сильно ускоряет дозревание различных фруктов. Это дает возможность транспортировать последние в не вполне зрелом виде (что значительно уменьшает потери при перевозке и хранении) и искусственно вызывать их быстрое дозревание уже на складах места потребления. Наряду с этиленом для той же цели часто применяют ацетилен, действие которого на некоторые фрукты (например, апельсины) оказывается более сильным.

25) Сопоставление растворимости этана, этилена и ацетилена (§ 1) в воде показывает сильное влияние на это свойство кратности углеродных связей:

Температура, °С		0	5	10	15	20	25	30
Растворимость, объемов на 1 объем воды	этан	0,099	0,080	0,066	0,055	0,047	0,041	0,036
	этилен	0,226	0,191	0,162	0,139	0,122	0,108	0,098
	ацетилен . . .	1,73	1,49	1,31	1,15	1,03	0,93	0,84

Как видно из приведенных данных, накопление π-связей способствует быстрому росту растворимости. По всей вероятности, это обусловлено их взаимодействием с протонами молекул воды.

26) Образуемый сочетанием двух молекул этилена дивинил ($CH_2=CH—CH=CH_2$) представляет собой бесцветный газ (т. пл. —109, т. кип. —4 °С). Его плоская молекула имеет транс-форму ($\angle C=C—C = 123°$), а ядерное расстояние центральной связи С—С равно 1,46 Å при практической неизменности длин связей С=С (1,34 Å). Положение здесь аналогично имеющему место у диацетилена (§ 1 доп. 185) и циана (§ 1 доп. 120): сокращение ядерного расстояния С—С обусловлено не повышением порядка этой связи, а уменьшением числа присоединенных к ней других атомов (доп. 19).

Само собой разумеется, что порядок связей С—С может возрастать, если π-электроны соседних кратных связей более или менее делокализованы (§ 1 доп. 188), но тогда будет уменьшаться порядок самих кратных связей. Предельный случай такого типа — полное выравнивание соседних связей $—\overset{|}{C}=\overset{|}{C}—$ ($d = 1{,}34$ Å) и $=\overset{|}{C}—\overset{|}{C}=$ ($d = 1{,}46$ Å) имеет место в молекуле бензола (доп. 29).

27) Некоторая делокализация π-электронов характерна для всех полиенов — молекул типа $H(—CH=CH—CH=CH—)_nH$ с сопряженными двойными и простыми связями. В таких системах создается возможность последовательного одностороннего смещения π-электронов под влиянием изменения электрического состояния любого атома углерода, вызываемого замещением связанного с ним атома водорода на какой-либо другой атом или радикал. Эффект такого замещения может, следовательно, передаваться по всей системе сопряженных связей, т. е. выявляться и на удаленных от данного атома углерода ее участках. Напротив, при отсутствии сопряжения (например, в цепи насыщенных углеводородов) эффект замещения сказывается лишь на немногих ближайших атомах, т. е. очень быстро затухает.

28) Как структурный аналог двуокиси углерода интересен газообразный при обычных условиях углеводород аллен — $CH_2=C=CH_2$ (т. пл. —146, т. кип. —32 °С). В его молекуле $d(CC) = 1{,}31$ и $d(CH) = 1{,}08$ Å, а для силовых констант связей даются значения $k(CC) = 9{,}4$ и $k(CH) = 4{,}6$.

29) Если наличие отдельных кратных связей между атомами углерода сообщает органическим молекулам склонность к реакциям присоединения, то накопление таких связей иногда ведет к ослаблению этой склонности. Типичным примером может служить циклический углеводород *бензол* (C_6H_6), не имеющий при обычных условиях тен-

денции к присоединению галоидов (но присоединяющий хлор или бром под действием солнечного света).

Строение молекулы бензола отвечает плоскому равностороннему шестиугольнику с параметрами $d(CC) = 1{,}40$ и $d(CH) = 1{,}08$ Å (рис. X-30). Помимо трех σ-связей, каждый содержащийся в бензоле атом углерода способен образовывать одну π-связь с соседним атомом углерода. Так как эти π-связи за определенными парами атомов не закреплены, участвующие в их образовании 6 электронов полностью делокализованы и могут считаться принадлежащими молекуле в целом. Такая («ароматическая») структура выгоднее классической — с чередующимися простыми и двойными связями между атомами углерода — по разным оценкам на величину от 5 до 36 *ккал/моль* (наиболее правильным значением является, по-видимому, 34 *ккал/моль*). Для нее $\rho = 1$ и электросродство углерода $Ec = 1{,}58$ (ср. доп. 21). Эффективная толщина бензольного кольца оценивается в 3,7 Å. Структурно бензол изображают обычно в виде равностороннего шестиугольника. Ионизационный потенциал молекулы бензола равен 9,2 *в*. Ее сродство к электрону отрицательно (—12 *ккал/моль*), а к протону положительно (около 150 *ккал/моль*).

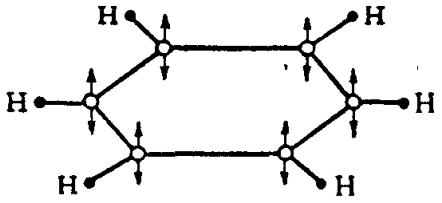


Рис. X-30. Схема строения молекулы бензола.

Бензол представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 6, т. кип. 80 °С), малорастворимую в воде (рис. X-31). Соединение это имеет исключительное значение для органической химии, так как является родоначальником громадного числа самых разнообразных производных, используемых в качестве красителей, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов и т. д.

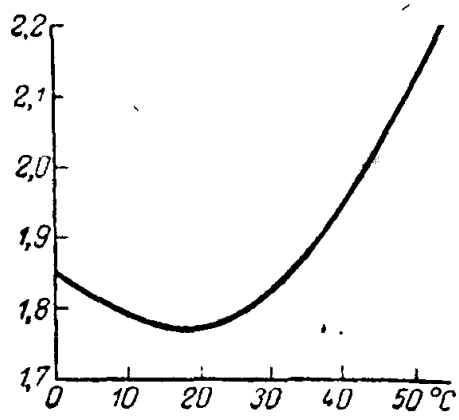


Рис. X-31. Растворимость бензола в воде (*г/л*).

30) Очень большое практическое значение имеет ближайший гомолог бензола — *толуол* ($C_6H_5CH_3$), представляющий собой бесцветную жидкость (т. пл. —95, т. кип. 111 °С), малорастворимую в воде (0,5 *г/л*). Ионизационный потенциал молекулы толуола равен 8,8 *в*. В отличие от бензола она полярна ($\mu = 0{,}38$).

31) Бензол и толуол получают из нефти или в качестве побочных продуктов при обжиге каменного угля на кокс. Интересен метод синтеза бензола полимеризацией ацетилена по схеме $3C_2H_2 = C_6H_6 + 148$ *ккал*, происходящей в присутствии нагретого до 650° С активированного угля.

32) Комплексообразование с бензолом (и многими его производными) создает возможность стабилизации необычных валентных состояний некоторых химических элементов. Так, по схеме $Cr(CO)_6 + 2C_6H_6 = 6CO + Cr(C_6H_6)_2$ может быть получен *дибензолхром*, представляющий собой при обычных условиях нерастворимое в воде коричнево-черное вещество, плавящееся при 285 °С (а выше 300 °С распадающееся на хром и бензол). Валентность хрома в этом соединении равна нулю, но он легко окисляется до желтого $(C_6H_6)_2Cr^+$ (который был выделен в виде перхлората). Аналогичные по составу и сходные по свойствам производные известны для ряда других элементов, в частности Mo^0, W^0, V^0, Tc^+, Re^+. Молекулы всех этих веществ имеют «сэндвичевую» структуру, в которой элемент-комплексообразователь заключен между центрами двух параллельно расположенных колец бензола. Тем самым он в значительной степени изолируется от внешних воздействий, что и благоприятствует стабилизации неустойчивой при обычных условиях степени окисления.

В дибензолхроме расстояние от комплексообразователя до плоскости бензольного кольца равно 1,62 Å, а $d(CrC) = 2{,}14$ Å. Сами кольца несколько расширены [$d(CC) = 1{,}42$ Å]. Координационная связь осуществляется, по-видимому, их делокализованными

π-электронами (показанными на рис. X-32 точками), причем кольца сохраняют свободу вращения. Сопоставление дибензолхрома с $Cr(CO)_6$ и $C_6H_6Cr(CO)_3$ (т. пл. 163 °С) показывает, что бензольное кольцо занимает во внутренней сфере хрома три координационных места. Взаимодействие дибензолхрома с фосфортрифторидом (при 350 *атм* и 200 °С) ведет к образованию $Cr(PF_3)_6$ (§ 1 доп. 83).

33) Из других углеводородных производных бензола, способных к комплексообразованию с металлами, следует отметить гексаметилбензол — $C_6(CH_3)_6$ или $C_{12}H_{18}$ (т. пл. 164, т. кип. 264 °С). Примерами его производных могут служить $Re(C_{12}H_{18})_2$ и $[Re(C_{12}H_{18})_2]_2$.

34) Большое значение для общей химии приобрел близкий по составу к бензолу ненасыщенный углеводород циклопентадиен — C_5H_6. Он представляет собой бесцветную жидкость (т. кип. 40 °С), нерастворимую в воде и весьма склонную к димеризации. Плоская молекула C_5H_6 содержит две двойные связи в пятичленном цикле из четырех групп CH и группы CH_2[$d(CH_2—CH) = 1{,}51$, $d(CH=CH) = 1{,}34$, $d(CH—CH) = 1{,}47$ Å]. Один водород метиленовой группы способен замещаться на металл (но кислотность его выражена очень слабо — $K = 10^{-15}$).

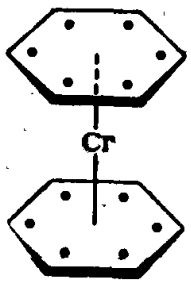


Рис. X-32. Схема строения дибензолхрома.

Если металл может заместить два атома водорода, то два циклических аннона C_5H_5 замыкают его между собой. Возникающая «сэндвичевая» структура, подобная структуре дибензолхрома, способствует стабилизации данного валентного состояния металла.

Первым из соединений такого типа было получено производное двухвалентного железа — $(C_5H_5)_2Fe$ («ферроцен»). Оно представляет собой весьма устойчивое оранжевое вещество (т. пл. 173 °С), способное возгоняться без разложения и нерастворимое в воде. В газообразной молекуле ферроцена $d(FeC) = 2{,}06$ и $d(CC) = 1{,}43$ Å (усредненный результат, так как кольца вращаются), а $d(HC) = 1{,}12$ Å, причем атомы водорода отклонены на 5° от плоскости колец к центральному атому. Для эффективного заряда атома Fe предлагалось значение +0,68. Азотная кислота окисляет ферроцен до катиона $(C_5H_5)_2Fe^+$, дающего различные соли (голубого цвета).

Известны и многие другие металлические производные циклопентадиена («цены»), например коричневый $(C_5H_5)_2Mn$, красный $(C_5H_5)_2Cr$ и фиолетовый $(C_5H_5)_2V$, зеленые соли $(C_5H_5)_2Cr^+$ и красные соли $(C_5H_5)_2V^+$. Интересны синий $(C_5H_5)_4Nb$ и фиолетовый $(C_5H_5)_4Ta$, в молекулах которых два циклопентадиенильных кольца образуют «сэндвич», а два других соединены с центральным атомом обычными σ-связями. Были получены также многочисленные смешанные «цены», в которых одна из циклопентадиенильных групп замещена на другие группы или атомы. Хорошим примером могут служить производные молибдена — $C_5H_5MoC_6H_6$, $(C_5H_5)_2MoH_2$ и $C_5H_5Mo(CO)_3X$, где X — Na, H, Cl, Br, I, CH_3, C_2H_5. Комплексы последних двух типов — с одним циклическим лигандом — иногда называют «парашютными» соединениями. По циклопентадиенильным производным металлов имеются обзорные статьи *.

35) Как присоединение галоида по кратной связи, так и замещение им алкильного водорода в зависимости от природы галоида протекают с различным энергетическим эффектом:

	F	Cl	Br	I
$R_2C=CR_2 + Г_2 \rightarrow ГR_2C—CR_2Г$	+107	+33	+19	−1 *ккал*
$RH + Г_2 \rightarrow RГ + HГ$	+103	+23	+6	−14 *ккал*

Приведенные данные показывают, что реакции с иодом сопровождаются даже поглощением тепла.

36) Взаимодействие метана с хлором протекает при 400—500 °С (или на прямом солнечном свету) и ведет к образованию смеси продуктов хлорирования, состав которой зависит от исходного соотношения концентраций метана и хлора (рис. X-33). Ана-

* Несмеянов А. Н., Переалова Э. Г., Успехи химии, 1958, № 1, 3. Уилкинсон Дж., Коттон Ф., Успехи химии, 1962, № 7, 838.

логично (но лишь при нагревании) идет взаимодействие и с бромом. В парах при повышенных температурах между различными галоидопроизводными метана, а также между ними и свободными галоидами устанавливается определенное равновесие. Например, для реакции $CHBr_3 + Br_2 \rightleftarrows CBr_4 + HBr + 3$ *ккал* при 250 °С имеем $[CBr_4][HBr]/[CHBr_3][Br_2] = 0{,}3$, т. е. равновесие несколько смещено влево.

37) Из простейших органических галоидопроизводных наиболее широко известны хлороформ ($CHCl_3$) и иодоформ (CHI_3). Первое из этих соединений используется при хирургических операциях в качестве наркотика, второе — в качестве антисептика. Молекула $HCCl_3$ полярна ($\mu = 1{,}01$) и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(HC) = 1{,}07$, $d(CCl) = 1{,}77$ Å, $\angle ClCCl = 110°$. Хлороформ представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —63, т. кип. +61 °С) с сладковатым запахом. При хранении он медленно окисляется с образованием фосгена по схеме: $2CHCl_3 + O_2 = 2HCl + 2COCl_2$ (что может быть предупреждено добавлением 1% спирта). Интересно отношение хлороформа к щелочам: с разбавленной щелочью он реагирует по схеме $CHCl_3 + 4NaOH = 3NaCl + 2H_2O + HCOONa$, а с концентрированной — по схеме $CHCl_3 + 3NaOH = 3NaCl + 2H_2O + CO$.

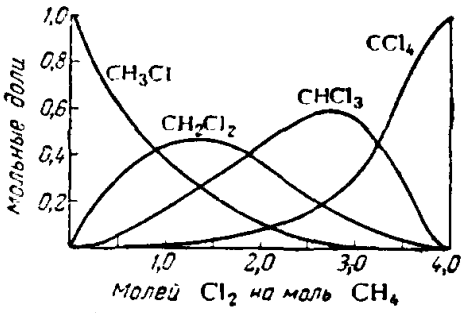


Рис. X-33. Продукты хлорирования метана.

Желтые кристаллы иодоформа (т. пл. 119, т. кип. 219 °С) обладают характерным навязчивым запахом. Для молекулы CHI_3 даются параметры $d(CI) = 2{,}12$ Å и $\angle ICI = 113°$. Интересен продукт присоединения к ней серы — $HCI_3 \cdot 3S_8$ [$d(IS) = 4{,}1$ Å]. Бромистый метил (т. пл. —97, т. кип. +5 °С) оказался эффективным средством борьбы с вредителями сельского хозяйства, особенно в складских помещениях и парниках. Жидкий при обычных условиях тетрабромэтан ($CHBr_2—CHBr_2$) характеризуется весьма высокой плотностью (2,97 *г/см*^{3}) и применяется для отделения алмазной пыли от песка и т. п.

38) За последнее время сильно возросло значение фторорганических соединений. Связь C—F очень прочна и атомы фтора экранируют углеродный скелет органических молекул гораздо полнее, чем атомы водорода. Оба эти обстоятельства способствуют высокой устойчивости фторопроизводных. В частности, полимеризацией тетрафторэтилена ($F_2C=CF_2$) может быть получена твердая пластмасса («фторопласт 4», или «тефлон»), необычайно устойчивая по отношению ко всевозможным химическим воздействиям. В обычных условиях тефлон похож на жесткую резину, но около 320 °С становится пластичным (а около 450 °С разлагается). Он нерастворим ни в одном из известных растворителей (и не набухает в них). На него не действуют ни кипящая HNO_3, ни расплавленный NaOH, а металлический натрий начинает действовать (отщепляя фтор) лишь при 200 °С. Пластичнее тефлона, но несколько менее стоек, аналогичный полимер («фторопласт 3», или «фторотен»), получаемый из хлортрифторэтилена — $F_2C=CFCl$. В отличие от тефлона, расплавленный фторотен хорошо прилипает к металлам и поэтому может быть использован для антикоррозионных покрытий. Диссоциация $F_2C=CF_2$ на радикалы CF_2 требует затраты 76 *ккал/моль*, что гораздо меньше обычно принимаемой средней энергии связи C=C (III § 5 доп. 11).

39) Продукт присоединения к C_2F_4 двух атомов брома — $C_2F_4Br_2$ предложен в качестве средства для тушения пожаров нефти и продуктов ее перегонки. Вещество это («флуобрен») действует совершенно иначе, чем обычные противопожарные средства (§ 1 доп. 49), — продукты его термического распада связывают образующиеся в пламени свободные радикалы, что резко снижает скорость горения. Поэтому сравнительно малое количество флуобрена позволяет быстро справиться даже с большим пожаром.

40) Как уже отмечалось ранее (§ 1 доп. 107), обеим формам синильной кислоты соответствуют алкильные производные типов RCN (*нитрилы*) и RNC (*изонитрилы*, или карбиламины). Общим методом их получения может служить взаимодействие

соответствующего галондного алкила с цианндом калия или серебра. В первом случае основным продуктом реакцни является нитрнл, во втором — карбиламин. Простейшие их представнтели —ацетонитрил (CH_3CN) и метилкарбиламин (CH_3NC).

41) Молекула ацетонитрила полярна ($\mu = 3{,}97$). Связь C—C характеризуется длиной 1,46 Å, рамановской частотой 919 $см^{-1}$ и силовой константой 5,2, а связь $C{\equiv}N$ — длиной 1,16 Å, рамановской частотой 2267 $см^{-1}$ и силовой константой 18,0. Ацетонитрнл представляет собой нмеющую неприятный запах и довольно большое значение днэлектрнческой проннцаемости ($\varepsilon = 39$) бесцветную жидкость (т. пл. —45, т. кип. 82 °C), смешнвающуюся с водой во всех соотношениях и хорошо растворяющую некоторые солн (LiBr, KNCS, $AgNO_3$ н др.). Известны продукты его присоеднненния к солям, а также комплексы, содержащне ацетонитрнл во внутренней сфере, напрнмер корнчневый $CH_3CNTa(NCS)_5$ или желтые $(CH_3CN)_3Э(CO)_3$, где Э — Cr, Mo, W. Ацетонитрнл хорошо растворяет XeF_2 и XeF_4 (без химического взанмодействня с ннми). Интересно, что раствор PCl_5 в нем, по-видимому, почти полностью дпссоцииров ан на несольватнрованные ионы PCl_4^+ и PCl_6^-, а $SbCl_5$ при низких концентрациях диссоцнрует на $SbCl_4^+$ и Cl^-, тогда как при высокнх — на $SbCl_4^+$ и $SbCl_6^-$. Ацетонитрил может быть нспользован в качестве горючего реактнвных топлив (дает с кислородом удельный нмпульс 303 *сек* и температуру пламени, близкую к 4400 °C).

42) Молекула метилкарбиламина [$d(CN) = 1{,}43$, $d(NC) = 1{,}17$ Å] изучена много хуже, чем молекула ацетоннтрила, но известно, что и рамановские частоты и силовые константы связей $N{\geqq}C$ в карбиламинах меньше, чем у связей $C{\equiv}N$ в нитрнлах. Это хорошо согласуется с тем обстоятельством, что при достаточном нагреванин (выше 200 °C) карбиламины изомеризуются в нитрилы. Метилкарбнламнн представляет собой бесцветную жндкость (т. пл. —45, т. кип. 60 °C) с отвратительным гнилостным запахом. Он нерастворнм в воде и гораздо более ядовит, чем ацетоннтрнл.

43) Карбнламины обладают сильно выражеиной склоиностью к реакцням присоединення. Напрнмер, они легко прнсоедняют кислород (или серу) по схеме $RNC + O = RNCO$. Известны комплексные производные ряда металлов, содержащие карбнламины во внутренней сфере, причем подобное комплексообразованне часто стабилнзирует необычные степенн окнсления этнх металлов. Примерами могут служить $[Mn^{I}(CNCH_3)_6]I$ (белый, т. пл. 264), $[Mn^{III}(CNCH_3)_6]I_3$ (голубой, т. пл. 152 °C) и красные крнсталлические производные нулевой степени окисления Cr, Mo, W общего типа $[Э(CNC_6H_5)_6]$.

44) Следует отметить еще два цианидных производных иитрнльного тнпа. Цианоформ — $HC(CN)_3$ — представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 214 °C с разл.). Замена в метане трех водородов на раднкалы CN ведет к такому возрастанию нонногенности четвертого водорода, что цианоформ (в отличне от своих галоидных аналогов) является сильной кислотой. Содержащийся в его солях ион $[C(CN)_3]^-$ имеет плоскую нли почти плоскую тригональную структуру (несмотря на иаличие свободной электронной пары у центрального атома углерода). По данным реитгеноструктурного анализа $NH_4[C(CN)_3]$, этот ион характеризуется следующими параметрами: $\angle CCN = 180°$, $d(CC) = 1{,}40$, $d(CN) = 1{,}15$ Å, $\angle CCC = 119°$. Прнмерами комплексных соеднненнй с его участнем могут служить желтый $[Mn(CO)_5C(CN)_3]$, в котором марганец имеет значность +1, и соли типа $K[Э(CO)_5C(CN)_3]$, где Э — Cr, Mo, W с иулевой значностью. Хлорнрованием $K[C(CN)_3]$ был получеи $ClC(CN)_3$, имеющий пнрамндальную структуру. Для силовой константы углерод-углеродной связи в $C(CN)_4$ дается значенне $\kappa(CC) = 4{,}86$.

45) Ацетилендинитрил — $NCC{\equiv}CCN$ ниогда называют субнитридом углерода (C_4N_2). Он представляет собой бесцветное вещество (т. пл. 21, т. кнп. 77 °C), способное разлагаться со взрывом. Сжигаиие его в атмосфере кислорода дает удельный импульс 310 *сек* и температуру пламени до 5000 °C.

46) Продукты замещения на алкильный радикал только одного водорода аммиака называются *первичными* аминами (RNH_2). Простейшим нх представителем является метиламии — CH_3NH_2, молекула которого характеризуется следующими параметрами: $d(CN) = 1{,}47$, $d(NH) = 1{,}01$ Å, $\angle HNH = 106°$. При дальнейшем замещении

образуются *вторичные* (R_2NH) и *третичные* (NR_3) амины. Свойства и тех и других в основном похожи на свойства первичных аминов. Гидроокиси их, подобно NH_4OH, в свободном состоянии неустойчивы и являются слабыми основаниями. Характерные константы простейших аминов (и аммиака) сопоставлены ниже:

	NH_3	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
Ионизационный потенциал, *в*	10,2	9,0	8,2	7,8
Дипольный момент, *D*	1,47	1,33	1,01	0,61
Температура плавления, °С	−78	−94	−92	−117
Температура кипения, °С	−33	−6	+7	+3
Константа диссоциации гидроокиси . . .	$2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-5}$

По протонному сродству метиламин (211 *ккал/моль*) близок к аммиаку (206 *ккал/моль*). Подобно последнему (IX § 1 доп. 24), он является хорошим растворителем ряда неорганических веществ. По мере накопления (или удлинения) радикалов R эта функция аминов быстро ослабевает. В том же направлении — по ряду $NH_3 > NH_2R > NHR_2 > NR_3$ — обычно ослабевает и их способность к комплексообразованию. Для барьера инверсии в $(CH_3)_3N$ дается значение 8 *ккал/моль*, лишь немногим большее, чем у аммиака (IX § 1 доп. 18). Интересным производным диэтиламина и четырехвалентного хрома является летучее зеленое соединение состава $Cr[N(C_2H_5)_2]_4$.

47) Помимо кислот, третичные амины способны присоединять галоидные алкилы с образованием аналогичных солям аммония солеобразных комплексных производных по схеме: $NR_3 + RГ = [NR_4]Г$. Простейшим примером может служить хлорид тетраметиламмония — $[N(CH_3)_4]Cl$, разлагающийся на газообразные $N(CH_3)_3$ и CH_3Cl (т. пл. −98, т. кип. −24 °С) лишь выше 230 °С. Для иона $[N(CH_3)_4]^+$ дается $d(NC) = 1{,}49$ Å и $к(NC) = 5{,}5$. Отвечающее ему свободное основание выделяется из водного раствора в виде кристаллогидрата $[N(CH_3)_4]OH\cdot5H_2O$ (т. пл. 63 °С) и по силе приближается к NaOH (т. е. оно несравненно устойчивее и сильнее, чем NH_4OH). Из других продуктов присоединения к триметиламину следует отметить кристаллические $(CH_3)_3N\cdot PF_5$, $(CH_3)_3N\cdot SO_2$ и $(CH_3)_3N\cdot I_2$. В последней молекуле группа NII линейна с расстояниями $d(NI) = 2{,}27$ и $d(II) = 2{,}83$ Å.

Большие объемы катионов $[NR_4]^+$ способствуют повышению устойчивости взаимодействующих с ними анионов, что позволяет получать некоторые типы солей, не существующие у элементарных катионов. Примером может служить единственный известный пока теллуроцианид — $[N(C_2H_5)_4]TeCN$. В этой связи интересен твердый желтый $[N(C_4H_9)_4]Cl\cdot CCl_4$, по-видимому, содержащий анион CCl_5^-.

48) Действием на $(CH_3)_3N$ [$d(CN) = 1{,}47$ Å, $\angle CNC = 109°$] перекиси водорода может быть получена **окись триметиламина**, представляющая собой твердое вещество (т. пл. 96 °С), растворимое в воде с щелочной реакцией. Из двух возможных формул этого соединения — классической $[(CH_3)_3N=\ddot{O}]$ и донорно-акцепторной $[(CH_3)_3N\rightarrow\ddot{O}:]$ — с его высокой полярностью ($\mu = 4{,}87$ в бензоле) и длиной связи N—O (1,39 Å) лучше согласуется вторая (в отличие от F_3NO — см. IX § 3 доп. 63).

Из водного раствора окись триметиламина выделяется в виде кристаллогидрата $(CH_3)_3NO\cdot2H_2O$ (т. пл. 208 °С), а с сильными кислотами дает соли, примером которых может служить $(CH_3)_3NO\cdot HCl$ (т. пл. 218 °С). Для этой соли определены следующие структурные параметры: $d(CN) = 1{,}48$, $d(NO) = 1{,}43$, $d(O\cdots Cl) = 2{,}95$ Å, $\angle CNC = 112°$, $\angle NO\cdots Cl = 110°$. Следует отметить, что длина донорно-акцепторной связи $N\rightarrow O$ практически такова же, как обычных ковалентных связей N—O (например, 1,41 Å в HNO_3).

49) Важнейшим представителем класса аминов является **анилин** ($C_6H_5NH_2$), неплоская молекула которого ($\angle CNH = 39°$) характеризуется следующими параметрами: $d(CC) = 1{,}39$, $d(CN) = 1{,}43$ Å, $\angle HNH = 114°$. Он представляет собой бесцветную, но постепенно буреющую на воздухе жидкость со своеобразным запахом (т. пл. −6, т. кип. 184 °С). Растворимость его в воде сравнительно невелика (3 : 100 по массе). Основные свойства анилина выражены лишь весьма слабо ($K = 4\cdot10^{-10}$).

Открытие Н. Н. Зининым возможности получения анилина восстановлением нитробензола (1842 г.) положило начало развитию промышленности органических красителей. «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то и тогда имя его осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии», — писал один из его современников.

50) Из других первичных аминов следует особо отметить *этилендиамин* ($NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$), в молекуле которого $d(CC) = 1{,}55$, $d(NC) = 1{,}47$ Å, $\angle CCN = 110°$. Он представляет собой легкорастворимую в воде бесцветную жидкость (т. пл. 9, т. кип. 116 °С), характеризующуюся отчетливо выраженными основными свойствами ($K_1 = 9 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$). Диэлектрическая проницаемость этилендиамина равна лишь 12,9 (при 25 °С), но он хорошо растворяет некоторые неорганические соли. Например, при 25 ° растворяется (*г* на 100 *г* растворителя):

LiBr	NaBr	KBr	NaI	KI	$NaNO_3$	KNO_3	KNCS
2,4	54,4	0,78	34,6	74,9	33,5	0,37	83,0

Растворенные соли умеренно диссоциированы (например, константы диссоциации NaI, AgI, $NaNO_3$ и $AgNO_3$ равны соответственно $7 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ и $4 \cdot 10^{-4}$). Для этилендиамина (сокращенно — En) весьма характерно вхождение во внутреннюю сферу комплексных соединений. Смесь его с KNCS (2 : 1 *по массе*) была предложена в качестве состава против обледенения. Возможно также использование этилендиамина как реактивного топлива (теплота сгорания 453 *ккал/моль*).

51) Если одну группу CH в бензоле заменить на атом азота, то получается молекула *пиридина* (C_5H_5N). Он полярен ($\mu = 2{,}15$) и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(NC) = 1{,}34$ Å, $\angle CNC = 117°$. Пиридин представляет собой бесцветную жидкость со своеобразным резким запахом (т. пл. —42, т. кип. 116 °С). По химическим свойствам он во многом похож на бензол, но наличие у него аминной функции ведет к появлению некоторых существенных отличий. Так, с водой пиридин смешивается во всех отношениях, имеет в растворе очень слабо выраженные основные свойства ($K = 2 \cdot 10^{-9}$) и обладает большой склонностью к вхождению во внутреннюю сферу комплексных соединений. Примерами таких комплексов могут служить производные пятивалентного рения — красный $[ReO_2Py_4]Cl$ и оранжево-желтый $[ReO_2Py_4]ClO_4$ (где Py — сокращенное обозначение пиридина). Интересно, что при взаимодействии с пиридином пентагалидов ниобия и тантала происходит восстановление этих элементов до четырехвалентного состояния и образуются комплексы состава $[ЭГ_4Py_2]$.

Пиридин хорошо растворяет многие неорганические галогениды (кроме фторидов) и нитраты. Его диэлектрическая проницаемость сравнительно невелика ($\varepsilon = 12{,}5$ при 20 °С), и растворенные вещества лишь умеренно диссоциированы. Например, константа диссоциации $HClO_4$ равна $8 \cdot 10^{-4}$, HNO_3 — $5 \cdot 10^{-5}$, HI — $6 \cdot 10^{-6}$ и NaI — $1 \cdot 10^{-3}$. Растворение в пиридине иода сопровождается частичным образованием $C_5H_5NI_2$, диссоциирующего затем на $C_5H_5NI^+$ и I^- (константа диссоциации $4 \cdot 10^{-8}$). Из других продуктов присоединения пиридина интересны $C_6H_5N \cdot CrO_3$ и $Cr(CO)_3Py_3$. Оба они представляют собой малоустойчивые кристаллические вещества, соответственно оранжевого или красного цвета.

52) Из аналогов пиридина наиболее интересен для общей химии *α,α-дипиридил* ($C_{10}H_8N_2$). Молекула его содержит довольно близко расположенные атомы азота, которыми он и может одновременно присоединяться к комплексообразователю (занимая во внутренней сфере два координационных места). Дипиридил (сокращенно — Dipy) представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 70, т. кип. 273 °С).

Комплексы типа $[ЭDipy_3]$ известны для элементов и в различных степенях окисления. Например, их дают Cr^{3+} (желтый), Cr^{2+} (черный), Cr^+ (синий), Cr^0 (красный), V^{2+} (зеленый), V^+ (красный), V^0 (фиолетовый), V^- (красный). Две последние степени окисления необычны для хрома и три — для ванадия. Аналогичные нейтральные комплексы получены для нульвалентных марганца, ниобия, молибдена и вольфрама. В производных нульвалентных металлов $d(ЭN) \sim 2{,}09$ Å и $\angle NЭN \sim 74°$. Все они легко

окисляются на воздухе. Катионные комплексы были выделены главным образом в форме перхлоратов.

53) Несколько меньшее значение для общей химии имеет похожий на дипиридил по свойствам о р т о · ф е н а н т р о л и н — $C_{12}H_8N_4$ (сокращенно — Phen), также представляющий собой бесцветные кристаллы (т. пл. 100, т. кип. > 300 °C). Примером комплексов с его участием могут служить производные хрома — красный $[Cr(Phen)_3]I_3$, зеленый $[Cr(Phen)_3]I_2$ и черный $[Cr(Phen)_3]I$.

54) При общем амфотерном характере *спиртов* их кислотная функция выражена сильнее основной. Это видно уже из того, что раствор NH_3 в метиловом спирте проводит электрический ток гораздо лучше, чем раствор в нем CH_3COOH. Значение отвечающего кислотной диссоциации ионного произведения $[RON^{2+}][OR]^-$ для CH_3OH было найдено равным $1 \cdot 10^{-17}$, для C_2H_5OH — $8 \cdot 10^{-20}$. Обе молекулы обладают значительным сродством к протону — соответственно 180 и 193 *ккал/моль* (в парах). Вместе с тем из данных распределения протонов между спиртами и водой в жидкой фазе вытекает, что сродство спиртов к протону меньше, чем у воды (169 *ккал/моль* в парах): константы равновесия систем $ROH_2^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + ROH$ равны 139 ($R=CH_3$) или 250 ($R = C_2H_5$). Для равновесия по схеме $OH^- + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O^- + H_2O$ значение константы найдено равным 0,7. В жидком (и твердом) состоянии спирты образуют межмолекулярные водородные связи по типу $\cdots HO(R)\cdots HO(R)\cdots$ Длина такой связи оценивается в 2,66 Å (при —110 °C), а ее энергия — в 5 *ккал/моль*.

55) Продукты замещения водорода в спиртах на металлы (а л к о г о л я т ы) известны для ряда элементов. Как правило, они представляют собой бесцветные твердые или жидкие вещества. Например, $Nb(OCH_3)_5$ плавится при +60 °C, а $Nb(OC_2H_5)_5$ в обычных условиях жидкий. Интересно, что низшие ($R—CH_3$, C_2H_5) алкоголяты $Ta(OR)_5$ более летучи, чем аналогичные соединения ниобия, а высшие ($R—C_3H_7$ и т. д.) — менее летучи. В кристалле CH_3ONa натрий и кислород взаимно тетракоординированы [$d(NaO) = 2{,}32$, $d(CO) = 1{,}41$ Å, $\angle NaOC = 111°$].

56) В качестве продукта замещения спиртового водорода на галоид можно рассматривать м е т и л г и п о х л о р и т (CH_3OCl). Молекула этого газообразного при обычных условиях (т. кип. 12 °C) малоустойчивого вещества характеризуется параметрами: $d(HC) = 1{,}10$. $d(CO) = 1{,}39$, $d(OCl) = 1{,}67$ Å, $\angle HCH = 109°$, $\angle COCl = 113°$.

57) Хотя большинство солей в спиртах практически нерастворимо, однако некоторые растворяются в них даже лучше, чем в воде, как то видно из приводимых ниже данных (в миллимолях на моль растворителя при обычных условиях):

	LiCl	LiI	NH_4Cl	NH_4Br	NH_4NO_3	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$	$BaCl_2$	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
H_2O	350	225	130	140	430	120	150	30	7	30
CH_3OH	320	820	20	40	70	85	370	3	0,6	1,3
C_2H_5OH . . .	265	860	5	15	15	107	175	0,1	0,01	0,05

Данные эти показывают, что растворимость зависит и от катиона, и от аниона соли, причем иногда она изменяется весьма своеобразно. Интересно, что процесс растворения многих солей в CH_3OH более экзотермичен, чем в воде.

58) Первым членом гомологического ряда предельных спиртов является *метиловый спирт* (м е т а н о л). Его в очень больших количествах получают при сухой перегонке древесины и синтетически (по реакции $CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH + 26$ *ккал*). Молекула CH_3OH полярна ($\mu = 1{,}70$) и характеризуется следующими структурными параметрами: $d(HC) = 1{,}09$, $d(CO) = 1{,}43$, $d(OH) = 0{,}95$ Å, $\angle HCH = 109°$, $\angle COH = 108°$ Энергия связи С—О равна 80 *ккал/моль*, а ее силовая константа $k = 5{,}8$. Метанол представляет собой смешивающуюся во всех отношениях с водой бесцветную жидкость (т. пл. —98, т. кип. +65 °C). В парах он частично ассоциирован (с преимущественным образованием тетрамера), а в твердом состоянии для него характерно, по-видимому, образование циклов из трех молекул. На организм человека метиловый спирт оказывает сильное ядовитое действие (нервный и сосудистый яд).

Диэлектрическая проницаемость метанола ($\varepsilon = 31$) значительно меньше, чем у воды, и растворенные в нем электролиты умеренно диссоциированы (например,

константы диссоциации HCl, CsCl и $AgNO_3$ равны соответственно $6 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-2}$). Вместе с тем энергии сольватации ими ионов весьма значительны (*ккал/г-ион*):

H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	I^-
265	127	104	87	81	71	60	54	48

Для H^+ и Li^+ они практически равны энергиям гидратации (V § 8 доп. 20), для прочих катионов несколько больше, а для анионов значительно меньше.

59) Наиболее практически важен *этиловый спирт* (C_2H_5OH), называемый иначе винным. Самый старый дошедший до нас рецепт его получения содержится в относящейся к XII веку копии книги «Ключ живописи» (I § 1 доп. 9) и гласит: «Смешай чистое очень крепкое вино с третьей частью соли и нагрей в соответствующем сосуде: получишь горючую воду, сгорающую не зажигая предмета» (на который налита). Этиловый спирт (т. пл. —117, т. кип. +78 °C) смешивается с водой во всех отношениях. Интересно, что растворимость кислорода в водно-спиртовых смесях меньше, чем то соответствует аддитивности.

Как уже отмечалось (II § 6 доп. 8), спирт образует с водой азеотропную смесь. Последняя кипит лишь на 0,1 °C ниже чистого спирта. Гораздо более низкую точку кипения имеет тройной азеотроп состава (вес.%): 18,5 C_2H_5OH, 7,4 H_2O, 74,1 C_6H_6, иногда используемый для обезвоживания спирта.

Этиловый спирт (этанол) производится в очень больших количествах. Он является, в частности, исходным сырьем для получения одного из важных видов синтетического каучука и часто применяемым горючим реактивных топлив. Для пищевых целей его обычно получают сбраживанием природных продуктов, содержащих в своем составе крахмал или сахар, а для промышленных — синтетически (гидратацией этилена по схеме $CH_2 = CH_2 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + 5$ *ккал*) или химической и биохимической переработкой древесины.

60) Важным представителем класса спиртов является глицерин [$C_3H_5(OH)_3$]. Он представляет собой бесцветную вязкую жидкость, затвердевающую лишь около 0 °C (т. пл. 20, т. кип. 290 °C с частичным разложением) и смешивающуюся с водой во всех отношениях. Глицерин служит, в частности, исходным продуктом для получения взрывчатых веществ (нитроглицерина, динамита). Его дитиопроизводное $CH_2SHCHSHCH_2OH$ («антилюизит») применяется для лечения поражений кожи соединениями мышьяка и ртути.

61) Значительное применение имеет фенол (C_6H_5OH), представляющий собой бесцветную (но постепенно краснеющую на воздухе) хорошо растворимую в воде кристаллическую массу с характерным запахом (т. пл. 43, т. кип. 182 °C). В противоположность большинству других спиртов, фенол имеет ясно выраженный кислотный характер ($K = 1 \cdot 10^{-10}$). С этим связано его иногда употребляемое название — «карболовая кислота».

62) Сернистыми аналогами спиртов являются меркаптаны. Они обладают отвратительным запахом и довольно отчетливо выраженными кислотными свойствами. В воде меркаптаны почти нерастворимы. Для CH_3SH (т. пл. —123, т. кип. +6 °C) определены $\mu = 1{,}26$ и следующие структурные параметры: $d(CH) = 1{,}09$, $d(CS) = 1{,}82$, $d(SH) = 1{,}34$ Å, $\angle HCH = 110°$, $\angle CSH = 97°$. Характерная для меркаптанов сульфгидрильная группа (—SH) входит в состав некоторых жизненно важных ферментов человеческого организма.

63) Наиболее интересной реакцией *простых эфиров* является их взаимодействие с галоидными алкилами, ведущее к образованию комплексных оксониевых соединений по схеме: $ROR + R\Gamma = [OR_3]\Gamma$. Кислород играет в них роль, аналогичную роли азота при подобной же реакции галоидного алкила с третичным амином: $NR_3 + R\Gamma = [NR_4]\Gamma$. Различны лишь координационные числа обоих комплексообразователей: 4 для азота и 3 для кислорода. Получаемые комплексные соединения можно рассматривать как продукты замещения водорода на алкильные радикалы в ионах аммония NH_4^+ и оксония OH_3^+. Подобно самим исходным ионам, устойчивость аммонийных производных значительно выше, чем оксониевых. Однако некоторые представители

последних тоже довольно устойчивы. Например, $[(CH_3)_3O]SbCl_6$ плавится лишь при 157 °С.

64) Простейшим представителем класса *простых эфиров* является газообразный при обычных условиях диметиловый эфир — $(CH_3)_2O$ (т. пл. —138, т. кип. —24 °С). Молекула его полярна ($\mu = 1{,}31$), $d(CO) = 1{,}41$ Å и $\angle COC = 112°$. Атом кислорода способен выступать в качестве донора. Примером может служить равновесие по схеме $(CH_3)_2O + PF_5 \rightleftarrows CH_3OPF_5$, при обычных условиях на 90% смещенное вправо.

65) Несравненно чаще встречается в практике этиловый эфир — $(C_2H_5)_2O$, получаемый обычно действием этилового спирта на серную кислоту (водоотнимающее средство) при повышенной температуре. В связи с таким способом получения этиловый эфир иногда неправильно называют «серным». Этиловый (точнее, диэтиловый) эфир представляет собой бесцветную летучую жидкость (т. пл. —116, т. кип. +35,5 °С). Пары его легко воспламеняются на воздухе, а при вдыхании вызывают состояние опьянения и затем наркоза. В воде этиловый эфир заметно растворим (V § 2 доп. 20).

Этиловый эфир обычно называют просто «эфиром». Он хорошо растворяет лишь немногие соли (LiBr, LiI, $LiClO_4$, $AgClO_4$). Эфирный раствор LiBr (растворимость до 1,2 *М* при 25 °С) содержит тетрамеры $(LiBr)_4$. Он растворяет ряд нерастворимых в эфире бромидов за счет комплексообразования по схеме, например: $2LiBr + MnBr_2 = Li_2MnBr_4$. Подобно воде, эфир способен образовывать ассоциаты с протоном. Примером соединений такого типа может служить красный кристаллический $[(C_2H_5)_2OHO(C_2H_5)_2][ReOCl_5]$.

66) Следует отметить, что при длительном хранении эфира (особенно — на свету) в нем постепенно накапливается перекись этила — $(C_2H_5)_2O_2$. Перегонка такого эфира нередко заканчивается сильным взрывом. Установить наличие перекиси можно с помощью KI, а разрушить ее перед перегонкой (которую никогда не следует доводить до конца) — подкисленным раствором $FeSO_4$.

67) Строение трехчленного цикла из двух CH_2-групп и атома кислорода [$d(CC) = 1{,}56$, $d(CO) = 1{,}45$ Å] имеет полярная ($\mu = 1{,}88$) молекула окиси этилена $[(CH_2)_2O]$. Это устойчивое до 300 °С, газообразное при обычных условиях и хорошо растворимое в воде вещество (т. пл. —112, т. кип. +11 °С) является важным полупродуктом многих органических производств. Интересно, что уже небольшая присадка окиси этилена существенно повышает текучесть воды. Имидный аналог этиленоксида — этиленимин $(CH_2)_2NH$ (т. кип. 56 °С) оказался сильнейшим мутагеном (т. е. веществом, резко изменяющим наследственные признаки).

68) В качестве среды, удобной для проведения некоторых реакций, следует отметить тетрагидрофуран — $(CH_2)_4O$. Молекула его полярна ($\mu = 1{,}63$) и имеет строение пятичленного цикла из четырех метиленовых групп и атома кислорода [$d(CH) = 1{,}11$, $d(CC) = 1{,}54$, $d(CO) = 1{,}43$ Å]. Тетрагидрофуран (сокращенно — ТГФ) представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —108, т. кип. 66 °С), умеренно растворимую в воде. Интересным примером проведенной в нем реакции может служить изомеризация нитрильного комплекса в изонитрильный: $Э(CO)_5NCH \rightarrow Э(CO)_5NC^- \rightarrow Э(CO)_5CN^- \rightarrow Э(CO)_5CNH$ (где Э — Cr, W). Интересны также некоторые полученные в нем соединения, например кристаллические комплексы типа $Li[Э(Dipy)_3] \cdot 4ТГФ$, известные для ванадия (черный), ниобия (черный) и марганца (коричнево-фиолетовый), со значностью комплексообразователя —1. Как и в случае эфира (доп. 66), при хранении ТГФ в нем может накапливаться взрывоопасное перекисное производное.

69) Интересен циклический эфир $O(—CH_2—CH_2—)_2O$ (диоксан), представляющий собой бесцветную жидкость (т. пл. 12, т. кип. 101 °С). Для его молекулы даются следующие структурные параметры: $d(CC) = 1{,}52$, $d(CO) = 1{,}42$ Å, $\angle CCO = 109°$, $\angle COC = 113°$. Диоксан имеет очень низкую диэлектрическую проницаемость ($\varepsilon = 2$) и смешивается с водой во всех отношениях. Это позволяет готовить смеси, характеризующиеся любым значением диэлектрической проницаемости от 80 до 2 (рис. X-34), что весьма важно для некоторых научных исследований. При хранении диоксана в нем могут накапливаться взрывчатые перекиси (хранить рекомендуется над $FeSO_4$). На диоксановых растворах $HClO_4$ было показано, что при введении в них даже малых

количеств воды протон присоединяет не одну, а две ее молекулы (с образованием ассоциатов $H_5O_2^+ClO_4^-$).

70) Как среда для синтезов некоторых неорганических соединений интересен диметиловый эфир диэтиленгликоля — $O(CH_2CH_2OCH_3)_2$. Обычно это вещество (т. кип. 161 °С) упоминается в литературе под сокращенным названием «диглим».

71) Простейшим тиоэфиром является диметилсульфид — $(CH_3)_2S$ (т. пл. —83, т. кип. 38 °С). Его молекула полярна ($\mu = 1{,}50$), $d(CS) = 1{,}80$ Å, $\angle CSC = 99°$. Тиоэфиры нерастворимы в воде и обладают склонностью к реакциям присоединения. Особенно устойчивы их хорошо кристаллизующиеся соли, производящиеся от катиона $[(CH_3)_3S]^+$, например $(CH_3)_3SI$. Интересно, что склонность к комплексообразованию у простейших органических производных серы и кислорода изменяется различно: $OH_2 > OHR > OR_2$, но $SH_2 < SHR < SR_2$ (где R — органический радикал).

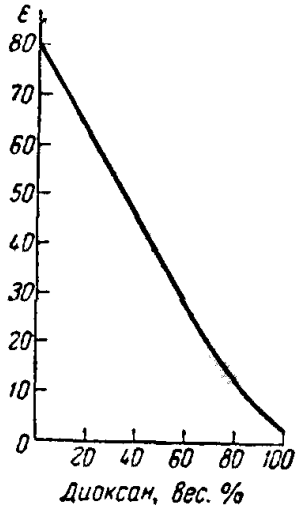


Рис. X-34. Диэлектрические проницаемости в системе вода — диоксан (при 20 °С).

72) Первым членом гомологического ряда альдегидов является формальдегид (HCHO). Получают его обычно каталитическим окислением метанола (по схеме $2CH_3OH + O_2 = 2H_2O + 2H_2CO + 81$ *ккал*). Молекула H_2CO полярна ($\mu = 2{,}34$) *и имеет плоское строение со следующими параметрами:* $d(HC) = 1{,}12$ Å, $\angle HCH = 116°$, $d(CO) = 1{,}21$ Å, $k(CO) = 12{,}1$. Формальдегид представляет собой бесцветный газ (т. пл. —118, т. кип. —19 °С) с характерным резким запахом. Его 37%-ный водный раствор (с примесью 6 ÷ 15% CH_3OH и 0,03% HCOOH) под названием формалина применяется для дезинфекции. Полимеризацией формальдегида может быть получен его твердый полимер — $(H_2CO)_n$ — «параформ». При взаимодействии формальдегида с PH_3 в солянокислой среде по реакции $PH_3 + 4H_2CO + HCl = [P(CH_2OH)_4]Cl$ образуется производное фосфония (IX § 5 доп. 14), представляющее собой растворимое в воде бесцветное кристаллическое вещество. Интересно, что молекулы формальдегида были обнаружены в космическом пространстве.

73) Следующий член гомологического ряда альдегидов — ацетальдегид (CH_3CHO) — получают обычно из ацетилена по схеме: $C_2H_2 + H_2O = CH_3CHO$. Для параметров его молекулы даются значения: $d(CC) = 1{,}52$, $d(CO) = 1{,}21$ Å, $\angle CCO = 124°$. Ацетальдегид (т. пл. —123, т. кип. +21 °С) очень легко превращается в тример (т. н. паральдегид) или тетрамер (т. н. метальдегид), циклические молекулы которых образованы атомами кислорода и группами $CHCH_3$. Паральдегид представляет собой жидкость (т. пл. 12, т. кип. 124 °С), а метальдегид — кристаллическое вещество, при нагревании возгоняющееся. Нагревание обоих полимеров с каплей серной кислоты ведет к их деполимеризации. Паральдегид обладает наркотическим действием. Метальдегид находит бытовое применение в качестве горючего (под названием «твердый спирт»).

74) Различные *полимеры* с каждым годом завоевывают новые области применения. По своему строению их макромолекулы (т. е. молекулы, состоящие из очень многих атомов) обычно являются продуктами последовательного сочетания друг с другом большого числа однотипных структурных элементов, например:

$-CH_2-O-$	для полиформальдегида
$-CH_2-CH(CN)-$	» «нитрона» («орлона»)
$-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-$	» «плексигласа»
$-(CH_2)_2-OC(O)-C_6H_4-C(O)O-$	» «лавсана» («терилена»)
$-NH(CH_2)_5CO-$	» «капрона» («перлона»)
$-CO-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH-$	» «найлона» («анида»)
$-CO(CH_2)_4CO-NH(CH_2)_6NH-$	» «энанта»

Ежегодная мировая выработка различных полимеров, а также пластических масс и искусственных волокон на их основе исчисляется миллионами тонн и продолжает

быстро возрастать. Продукция СССР составила в 1972 г. 2781 тыс. *т*. О достижениях в области химии полимеров имеется специальная монография *.

75) Особое значение для химии имеют т. н. *ионообменные смолы* («иониты»), характеризующиеся сильно выраженной адсорбционной способностью по отношению к катионам — катиониты (например, смолы на основе формальдегида и фенола) или анионам — аниониты (например, смолы на основе формальдегида и мочевины). Пользование такими смолами позволяет во многих случаях избирательно извлекать из растворов те или иные элементы. По ионитам и их применению имеется обзорная статья **.

76) Простейшим представителем класса *кетонов* является ацетон (CH_3COCH_3), широко используемый в качестве растворителя многих веществ. Он может быть получен, например, по протекающей при 400 °C реакции: $(CH_3COO)_2Ca = CaCO_3 + (CH_3)_2CO$. Молекула его полярна ($\mu = 2{,}90$) и характеризуется следующими параметрами: $d(CC) = 1{,}52$, $d(CO) = 1{,}21$ Å, $\angle CCC = 116°$. Ацетон представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом (т. пл. —94, т. кип. +57 °C), смешивающуюся с водой в любых соотношениях. Диэлектрическая проницаемость ацетона довольно велика ($\varepsilon = 22$), и он хорошо растворяет некоторые соли (NaI, $Ca(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $AgClO_4$, $KMnO_4$ и др.). Как видно из значений констант диссоциации KI ($9 \cdot 10^{-3}$), $HClO_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$) и HCl ($5 \cdot 10^{-9}$), электролитическая диссоциация в ацетонных растворах невелика.

77) При 700 °C пары ацетона разлагаются по схеме $CH_3COCH_3 = CH_4 + H_2CCO$ с образованием метана и кетена. Молекула $H_2C{=}C{=}O$ полярна ($\mu = 1{,}41$) и характеризуется следующими параметрами: $d(CC) = 1{,}31$ Å, $\kappa(CC) = 9{,}8$, $d(CO) = 1{,}16$ Å, $\kappa(CO) = 15{,}5$. Наличие при центральном атоме углерода кумулированных (одновременно двух) двойных связей сообщает кетену (т. пл. —135, т. кип. —41 °C) исключительно высокую реакционную способность.

78) Сернистый аналог ацетона — диметилсульфоксид (т. пл. 6 °C) является одним из наиболее универсальных растворителей. Молекула $(CH_3)_2SO$ полярна ($\mu = 4{,}0$), имеет пирамидальную структуру и характеризуется параметрами $d(CS) = 1{,}81$ Å, $\angle CSC = 97°$, $d(SO) = 1{,}47$ Å, $\angle OSC = 107°$. При нагревании выше 90 °C диметилсульфоксид начинает разлагаться (но под уменьшенным давлением перегоняется без разложения). Он смешивается с водой и обычными органическими растворителями (кроме предельных углеводородов), а сам нередко используется как хороший растворитель, в частности, при определении молекулярных весов полимеров.

В отличие от воды, гидратирующей и катионы и анионы, диметилсульфоксид (сокращенно ДМСО) сольватирует только катионы. Реакции анионного обмена [типа $A^+ + X^- + BY \rightleftarrows A^+ + (XBY)^- \rightleftarrows A^+ + Y^- + BX$] осуществляются в нем с участием «голых» анионов и поэтому протекают несравненно быстрее, чем в обычных растворителях.

Диметилсульфоксид способен проникать сквозь кожу и быстро распределяться по всему телу, оказывая болеутоляющее действие. На этом основано его использование для безукольного введения в организм некоторых лекарств (например, инсулина). Весьма важно то обстоятельство, что ДМСО предотвращает образование ледяных кристаллов при замораживании биологических препаратов (ср. IV § 3 доп. 26). Достаточно высокопроцентные его смеси с водой не кристаллизуются даже при температуре жидкого азота.

79) Окислением $(CH_3)_2SO$ может быть получен диметилсульфон — $(CH_3)_2SO_2$, являющийся структурным аналогом серной кислоты $[(HO)_2SO_2]$, с параметрами $d(HC) = 1{,}08$, $d(CS) = 1{,}77$, $d(SO) = 1{,}43$ Å, $\angle HCH = 110°$, $\angle CSC = 103°$, $\angle OSO = 127°$. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 109, т. кип. 238 °C), растворимое в воде и очень устойчивое к действию восстановителей.

80) Важным для общей химии кетоном является ацетилацетон — $C_5H_8O_2$,

* Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М., «Наука», 1965. 415 с.

** Рябчикова Д. И., Терентьева Е. А., Успехи химии. 1950, № 2, 220.

который представляет собой пахучую жидкость (т. кип. 137 °С), растворимую в воде и обладающую слабо выраженными кислотными свойствами ($K = 1 \cdot 10^{-9}$). В ацетилацетоне осуществляется таутомерное равновесие двух разных структур:

$$CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3 \rightleftarrows CH_3—C(OH)=CH—CO—CH_3$$

кетонная форма — энольная форма

Водород группы C(OH) энольной формы (которой в равновесии примерно 75%) легко замещается на металл, а кислород группы CO способен образовывать с ним же донорно-акцепторную связь. Таким образом, каждая молекула ацетилацетона оказывается связанной с металлом одновременно двумя своими частями. Подобные ацетилацетонаты известны для ряда элементов. Многие из них могут быть получены просто смешиванием ацетилацетона с взвешенными в воде свежеосажденными гидроокисями металлов. Как правило, ацетилацетонаты малорастворимы в воде (и являются неэлектролитами), но хорошо растворяются в органических жидкостях (даже в углеводородах). Примерами могут служить черный $Mn(C_5H_7O_2)_3$ (разл. при 150 °С) и возгоняющийся в вакууме без разложения красно-фиолетовый $Cr(C_5H_7O_2)_3$. Схема

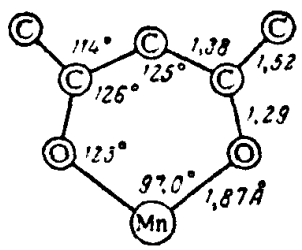


Рис. X-35. Схема координации атомов в ацетилацетонатах Mn и Cr.

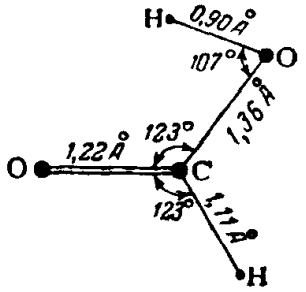


Рис. X-36. Строение молекулы муравьиной кислоты.

характерных для них координаций атомов показана на рис. X-35 (средняя энергия связи CrO оценивается в 56 *ккал/моль*).

81) Первым членом гомологического ряда *кислот* является муравьиная (HCOOH). Молекула ее полярна ($\mu = 1{,}35$) и имеет показанную на рис. X-36 плоскую структуру. Сродство молекулы HCOOH к протону оценивается в 185 *ккал/моль*.

Муравьиная кислота представляет собой смешивающуюся с водой бесцветную жидкость (т. пл. 8, т. кип. 101 °С) с высоким значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 56$ при 25 °С) и очень резким запахом. Ее собственная электролитическая диссоциация характеризуется ионным произведением $[HCOOH_2^+][HCOO^-] = 5 \cdot 10^{-7}$, а растворенная в ней $HClO_4$ ведет себя, как сильная кислота ($K = 5 \cdot 10^{-1}$). В парах муравьиной кислоты имеет место димеризация по схеме $2HCOOH \rightleftarrows (HCOOH)_2 +$ 14 *ккал* за счет образования водородных связей (между гидроксильными водородами и карбонильными кислородами). Присутствие в молекуле муравьиной кислоты ($K = 2 \cdot 10^{-4}$) при одном и том же атоме углерода связей C—H и C=O ведет к тому, что она (подобно альдегидам) является сильным восстановителем. Соли ее (муравьинокислые, или формнаты), как правило, легкорастворимы. Интересно, что $Cr(HCOO)_2$ способен, по-видимому, существовать в двух формах — синей мономолекулярной и красной бимолекулярной. Разбавленный (1—1,5%) водный раствор HCOOH под названием «муравьиный спирт» употребляется для втираний при лечении ревматизма.

82) Термическое разложение пара муравьиной кислоты, пропускаемого сквозь нагретую стеклянную трубку, приблизительно в равной мере идет по двум направлениям:

$$\text{I. } HCOOH = H_2O + CO \quad \text{и} \quad \text{II. } HCOOH = CO_2 + H_2$$

При использовании в качестве катализатора окиси алюминия практически осуществляется только первый процесс, при использовании окиси цинка — второй (ср. VIII § 3 доп. 5).

83) Из производных муравьиной кислоты интересен формамид ($HCONH_2$). Молекула его полярна ($\mu = 3{,}71$) и имеет следующие параметры: $d(HC) = 1{,}10$,

$d(CN) = 1{,}38$, $d(NH) = 1{,}01$, $d(CO) = 1{,}19$ Å, $\angle HCN = 113°$, $\angle HNH = 119°$, $\angle NCO = 124°$. Формамид представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 3, т. кип. 211 °С). Он обладает очень высоким значением диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 110$ при 25 °С) и является хорошим ионизирующим растворителем многих солей. Как правило, они растворимы хуже, чем в воде (причем по ряду анионов I—Br—Cl растворимость уменьшается). Ниже сопоставлена растворимость при 25 °С некоторых солей калия (*г*/100 *г*):

KNCS	KH_2PO_4	K_2HPO_4	K_3PO_4	$K_3[Fe(CN)_6]$	$K_4[Fe(CN_6)]$
88,6	1,2	4,1	4,5	2,7	14,7

Из реакций в формамиде следует отметить количественно протекающую (при 80 °С за 30 *мин*) по уравнению: $2S + 2NaNO_2 = Na_2S_2O_3 + N_2O$. Она может быть использована для получения чистого безводного $Na_2S_2O_3$.

84) Ближайший аналог формамида — диметилформамид, $[HCON(CH_3)_2]$, как универсальный растворитель весьма похож на диметилсульфоксид (доп. 78). Он имеет более широкую область жидкого состояния (т. пл. —61, т. кип. 153 °С) и более термически устойчив, но не обладает физиологической активностью. Оба эти вещества — диметилсульфоксид и диметилформамид (сокращенно ДМФА) — иногда называют «сверхрастворителями».

85) Чаще всего встречается в практике второй член гомологического ряда кислот — уксусная кислота (CH_3COOH), представляющая собой бесцветное вещество с характерным запахом (т. пл. 17, т. кип. 118 °С). В парах она частично димеризована (подобно HCOOH), а в жидком состоянии диссоциирована очень мало: $[CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-] = 1 \cdot 10^{-12}$.

Как растворитель уксусная кислота в общем похожа на воду и растворяет многие неорганические вещества (например, один ее объем растворяет около 300 объемов SO_2). Из солей в ней растворимы главным образом галогениды (кроме фторидов) и нитраты, тогда как сульфаты нерастворимы. Диэлектрическая проницаемость уксусной кислоты мала ($\varepsilon = 6$), и растворенные соли малодиссоциированы (например, $K = 7 \cdot 10^{-7}$ для LiBr, $1 \cdot 10^{-7}$ для NaBr и $3 \cdot 10^{-6}$ для $NaClO_4$). Безводная («ледяная») CH_3COOH является плохим акцептором протонов. Поэтому растворенные в ней неорганические кислоты ведут себя, как слабые электролиты, диссоциация которых по ряду $HClO_4$ ($1 \cdot 10^{-3}$) — HBr ($8 \cdot 10^{-5}$) — H_2SO_4 ($K_1 = 3 \cdot 10^{-5}$) — HCl ($3 \cdot 10^{-6}$) — HNO_3 ($4 \cdot 10^{-8}$) уменьшается. С водой уксусная кислота смешивается в любых соотношениях, причем ведет себя в растворе, как слабая кислота ($K = 2 \cdot 10^{-5}$). Большинство ее солей (называемых уксуснокислыми или ацетатами) хорошо растворимо в воде. Многие хорошо растворяются и в уксусной кислоте. Калийацетат находит медицинское использование (как мочегонное).

Уксусная кислота известна в Европе с IX века и широко применяется в промышленности. Поступающий в продажу под названием «уксусная эссенция» 80%-ный раствор CH_3COOH служит для приготовления уксуса, т. е. разбавленного (5—7%) раствора CH_3COOH, потребляемого в качестве вкусового вещества.

86) Действием на ледяную CH_3COOH некоторых водоотнимающих веществ (например, фосгена) может быть получен уксусный ангидрид — $(CH_3CO)_2O$. Он представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —73, т. кип. 140 °С), обратно присоединяющую воду с заметной скоростью лишь при нагревании.

87) Замена в метильном радикале CH_3COOH водородов на фтор ведет к образованию трифторуксусной кислоты — CF_3COOH. Она представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —15, т. кип. 72 °С) с довольно низкой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon = 8{,}5$) и является сильной кислотой ($K = 1{,}1$). С удалением карбоксильной группы от атомов фтора сила фторированных органических кислот последовательно убывает и $CF_3(CH_2)_3COOH$ по силе ($K = 3 \cdot 10^{-5}$) уже почти равна уксусной кислоте. Для CF_3COOH известны соли (трифторацетаты) ряда металлов. Все они ядовиты. Соль натрия находит использование в сельском хозяйстве (как эффективное средство против грызунов). При низких температурах обменным разложением с XeF_2

были получены неустойчивые $CF_3COOXeF$ и $(CF_3COO)_2Xe$. Трифторуксусная кислота является хорошим растворителем многих веществ.

88) Большое значение для решения ряда задач химии (аналитической практики, разделения некоторых элементов, умягчения воды и др.) имеют два азотных производных CH_3COOH. Нитрилотриуксусная кислота $[N(CH_2COOH)_3]$ характеризуется константами диссоциации $K_1 = 2 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ и $K_3 = 5 \cdot 10^{-11}$, а этилендиаминтетрауксусная $[(HOOCCH_2)_2N—CH_2—CH_2—N(CH_2COOH)_2]$ — константами $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 7 \cdot 10^{-7}$ и $K_4 = 6 \cdot 10^{-11}$. Обе они обладают сильно выраженной склонностью к образованию прочных комплексных соединений с рядом металлов, одновременно за счет замещения водородов карбоксильных групп и донорной функции атомов азота. Практически обычно используются натриевые соли обеих кислот (которые носят технические названия «трилон А» и «трилон Б»).

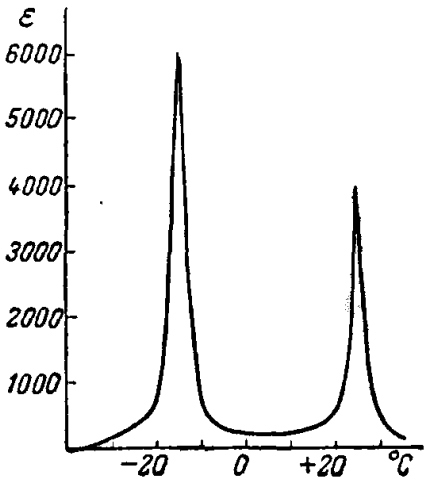


Рис. X-37. Зависимость диэлектрической проницаемости сегнетовой соли от температуры (в слабых полях).

89) Простейшим представителем двухосновных органических кислот является щавелевая (HOOC—COOH), молекула которой слагается из двух карбоксильных групп. Она обладает плоской *транс*-структурой с параметрами $d(CC) = 1{,}54$, $d(C=O) = 1{,}22$, $d(C—O) = 1{,}37$ Å, $\angle CC=O = 122°$, $\angle OCO = 125°$.

Щавелевая кислота ($K_1 = 7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6 \cdot 10^{-5}$) представляет собой белое кристаллическое вещество (т. пл. 189 °С), довольно хорошо растворимое в воде (1 : 10 по массе при обычных условиях). Большинство ее солей (называемых щавелевокислыми или оксалатами) труднорастворимо в воде. Интересно, что оксалаты K, Rb, Cs выделяются с кристаллизационной водой, а оксалаты Li и Na — без нее (как правило, для солей щелочных металлов наблюдается обратное). Из производных обычных катионов легкорастворимы только соли Na^+, K^+ и NH_4^+. Однако многие малорастворимые оксалаты растворяются в избытке растворимого оксалата за счет комплексообразования по схеме, например: $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 = 2Na_3[Cr(C_2O_4)_3]$. Как правило, оксалатные комплексы устойчивы. При действии сильных окислителей ($KMnO_4$ и др.) щавелевая кислота довольно легко окисляется до CO_2 и H_2O. Напротив, под действием металлического калия (при 200—300 °С) двуокись углерода восстанавливается до соли щавелевой кислоты: $2CO_2 + 2K = K_2C_2O_4$.

90) Также двухосновная винная кислота [HOOC—CH(OH)—CH(OH)—COOH] ($K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 5 \cdot 10^{-5}$) представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 170 °С), хорошо растворимые в воде. Как простые, так и комплексные ее соли (тартраты) известны для многих металлов.

Смешанная соль винной кислоты состава $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ («сегнетова соль») является первым изученным представителем *сегнетоэлектриков*, т. е. веществ, кристаллы которых под действием электрического поля проявляют аномально большие значения диэлектрической проницаемости. Свойство это ограничено определенным температурным интервалом (рис. X-37).

Если кристалл сегнетоэлектрика подвергнуть сжатию или растяжению, то на его противоположных поверхностях возникают электрические заряды разных знаков (т. н. прямой пьезоэлектрический эффект). Наоборот, наложение на сегнетоэлектрик электрического поля вызывает некоторое изменение его размеров (т. н. обратный пьезоэлектрический эффект). Оба эти эффекта обусловлены смещением друг относительно друга пространственных решеток катионов и анионов данного вещества. Сегнетоэлектрики находят разнообразное использование в электротехнике.

91) По своему составу *жиры* являются сложными эфирами глицерина и различных органических кислот, главным образом пальмитиновой $(C_{15}H_{31}COOH)$,

стеарновой ($C_{17}H_{35}COOH$) и олеиновой ($C_{17}H_{33}COOH$). Первые две кислоты относятся к предельным, а последняя содержит в молекуле одну двойную связь. Их относительные количества определяют физические свойства жировых веществ: твердые жиры (например, баранье сало) содержат больше эфиров стеариновой и пальмитиновой, жидкие (например, подсолнечное масло) — олеиновой кислоты. В коровьем масле содержится также значительное количество глицеринового эфира масляной кислоты (C_3H_7COOH). Как растворитель часто используется этиловый эфир уксусной кислоты — $CH_3COOC_2H_5$ (этилацетат), представляющий собой малорастворимую в воде бесцветную жидкость (т. пл. —83, т. кип. 77 °С).

92) Из сложных эфиров неорганических кислот следует особо отметить трибутилфосфат [$OP(OC_4H_9)_3$]. Он представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —80, т. кип. 289 °С с разл.), практически нерастворимую в воде. Трибутилфосфатом ($\mu = 3{,}01$ в CCl_4) часто пользуются для выделения некоторых элементов из их смесей с помощью распределения между двумя растворителями (VII § 4 доп. 13).

93) Другим важным представителем сложных эфиров неорганических кислот является азотный эфир глицерина — т. н. нитроглицерин [$C_3H_5(ONO_2)_3$]. Он представляет собой тяжелую маслообразную жидкость (т. пл. 14 °С), характеризующуюся чрезвычайной взрывчатостью. Пропитанный нитроглицерином трепел носит название динамита и применяется в качестве бризантного взрывчатого вещества. В смесях с пироксилином и некоторыми другими добавками нитроглицерин дает студнеобразную массу, которая служит для изготовления бездымных порохов.

94) Большинство других взрывчатых веществ относится к классу органических *нитросоединений*, характеризующихся наличием в молекуле нитрогрупп (—NO_2), присоединенных к атомам углерода посредством связей C—N. Примером соединений этого типа может служить нитробензол ($C_6H_5NO_2$). Он представляет собой почти нерастворимую в воде жидкость (т. пл. 6, т. кип. 211 °С) с характерным запахом горького миндаля.

Наличие в молекуле нитробензола одной нитрогруппы еще не сообщает ей свойств взрывчатого вещества. Дальнейшее накопление таких групп ведет к их появлению: производные бензола или толуола с тремя и четырьмя нитрогруппами в молекуле становятся взрывчатыми веществами бризантного действия (технические названия — мелинит, тротил, тетрил и т. д.).

95) Простейшим органическим нитросоединением является нитрометан — CH_3NO_2 (т. пл. —17, т. кип. 101 °С). Молекула его полярна ($\mu = 2{,}71$)) и характеризуется структурными параметрами $d(CN) = 1{,}49$, $d(NO) = 1{,}22$ Å, $\angle ONO = 127°$. Для силовой константы связи C—N дается значение $k = 4{,}7$. Присоединение нитрогруппы к атому C настолько усиливает поляризацию связей C—H, что нитрометан в водном растворе ведет себя, как слабая кислота ($K_1 = 1 \cdot 10^{-11}$). Кислотная функция динитрометана выражена уже отчетливо ($K_1 = 3 \cdot 10^{-4}$), а $HC(NO_2)_3$ (т. пл. 25 °С, $\mu = 2{,}7$) является сильной кислотой ($K = 7 \cdot 10^{-1}$), для которой известен ряд солей. Сам тринитрометан (иначе, нитроформ) бесцветен, а ион $[C(NO_2)_3]^-$ имеет желтую окраску. Тетранитрометан представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 14, т. кип. 126 °С), способную разлагаться со взрывом. Затвердевающая лишь при —30 °С смесь 70% $C(NO_2)_4$ и 30% N_2O_4 может быть использована в качестве окислителя реактивных топлив.

96) Интересны смешанные нитроцианидные производные метана — солеобразный $NaC(NO_2)_2CN$ и получаемый действием фтора на его водный раствор $FC(NO_2)_2CN$. Последнее соединение представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —13, т. кип. 74 °С).

97) Обычное *мыло* состоит в основном из смеси натриевых солей стеариновой и пальмитиновой кислот. При изготовлении жидкого мыла («зеленое мыло») исходят из различных растительных масел и KOH, поэтому в нем преобладает олеиновокислый калий. Кроме этих солей, в состав мыла вводят обычно ряд различных примесей, в частности — красящих и пахучих веществ. Важным побочным продуктом мыловаренного производства является глицерин.

Моющее действие мыла связано с его частичным гидролитическим разложением на свободную щелочь и жирные кислоты: продукты гидролиза снимают жировые вещества пота, удерживающие грязь на руках, белье и т. д. Интересно, что в Месопотамии мыло производилось и потреблялось еще за 2200 лет до н. э. (I § 1 доп. 2).

98) В настоящее время обычное мыло все более заменяют различные синтетические моющие средства. Как правило, основой их являются углеводороды с общим числом атомов C от 12 до 20 и различным строением, в которых часть атомов водорода замещена на атомы или радикалы, сообщающие молекулам достаточную растворимость в воде. Различают анионоактивные (как и обычное мыло), катионоактивные, амфотерные и неионогенные моющие вещества. Первые обычно характеризуются наличием в их составе группы $-SO_3Na$ (с ионогенным натрием), вторые — группы $-NR_3Cl$ (с ионогенным хлором), третьи — одновременно групп и того и другого типа, а характерной для четвертых (неионогенных) является общая формула $R-R_1-CH_2CH_2O\cdots CH_2CH_2O\cdots CH_2CH_2OH$, где R — углеводородный радикал, а R_1 — двухвалентный атом (O, S) или радикал ($-CH_2-NH-$, $-CO-NH-$ и др.). Почти все синтетические моющие средства имеют перед обычным мылом то важное преимущество, что безотказно действуют и в жесткой воде.

99) В основе большей части стиральных порошков лежат додецилбензолсульфонаты («сульфонолы») общей формулы $RC_6H_4SO_3Na$, где R представляет собой углеводородную цепь, обычно содержащую 12 атомов углерода. Интересно, что почвенные бактерии разлагают уносимые сточными водами сульфонолы тем легче, чем менее разветвлена углеводородная цепь.

100) Простейшей *аминокислотой* является аминоуксусная (иначе глицин, или гликокол) — NH_2CH_2COOH. Она представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, легкорастворимое в воде. Кислотные свойства глицина выражены лишь очень слабо ($K = 2 \cdot 10^{-11}$). Наличие у него основных свойств выявляется при взаимодействии с водой: $OH_2 + NH_2CH_2COOH \rightleftarrows OH' + {}^{\cdot}HNH_2CH_2COOH$. Выражены эти свойства еще слабее кислотных ($K = 3 \cdot 10^{-12}$). Изоэлектрическая точка глицина лежит при pH = 6,2.

Помимо обычной электролитической диссоциации в растворах глицина имеет место равновесие между двумя его формами — нейтральной молекулой и т. н. биполярным ионом: $NH_2CH_2COOH \rightleftarrows {}^{+}HNH_2CH_2COO^{-}$. Реакции последнего с кислотами и основаниями идут по схемам: ${}^{+}HNH_2CH_2COO^{-} + H^{+} \rightleftarrows {}^{+}HNH_2CH_2COOH$ и $OH^{-} + {}^{+}HNH_2CH_2COO \rightleftarrows H_2O + NH_2CH_2COO^{-}$, т. е. получаются такие же конечные продукты, как из нейтральной молекулы. Судя по высокой температуре плавления глицина (233 °C с разлож.), кристалл его образован именно биполярными ионами ${}^{+}NH_3CH_2COO^{-}$. Из простых производных глицина интересна хорошо кристаллизующаяся синяя соль меди.

101) Присоединение ряда молекул глицина друг к другу с отщеплением воды по схеме

$$\cdots\overline{H|NHCH_2CO|OH} + \overline{H|NHCH_2CO|OH}\cdots$$

может служить упрощенной моделью процесса, ведущего к образованию белковых частиц.

Глицин является простейшей из 20 различных аминокислот, входящих в состав белков человеческого тела. Все они относятся к т. н. α-аминокислотам, т. е. содержат группы $-NH_2$ и $-COOH$ при одном и том же атоме углерода. Их общая формула, как правило, имеет вид $H_2NC(H)(R)COOH$ с различными радикалами R. Часть этих аминокислот (одиннадцать) может быть синтезирована самим человеческим организмом, а остальные (девять) являются незаменимыми, т. е. должны входить в состав пищи. По использованию смесей аминокислот в питании человека имеется обзорная статья *.

* Беликов В. М., Бабаян Т. Л., Успехи химии, 1971, № 5, 828.

102) Из отдельных аминокислот наиболее общий интерес представляет глутаминовая ($R = CH_2CH_2COOH$). Она не является незаменимой, но входит в состав таких важных органов, как сердечная мышца и мозг (последний содержит ее 0,15% по массе). Основная физиологическая роль глутаминовой кислоты заключается, по-видимому, в связывании (с последующим выводом из организма) отравляющего нервные ткани аммиака, частично образующегося при распаде белков. Удивительной особенностью этой кислоты (или ее натриевой соли) является способность уже в очень малых количествах улучшать вкус самой разнообразной пищи. Предполагается, что это связано со стимулированием вкусовых нервов. Ежегодное мировое производство глутаминовой кислоты и глутамата натрия исчисляется десятками тысяч тонн.

103) Растительные, и особенно животные, организмы в целом содержат гораздо больше различных химических элементов, чем отдельно взятые белки. Ниже в качестве примера приводится средний химический состав человека (по В. И. Вернадскому), причем элементы объединены в группы по порядку уменьшения их весового процентного содержания:

I.	больше	10	O (65,04), C (18,25), H (10,05);
II.	»	1	N (2,65), Ca (1,4)
III.	»	0,1	P (0,8), K (0,27), Na (0,26), Cl (0,25), S (0,21)
IV.	»	0,01	Mg, Fe
V.	»	0,001	Zn, Si
VI.	»	0,0001	Al, Br, Cu, F, I, Mn
VII.	»	0,00001	As, B, Pb, Tl

Интересно, что отдельные элементы, характеризующиеся очень небольшим общим содержанием, концентрируются по преимуществу в определенных частях организма. Так, относительно много Cu содержит печень, Ag — головной мозг, Si — легкие, Mn — сердце, Sn — язык, Zn — зубы, As — ногти и т. д.

104) Существование изомерии было ясно М. В. Ломоносову. В сочинении «Элементы математической химии» (1741 г.) он писал: «Корпускулы однородны, если состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом; корпускулы разнородны, когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе; от этого зависит бесконечное разнообразие тел». Под «элементом» М. В. Ломоносов понимал атом, под «корпускулой» — молекулу.

Экспериментально изомерия открыта Либихом (1824 г.), показавшим, что общая формула изучавшегося им гремучекислого серебра (AgCNO) тождественна с общей формулой полученного ранее Велером циановокислого серебра (AgNCO), тогда как свойства обоих веществ различны. Результаты эти первоначально показались большинству химиков неправдоподобными, однако затем были обнаружены и другие аналогичные случаи, заставившие признать возможность такого различия в единстве. Общая трактовка явления изомерии была впервые дана А. М. Бутлеровым (1861 г.).

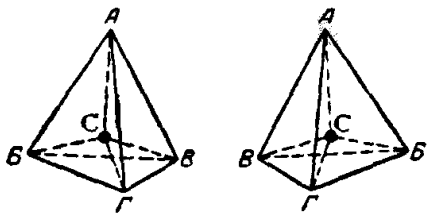


Рис. X-38. Схема стереоизомерии.

105) Не касаясь отдельных разновидностей изомерии органических соединений (подробно рассматриваемой в курсах органической химии), следует отметить лишь то, что она может быть обусловлена не только изменением порядка распределения связей, но и различным пространственным размещением тех или иных атомов или радикалов в молекуле. Один из случаев такого типа изомерии, называемой *стереоизомерией*, схематически показан на рис. X-38. Если представить себе, что расположенные около атома четыре заместителя (атома или радикала) различны, то оба приведенные на рис. X-38 тетраэдра являются зеркальными изображениями один другого (как, например, правая и левая руки) и не могут быть совмещены друг с другом. Обе структуры должны, следовательно, отвечать двум различным веществам, которые и могут быть получены в действительности. Стереоизомерия была открыта Пастером в 1848 г.

106) Хотя при обычных условиях изомеры друг в друга не превращаются, однако их относительная устойчивость все же различна. Так, тепловой эффект сжигания нормального бутана на 2 *ккал/моль* выше, чем у изобутана. Последний является, следовательно, более устойчивым соединением. Вообще изомеры насыщенных углеводородов тем устойчивее, чем сильнее разветвлена их цепь.

С помощью катализатора иногда удается осуществить превращение изомеров друг в друга до некоторого равновесия, положение которого зависит от температуры. Так, в присутствии $AlCl_3$ равновесие *н*-бутан — *изо*-бутан характеризуется следующими данными:

Температура, °С	70	110	130	150	180
Отношение: *изо*-бутан/*н*-бутан	2,76	2,62	2,04	1,73	1,41

107) Учение о таутомерии (§ 1 доп. 108) было разработано А. М. Бутлеровым в 1877 г. В противоположность известным изомерным соединениям, число которых измеряется десятками тысяч, хорошо изучены пока лишь сравнительно немногие случаи таутомерии. Тем не менее следует думать, что и обычные изомерные формы являются по существу таутомерными, но лишь с ничтожно малой скоростью превращения. Подобно тому как покой есть частный случай движения, изомерия должна быть частным (хотя пока и лучше изученным) случаем таутомерии.

108) «Если удастся выразить химическое строение вещества формулами, то эти формулы в известной, хотя и неполной, степени будут настоящими химическими формулами. В этом смысле для каждого тела возможна лишь одна рациональная формула, которая выразит все свойства вещества», — писал А. М. Бутлеров. Вместе с тем он признавал, что структура молекулы не является совершенно жесткой: «Мы смотрим на химическое соединение не как на что-либо мертвое, неподвижное, мы принимаем, напротив, что оно одарено постоянным движением, заключенным в его самых мельчайших частичках, частные взаимные отношения которых подлежат постоянным переменам, суммируясь при этом в некоторый постоянный средний результат».

109) Так как частицы белковых веществ обладают громадным молекулярным весом, число возможных изомеров для них должно быть очень велико. Было вычислено, что у молекулы, построенной из 20 различных аминокислот, число изомеров определяется значащей цифрой с 27 нулями, т. е. представляет собой величину астрономического порядка. В свете подобных цифр интересна гипотеза, связывающая индивидуальность каждого живого организма с различием структуры характерных для него белков.

110) В то время как нахождение общей формулы какого-либо вещества производится просто на основании его химического анализа и определения молекулярного веса (что в большинстве случаев не представляет трудностей), установление структурной формулы часто требует долгой и кропотливой работы. При этом приходится базироваться на способе получения рассматриваемого соединения, его химических и физических свойствах и т. д.

В качестве простейшего примера рассмотрим ход рассуждений при изучении изомерных модификаций вещества состава C_2H_6O. Теория строения предусматривает для него два изомера с приводимыми ниже структурными формулами:

$$\underset{A}{CH_3—O—CH_3} \quad \text{и} \quad \underset{Б}{CH_3—CH_2—OH}$$

Два вещества состава C_2H_6O известны и в действительности. Одно из них кипит при —24, а другое — при +78 °С. Одно не реагирует с металлическим натрием, другое при взаимодействии с ним выделяет водород и притом только один его атом на каждую молекулу C_2H_6O. Это последнее обстоятельство дает ключ к решению вопроса: очевидно, что вытесняемый натрием водород должен быть связан в молекуле как-то иначе, чем остальные. Так как подобный водород имеется только в структуре *Б*, последняя и должна быть приписана реагирующему с Na изомеру состава C_2H_6O, который

называется этиловым спиртом. Другому изомеру (диметиловому эфиру), на который натрий не действует, должна быть приписана структура *А*.

111) Еще сравнительно недавно единственным источником исходных материалов для получения органических соединений были природные продукты (в виде животных или растительных организмов и их останков), т. е. вещества уже сами по себе более или менее сложного состава и строения. Напротив, в настоящее время все более выдвигаются каталитические методы синтеза органических соединений, исходя из простейших производных углерода, главным образом CO и CO_2. В частности, взаимодействием их с водородом могут быть получены (и уже технически получаются) такие практически важные вещества, как высшие предельные и непредельные углеводороды, CH_3OH и другие спирты, а на взаимодействие CO_2 с NH_3 основано техническое получение карбамида (§ 1 доп. 51).

112) Наряду с чисто химическими методами получения органических соединений все большее распространение получают биохимические, основанные на техническом использовании различных микроорганизмов. Последние в некоторых случаях оказываются более активными, чем химические реактивы. Например, известны бактерии, способные питаться углеводородами, т. е. разрушать такие вещества (керосин, парафин и т. п.), на которые не действуют ни кислоты, ни щелочи, ни обычные окислители. С другой стороны, действие микроорганизмов в большинстве случаев настолько специфично, что, пользуясь ими, часто бывает возможно гораздо более тонко регулировать и точно направлять процессы в желательную сторону, чем при помощи обычных катализаторов.

113) Одним из перспективных направлений биохимического синтеза является получение белковых веществ из нефти. Опыты показали, что при условии подкормки бактерий соединениями N, P, K, Mg и ничтожными количествами некоторых других элементов (Fe, Zn, Cu, Mn) такое получение возможно. По аминокислотному составу выращенные на углеводородах нефти дрожжи сходны с животными белками и значительно превосходят растительные. Производство их уже начинает осуществляться в промышленном масштабе.

§ 3. Круговорот углерода. История углерода в далеком прошлом нашей планеты еще не ясна. Согласно разработанной в 1944 году О. Ю. Шмидтом и ныне почти общепринятой космогонической теории, Земля формировалась (более 5 миллиардов лет тому назад) не из раскаленной массы газов, как то полагали ранее, а из пылевидных частиц холодного космического вещества. Относительно происхождения исходного гигантского облака такого вещества, его температуры и химического состава пока нет единого мнения.[1–3]

Стяжение отдельных частиц холодной космической пыли в компактную массу планеты сопровождалось повышением температуры. Дальнейшее разогревание уже сформировавшейся Земли последовало за счет распада вошедших в ее состав радиоактивных элементов. В результате внутренние слои нашей планеты нагревались по крайней мере до 2000 °C. Это сопровождалось интенсивной вулканической деятельностью, в процессе которой недра Земли извергали колоссальные количества различных газов и паров (причем главная их масса приходилась на водяной пар). Затем, по мере уменьшения запасов радиоактивных элементов, наступило постепенное охлаждение Земли до ее современного состояния.

Существуют две крайние точки зрения на максимально достигавшуюся в прошлом температуру земной поверхности. Согласно одной из них, температура эта превышала 1000 °C. Выносимый тогда из земных недр водяной пар конденсировался лишь после достаточного охлаждения Земли. Согласно другой точке зрения, температура земной поверхности никогда не превышала примерно 100 °C. При этих условиях жидкая

вода имелась на поверхности нашей планеты с гораздо более далеких времен.[4]

В обоих случаях основным веществом атмосферы над первичной земной поверхностью должен был быть водяной пар. Следующее за ним место среди извергаемых недрами Земли газов и паров занимает по количеству углекислый газ. Можно поэтому думать, что древняя атмосфера содержала углерод главным образом в виде углекислого газа.[5]

Голая поверхность первичной земной коры не создавала благоприятных условий для возникновения на ней органической жизни. Не было этих условий и в водах первичного океана. Потребовалось много миллионов лет совместной работы различных природных факторов (деятельности вулканов, солнечных лучей, дождя, ветра и др.) для того, чтобы в результате разрушения («выветривания») горных пород поверхность земли покрылась слоем почвы, а воды океана обогатились разнообразными солями. Видную роль в этом процессе разрушения горных пород играл углекислый газ, переводивший металлы первичных минералов в средние и затем в кислые углекислые соли, которые вымывались водой и постепенно накапливались в океане. На данном этапе истории Земли химические взаимодействия CO_2 шли, таким образом, исключительно по пути неорганических реакций разрушения первичных минералов земной коры.

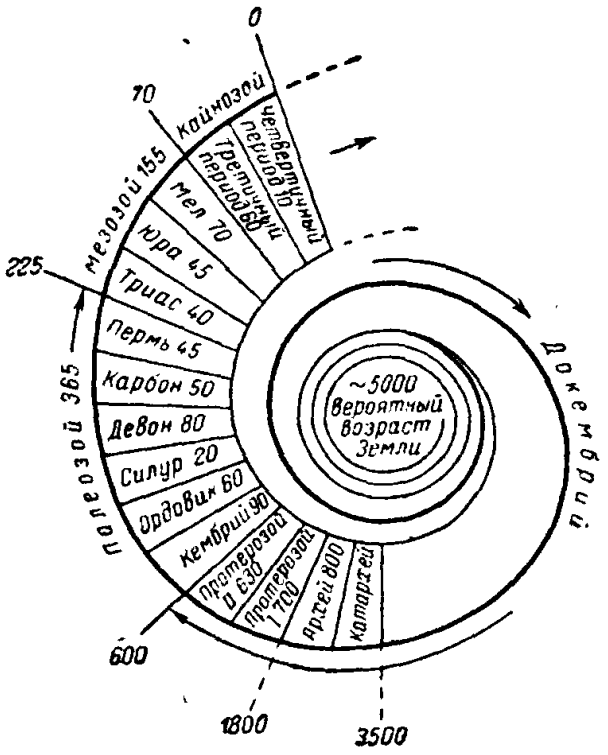


Рис. X-39. Геологические периоды Земли (продолжительность в миллионах лет).

Органическая жизнь возникла на Земле, по-видимому, более трех миллиардов лет тому назад, т. е. в период катархея (рис. X-39). Мы пока еще не знаем, как осуществлялся в природе скачкообразный переход от неорганизованной материи к более высокой форме ее развития — простейшему живому веществу. Несомненно, однако, что ему предшествовал длительный «подготовительный» период. Условия, при которых происходили эти изменения, сильно отличались от современных. В частности, температура земной поверхности была тогда значительно выше, а атмосфера если и содержала свободный кислород, то лишь в незначительных количествах.

Существует предположение, что главным исходным материалом для построения живого вещества служили углеводороды, возникавшие за счет взаимодействия воды с карбидами металлов. Такое взаимодействие становилось возможным при разрывах твердой земной коры в процессе ее геологического переформирования. Одновременно с углеводородами, за счет разложения водой нитридов, мог выделяться аммиак, азот которого использовался затем при образовании белковых молекул.[6-8]

«Жизнь — это способ существования белковых тел, существенным моментом которого является *постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой*» (Энгельс). Колыбелью жизни был, по-види-

мому, океан. В нем первично формировались те простейшие комочки живой материи, дальнейшее развитие которых привело к возникновению всего многообразия органического мира.

Еще миллиард лет тому назад в океане были широко распространены водоросли и имелись представители простейших животных (губки, членистоногие). Лишь впоследствии (около 500 миллионов лет тому назад) жизнь частично перешла и на сушу, где теплая, влажная, богатая CO_2 и бедная кислородом атмосфера особенно благоприятствовала развитию растительных форм. В результате 400 миллионов лет тому назад, когда представители животного мира на суше еще почти отсутствовали, она уже была покрыта богатой растительностью *.

Сильное развитие растительности и в океане, и на суше привело к изменению химического состава атмосферы. Постоянно извлекая из нее необходимый им для построения тканей углекислый газ, растения возвращали обратно кислород. Так как, кроме того, значительные количества углекислого газа продолжали тратиться на разрушение горных пород, содержание его в атмосфере постепенно уменьшалось. В связи с этим развитие на Земле растительности, достигшее своего максимума около 300 миллионов лет тому назад, пошло затем, по-видимому, несколько на убыль. [9, 10]

Имея в виду, что после отмирания растительных организмов останки их подвергаются тлению, при котором углерод возвращается атмосфере в виде CO_2, можно было бы думать, что в конечном счете должно установиться определенное равновесное распределение углерода между растительным покровом и атмосферой. Однако этому мешали мощные сдвиги земной коры, зачастую погребавшие под слоями горных пород громадные растительные массивы. Подвергаясь на протяжении миллионов лет разложению под давлением и без доступа кислорода, эти растительные останки переходили во все более богатые углеродом соединения, с образованием в конечном счете различных ископаемых углей, являющихся ценным наследством, дошедшим до нас от минувших геологических эпох. Содержавшийся в них углерод уже не возвращался атмосфере и таким образом выводился из круговорота. [11–17]

Постепенное обогащение атмосферы кислородом создало предпосылки для развития на поверхности Земли животной жизни. Около 350 млн. лет тому назад из животных форм океана развиваются первые предки современных нам земноводных, а около 250 млн. лет тому назад — пресмыкающихся. В эпоху наибольшего господства последних, приблизительно 150 млн. лет тому назад, появляются первые предки современных птиц и несколько позднее — млекопитающих. Дальнейшая эволюция животных форм земной поверхности идет в сторону постепенного вымирания земноводных и пресмыкающихся с заменой их более высокоорганизованными птицами и млекопитающими. В числе последних около 10 млн. лет тому назад развивается отдаленный предок современного человека.

Основная химическая реакция, доставляющая животным организмам необходимую им для жизни энергию, осуществляется в процессе дыхания и протекает по простой суммарной схеме:

$$C + O_2 = CO_2 + 94\ ккал$$

* Приводимые в настоящем параграфе даты не могут рассматриваться как бесспорные и претендующие на большую точность, так как различные методы их установления нередко приводят к противоречивым результатам. Следует думать, однако, что в общем они характеризуют отдельные этапы развития жизни более или менее правильно.

В результате этой реакции при жизнедеятельности организмов из атмосферы постоянно извлекается кислород и ей возвращается углекислый газ, чем и создается некоторый противовес процессу поглощения CO_2 и выделения кислорода при росте растений.[18–21]

Подобно растительной, животная жизнь минувших эпох также оставила нам ценное наследство — нефть. Хотя химизм образования нефтей еще не вполне выяснен, все же почти несомненно, что основным материалом для большинства из них послужили останки жизни мелководных морских бассейнов. Бурное развитие растительности (главным образом простейших водорослей), аналогичное «цветению» современных озер, вело к столь же бурному развитию животной жизни. Имея в виду колоссальную быстроту размножения простейших организмов при благоприятных условиях, не приходится удивляться тому, что во впадинах дна водоемов минувших эпох могли скапливаться сотни тысяч тонн их останков. Медленно разлагаясь без доступа воздуха в стоячей придонной воде, останки эти вместе с тем постепенно заносились глиной и песком. На протяжении миллионов лет они превращались в нефть, причем углерод их выводился из круговорота.[22–27]

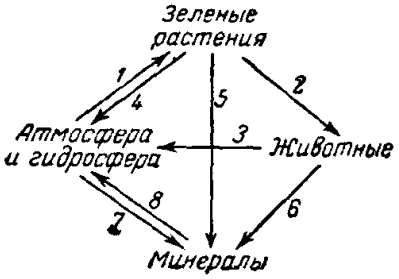


Рис. X-40. Схема круговорота углерода.

Процессы образования ископаемых углей (особенно торфа) и нефти несомненно идут на отдельных участках земного шара и теперь, хотя, конечно, уже далеко не в столь больших масштабах, как раньше. Следовательно, они продолжают играть некоторую роль и в современном нам круговороте углерода, при рассмотрении которого удобно пользоваться приводимой на рис. X-40 схемой.

Из углекислого газа атмосферы и океана растениями извлекается ежегодно около 170 млрд. *т* углерода (*1*). Значительная часть прироста растительной массы потребляется в пищу травоядными животными (*2*). Организмы последних служат в свою очередь пищей для плотоядных. Человек потребляет в пищу как животные, так и растительные продукты.[28–31]

Дыхание животных и растений и тление их останков (*3*, *4*) постоянно возвращает атмосфере (и водам океана) громадные массы углерода в виде углекислого газа. Если бы не происходило побочных процессов, общее возвращаемое подобным образом количество CO_2 должно было бы приблизительно равняться усвоенному за то же время растениями. Однако в действительности всегда имеет место некоторый вывод углерода из круговорота за счет частичной минерализации останков растений (*5*) и животных (*6*) с образованием торфа, ископаемых углей, нефти и т. п. Поэтому круговорот углерода не является вполне обратимым процессом и уже в его органической части намечается основная линия свободного развития истории этого элемента — постепенный переход его из атмосферы в минералы земной поверхности.

В том же направлении, но еще гораздо более мощно действуют неорганические реакции, протекающие между углекислым газом атмосферы и различными горными породами (*7*). При выветривании последних некоторые содержащиеся в них металлы под действием CO_2 переходят в средние и кислые углекислые соли, вымываемые затем водой, переносимые реками в океан и частично осаждающиеся в нем. Общее количество углекислого газа, связываемого ежегодно при выветривании горных пород, по ориентировочным подсчетам отвечает 2 млрд. *т* углерода.

Этот громадный расход CO_2 не могут компенсировать различные свободно протекающие природные процессы (*8*), ведущие к обратному переводу углерода из минералов в атмосферу (извержения вулканов, газовые источники, действие образующейся при грозах HNO_3 на известняки и т. д.). Таким образом и в своей неорганической части круговорот углерода направлен к уменьшению содержания CO_2 в атмосфере.[32–34]

Развитие сознательной деятельности человека оказало влияние на все направления процессов, протекающих при свободном круговороте углерода. Вырубка лесных массивов, частичная замена их полями культурных растений и ряд подобных же изменений, внесенных в природу, не мог не сказаться на масштабах усвоения CO_2 воздуха растениями (*1*) и растительных организмов животными (*2*). Промышленное использование растительных и животных останков, а также потребление их в виде топлива (дрова, отчасти жиры и масла) в общем ускорило возвращение CO_2 атмосфере (*3* и особенно *4*). Косвенно деятельность человечества затронула и процессы минерализации растительных (*5*) и животных (*6*) останков, несколько ослабив их. Промышленная выработка полезных ископаемых, при которой образуется много минеральной пыли и обнажаются свежие слои горных пород, создает более благоприятные условия для их выветривания (*7*).

Все перечисленные линии сознательного воздействия человека отчасти компенсируют друг друга и не сказываются заметно на общем балансе круговорота углерода. Напротив, чрезвычайно сильно влияет на него все увеличивающееся потребление ископаемого минерального топлива. За счет сжигания только одного каменного угля атмосфере ежегодно возвращается в виде CO_2 более 2 млрд. *т* углерода. Принимая во внимание потребление и других видов ископаемого горючего (нефти, газа, торфа и т. д.), а также ряд промышленных процессов, ведущих к выделению CO_2 (например, обжиг известняка), можно думать, что человечество в настоящее время ежегодно вводит в круговорот около 3 млрд. *т* углерода, заключавшегося до этого в минералах (*8*).

Таким образом, влияние человека на цикл превращений углерода по своему направлению прямо противоположно суммарным результатам его свободного развития. В виде схемы это может быть изображено следующим образом:

$$\text{углерод } CO_2 \underset{\text{сознательная деятельность человека}}{\overset{\text{свободно протекающие природные процессы}}{\rightleftharpoons}} \text{углерод минералов}$$

Наиболее мощно действующим природным процессом, выводящим углерод из круговорота, является связывание CO_2 при разрушении горных пород. Как уже отмечалось, он ежегодно извлекает из атмосферы около 2 млрд *т.* углерода. Но еще больше этого элемента возвращает ей сознательная деятельность человека. Можно поэтому думать, что общее содержание CO_2 в атмосфере современной нам эпохи не только не уменьшается, но даже несколько увеличивается.[35]

Дополнения

1) Первоначально предполагалось, что облако космического вещества было захвачено Солнцем на части его пути вокруг центра нашей Галактики (проходимого со скоростью 220 *км/сек* за время около 200 млн. лет). Затем было выдвинуто предположение об этом облаке как остатке материала от формирования самого Солнца

Наконец, возможно (и даже наиболее вероятно) предположение о выбросе материала облака из недр уже сформировавшегося Солица.

2) Пылевидные частицы мирового пространства находятся в условиях высокого вакуума. Вдали от звезд они имеют равновесную температуру около —270 °С, но по мере приближения к источнику лучеиспускания эта температура повышается. Абсолютно черное тело (т. е. тело, полностью поглощающее все падающие на него лучи) на расстоянии Земли от Солица было бы нагрето приблизительно до +4 °С. Средняя равновесная температура реальных пылинок должна была, следовательно, лежать где-то между —270 °С и +4 °С, но где именно, пока не ясно.

3) Химический состав космического пылевого облака зависит и от его происхождения (включая время, прошедшее с момента возникновения) и от конечной равновесной температуры. Так как ни *то*, ни другое точно не установлено, намечать этот состав можно лишь предположительно. Вероятно, он был более или менее близок к составу метеоритов. Несомненно, однако, что исходное пылевое облако содержало (в замороженном состоянии) также и гораздо более летучие вещества.

4) Независимо от признания «горячего» или «*холодного*» *прошлого* земной поверхности, основная масса ее вод должна была в конечном счете происходить из космического льда. Интересно, что такая мысль была впервые высказана Аристотелем.

5) Относительно состава первичной атмосферы Земли имеются две точки зрения. Согласно одной из них, древняя атмосфера слагалась, в основном, из водяного пара, углекислого газа и свободного азота, тогда как другие газы (CO, CH_4, NH_3, H_2S и др.) содержались лишь в качестве примесей. Согласно другой точке зрения, первичная атмосфера имела *восстановительный* характер: *помимо* водяного пара, *она состояла* главным образом из водорода, метана и аммиака. Под действием солнечного излучения водяной пар разлагался по схеме $H_2O + h\nu = H_2 + O$, причем водород уходил в верхние слои атмосферы и постепенно терялся Землей (IV § 1 доп. 15), тогда как кислород расходовался на окисление метана до CO и затем CO_2, а аммиака — до N_2. Таким образом, состоящая, в основном, из азота, углекислого газа и водяного пара атмосфера является с этой точки зрения вторичной. Вероятно, такое представление более правильно.

Так как фотохимическое разложение водяного пара не прекращалось, в дальнейшем атмосфера начала обогащаться свободным кислородом. Однако до появления растительности такое обогащение шло, по-видимому, весьма медленно.

6) Прямыми *опытами* было показано, что *под действием ультрафиолетовых* лучей (или электрических разрядов) на смеси водяного пара с CH_4, NH_3 и H_2 образуется ряд органических веществ, в том числе различных аминокислот. В отдаленные эпохи, когда еще не существовало защищающего Землю от «жесткого» солнечного излучения озонного слоя (II § 4 доп. 3) условия для протекания такого фотохимического синтеза были весьма благоприятны. Так как аминокислоты являются основой белковых тел, первичное возникновение жизни могло быть связано непосредственно с подобными процессами.

7) Интересны опыты по выяснению возможности возникновения первичного живого вещества под действием только высоких температур. Сначала метан пропускался сквозь водный раствор аммиака и затем сквозь нагретую до 1000 °С кварцевую трубку, *заполненную* различными минеральными веществами (кварцем, силикагелем, окисью алюминия и др.). Полученный продукт содержал 18 аминокислот, имеющихся в белках. Его наносили на нагретый до 170 °С кусок лавы и время от времени орошали дистиллированной водой (имитация дождя). Через несколько часов такого режима на поверхности лавы была обнаружена обширная микроструктура, состоящая из большого числа сферических частиц, образованных связавшимися в цепи аминокислотами.

Исходя из этих результатов можно думать, что первичные агрегаты аминокислот возникали на *склонах* вулканов. Затем они смывались дождями и *уносились* в океан, который представлял собой в те времена как бы очень разбавленный «бульон» из простейших соединений. Там эти агрегаты находили благоприятные условия для дальнейшего превращения в простейшее живое вещество.

8) Обнаружение органических веществ (аминокислот и др.) в некоторых метеоритах указывает на принципиальную возможность зарождения жизни и вне Земли. Однако ни на одном из известных небесных тел не существовало, по-видимому, условий (океана с его «бульоном») для практической реализации такой возможности.

9) Сильно эндотермический (порядка 112 *ккал* на моль CO_2) процесс усвоения углекислого газа растениями с образованием углеводов может быть суммарно выражен общей схемой $nCO_2 + mH_2O = C_n(H_2O)_m + nO_2$ и осуществляется за счет энергии солнечных лучей (26 500 млрд. *ккал/сек* для всей земной поверхности). Значение света для развития зеленых растений было известно уже Аристотелю: «Те части растений, в которых влажное не смешивается с солнечными лучами, остаются белыми», — писал он. Как было установлено классическими исследованиями К. А. Тимирязева (1843—1920), процесс *фотосинтеза* протекает под воздействием содержащегося в зеленых частях растений сложного органического вещества — *хлорофилла*, спектр поглощения которого показан на рис. X-41. Коэффициент использования энергии солнечного света при фотосинтезе невелик (в среднем порядка 2%).

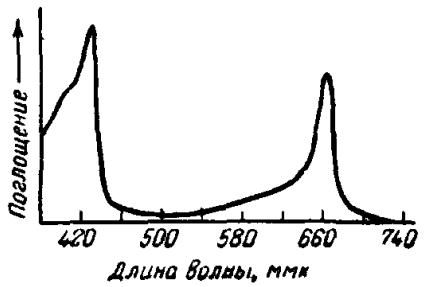


Рис. X-41. Спектр поглощения хлорофилла.

10) Зеленые растения ежегодно усваивают около 550 млрд. *т* углекислого газа и выделяют около 400 млрд. *т* кислорода. При этом образуется около 380 млрд. *т* биомассы. По другим оценкам, ежегодная общая продукция фотосинтеза составляет 85 млрд. *т* органического вещества, что соответствует усвоению лишь 150 млрд. *т* углекислого газа и выделению 110 млрд. *т* кислорода. Соотношение растительной и животной биомасс на всем земном шаре оценивается как 2200 : 1.

11) Основными составными частями *древесины* (не только деревьев, но и трав, мхов и т. п.) являются *клетчатка* $[(C_6H_{10}O_5)_x]$ и *лигнин* — органическое вещество еще не установленного строения, более богатое углеродом, чем клетчатка. При разложении отмерших растительных организмов без доступа воздуха (на дне болот, под слоями горных пород) из них выделяются летучие продукты распада, а остаток постепенно обогащается углеродом. Это соответствующим образом сказывается на химическом составе и теплотворной способности продукта разложения, который в зависимости от его особенностей называют торфом, бурым углем, каменным углем или антрацитом. Ниже приводится таблица, в которой сопоставлены содержание воды в воздушно-сухом продукте и данные, характеризующие его органическую массу (химический состав, содержание летучих веществ и теплотворная способность).

Продукт		Содержание воды в воздушно-сухом продукте, %	Элементарный состав, %			Летучие вещества, %	Теплотворная способность, *ккал/кг*
			C	H	O+N+S		
Дерево		60	50	6	44	85	4500
Торф		50	57	6	37	67	5400
Бурый уголь		25	72	5	23	53	6700
Каменный уголь	пламенный	5	80	5	15	35	8100
	газовый	3	83	5	12	30	8400
	жирный	2	87	5	8	23	8700
	тощий	1	91	4	5	10	8850
Антрацит		0,5	96	2	2	5	8400

Торф является сравнительно молодым продуктом и сохраняет структуру тех растительных волокон (чаще всего мхов), из которых он образовался. Хотя возраст бурого угля исчисляется уже миллионами лет, на нем тоже легко заметить структуру исходных древесных пород. На более старых каменных углях распознать эту структуру можно лишь в исключительных случаях. Наконец, образовавшиеся из растительности

еще более древних эпох антрациты представляют собой серо-черную плотную массу, на которой какие-либо следы растительной структуры уже совершенно незаметны. Переходной формой от антрацита к графиту является ш у н г и т.

12) Ископаемые угли представляют собой один из важнейших видов промышленного и бытового топлива. На их долю в топливном балансе нашей страны приходится около 45%. Добыча угля по СССР составила в 1972 г. 655 млн. *т* (против 166 млн. *т* в 1940 г. и 29 млн. *т* в 1913 г.).

13) Кроме непосредственного потребления каменного угля в качестве топлива значительные его количества расходуются для выработки необходимого металлургии к о к с а. Последний получают сильным нагреванием каменного угля без доступа воздуха. В результате из угля выделяются различные летучие продукты, а в печах остается серо-черная спекшаяся масса кокса, выход которого составляет 60—70% от массы взятого угля. Ввиду предварительного удаления летучих веществ кокс сгорает почти без пламени, что делает его особенно пригодным для выплавки металлов из руд. Теплотворная способность кокса равна приблизительно 8000 *ккал/кг*.

Важными побочными продуктами коксования являются каменноугольная смола (служащая исходным продуктом для получения ряда органических веществ), аммиак и коксовый газ. В состав последнего входит (по объему) приблизительно 60% H_2, 25 — CH_4, 2 — других углеводородов, 5 — CO, 2 — CO_2 и 5—6% N_2. Благодаря большому содержанию H_2 коксовый газ является хорошим исходным продуктом для получения водорода. С этой целью газовую смесь подвергают сильному охлаждению, причем все ее составные части, кроме H_2, сжижаются и водород может быть поэтому легко отделен.

14) С коксованием весьма сходен процесс получения из каменного угля с в е т и л ь н о г о газа. Процесс проводят при более низкой температуре, чем коксование, поэтому образующийся газ содержит относительно больше углеводородов, чем коксовый. В состав его входит обычно около 50% H_2, 30 — CH_4, 4 — других углеводородов, 9 — CO, 2 — CO_2 и 4—5% N_2. Ввиду значительного содержания окиси углерода светильный газ весьма ядовит. При сжигании газа указанного состава выделяется 5500 *ккал/м*³. Из тонны каменного угля получается приблизительно 300 *м*³ светильного газа, 50 *л* смолы и 3 *кг* аммиака. Побочным продуктом газификации угля является также кокс. В связи с расширением добычи природного горючего газа светильногазовое производство теряет свое прежнее значение. Однако в будущем оно, вероятно, вновь возрастет.

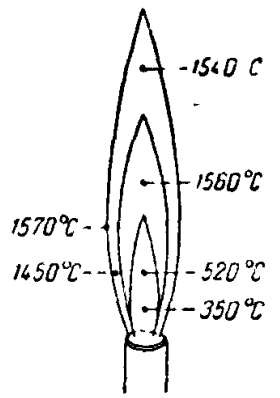


Рис. X-42. Пламя газовой горелки.

15) При сжигании светильного (или природного) газа в обычных газовых горелках «несветящееся» пламя слагается из трех конусов (рис. X-42). Внутренний конус образован струей смешанного с воздухом газа, и горения в нем вовсе не происходит. В следующем конусе имеется избыток горючего материала и недостаток кислорода. Поэтому сгорание в нем происходит не полностью, и пламя этой зоны является «восстановительным». Наконец, во внешнем конусе осуществляется полное сгорание при избытке кислорода воздуха, вследствие чего пламя здесь «окислительное». Приблизительное распределение температур отдельных точек пламени показано на рис. X-42. Приведенные цифры могут рассматриваться только как ориентировочные (ввиду их сильной зависимости от состава газа).

16) Так как добыча каменного угля весьма трудоемка, Д. И. Менделеевым (1888 г.) была выдвинута идея п о д з е м н о й г а з и ф и к а ц и и у г л я. Сущность ее заключается в получении газообразного горючего за счет неполного сжигания угля под землей. В настоящее время подземная газификация угля является технологически освоенным процессом, но не находит широкого применения. Одной из причин этого является сравнительно малая калорийность получаемого газа (не выше 1000 *ккал/м*³). В будущем подземная газификация может приобрести большое значение для исполь-

зования маломощных пластов, составляющих почти три четверти всех известных на Земле угольных запасов.

17) Интересно, что очень тонкая каменноугольная пыль вызывает нарушение устойчивости облаков не хуже сухого льда (§ 1 доп. 40). Дешевизна этого материала позволит, вероятно, сильно расширить использование искусственного дождевания.

18) Экзотермическая реакция окисления углерода до CO_2 протекает в тканях живого организма, куда углерод доставляется в виде органическнх веществ, извлекаемых из пищн. Необходимый для дыхання кислород поступает в организм человека через легкие, тонкие (0,004 *мм*) влажные стенки которых с громадной общей поверхностью (порядка 90 $м^2$ при вдохе и 30 $м^2$ при выдохе) позволяют этому газу проникать в систему обволакивающих легкие кровеносных сосудов. Здесь кислород образует непрочное хнмическое соединение с заключающимся в красных кровяных шариках сложным органическим веществом — г е м о г л о б и н о м — и в таком виде током красной артериальной крови разносится по тканям тела. В последних кислород отщепляется от гемоглобина н окисляет органические вещества пищи, причем получающийся углекислый газ частично образует нестойкое соединение с гемоглобином, главным же образом просто растворяется в кровяной жидкости и затем током темной венозной крови приносится в легкие, где CO_2 и выделяется из организма.

В целом процесс дыхания может быть схематически изображен следующим образом (Гем — гемоглобин):

$$\text{Гем} + O_2 = \text{Гем} \cdot O_2 \text{ (легкие : вдыхаиие)}$$
$$\text{Гем} \cdot O_2 + \text{С (из пищи)} = \text{Гем} \cdot CO_2 \text{ (ткаии)}$$
$$\text{Гем} \cdot CO_2 = \text{Гем} + CO_2\uparrow \text{ (легкие : выдыхаиие)}$$

Таким образом, гемоглобин ведет себя в процессе дыхания как катализатор. Частица его при молекулярном весе 68 000 содержит 4 атома Fe, каждый из которых способен связывать одну молекулу O_2.

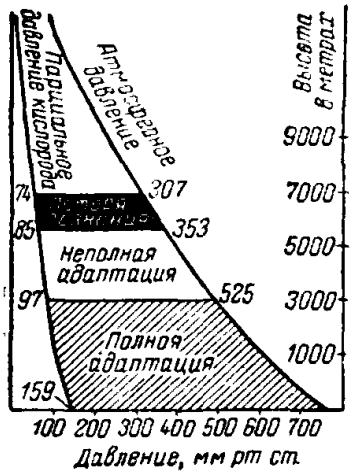


Рис. X-43. Реакция человеческого организма на уменьшенное атмосферное давление.

19) Вдыхаемый воздух содержнт приблизительно 21 объемн.% кислорода и 0,03 объемн.% CO_2, а выдыхаемый — 16% кислорода н 4% CO_2. В состоянии покоя человек потребляет около 20 *л* кислорода за час и дыхание обеспечивает насыщение им артериальной крови до 95%. При снижении этого процента по тем или иным причинам (уменьшение парциального давления кислорода, дефекты самого дыхательного аппарата и др.) появляются симптомы кислородного голодания: понижение внимаиия, мышечная слабость, одышка и др. Реакция человеческого организма на уменьшенное атмосферное давление (с высотой над уровнем моря) видна из рис. X-43.

За сутки через органы дыхания человека проходнт около 20 $м^3$ воздуха и он выдыхает около 0,5 $м^3$ углекислого газа. Для того чтобы содержание этого газа в воздухе жилых помещений не поднималось выше 0,1%, необходимо их вентилировать, вводя за час около 20 $м^3$ свежего воздуха на человека и уводя соответствующее количество «испорченного». Обычно это осуществляется естественным путем сквозь щели, поры стен и за счет «проветривания». В общественных помещениях, заводских цехах и т.д. применяется искусственная вентиляция.

20) Искусственная вентиляция становится особенно необходимой тогда, когда в воздухе заводских цехов может происходить накопленне вредных для человека паров и газов, в частности окиси углерода. Этот газ реагирует с гемоглобином крови аналогично кислороду, причем образующееся соединение (Гем · CO) значительно более устойчиво. Поэтому даже при небольших концентрациях CO в воздухе значительная часть гемоглобина оказывается связанной с ним и, следовательно, перестает участвовать в переносе кислорода. Опыт показывает, что уже при содержании в воздухе 0,1 объемн.% CO, т. е. при соотношении CO и кислорода 1 : 200, гемоглобнном

связываются равные количества обоих газов. Таким образом, при вдыхании отравленного окисью углерода воздуха смерть от удушья может наступить, несмотря на наличие избытка кислорода. Ввиду обратимости реакции связывания гемоглобином как кислорода, так и CO, вдыхание «угоревшим» свежего воздуха (еще лучше — чистого кислорода) ведет к обратному выделению CO через легкие и постепенной замене его кислородом, что внешне сказывается в выздоровлении пострадавшего.

21) Интересные результаты были получены при потреблении напитков, насыщенных кислородом. Оказалось, что такое дополнительное его введение тонизирует весь организм, снимает чувство усталости и дает положительный эффект при ряде различных заболеваний.

22) Как следует из основного текста, важнейшая роль при образовании нефтей принадлежит остаткам простейших организмов. Для характеристики поразительной скорости их размножения достаточно привести один пример: зеленая диатомовая водоросль при наиболее благоприятных условиях способна за месяц дать $2 \cdot 10^{19}$ *т* вещества, т. е. массу, равную массе всего поверхностного слоя Земли в 16 *км* толщиной. Хотя в действительности скорость размножения простейших организмов строго ограничивается реальными условиями среды (содержанием растворенных газов, элементов пищи и т. д.), она все же очень велика.

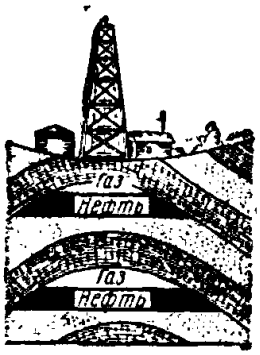


Рис. X-44. Схема нефтяного месторождения.

Современные океаны и моря содержат громадные скопления подобных простейших организмов, в верхних слоях воды до глубины примерно 200 *м* (т. н. планктон) и в придонной области не очень глубоких мест (т. н. бентос). Общее наличное количество планктона оценивается в 36 млрд. *т* живого веса, а бентоса — в 8 млрд. *т*. Будучи в конечном счете основой питания всех более сложных морских организмов, планктон и бентос вряд ли накапливаются теперь в форме своих останков. Иначе складывалось положение в минувшие эпохи, когда условия для развития простейших организмов были более благоприятны, а потребителей планктона и бентоса существовало значительно меньше.

Не исключена возможность и того, что в отдельных случаях исходным материалом для образования нефти послужили останки более высокоорганизованных животных (рыб и др.), массами гибнувших вследствие тех или иных причин. Так, непосредственными опытами было показано, что при нагревании животного жира без доступа воздуха до высоких температур и под большим давлением из него образуются продукты, похожие по свойствам на обычные нефти. Существует также точка зрения, согласно которой основным материалом для образования нефтей послужили не животные, а растительные организмы мелководных частей древнего моря.

23) Кроме рассмотренной «органической» теории происхождения нефти, являющейся ныне почти общепринятой, были предложены еще две: «космическая» и «минеральная». Согласно первой, нефти образовались в результате сжижения углеводородов, имевшихся еще в первичной земной атмосфере. Теория эта представляется весьма маловероятной. Согласно «минеральной» теории, выдвигавшейся Д. И. Менделеевым (1876 г.), нефти образуются в результате взаимодействия проникающей в недра земли воды с раскаленными карбидами металлов. Теория эта сама по себе не представляется невероятной, однако тщательное изучение состава и свойств нефтей говорит против нее.

24) Обычные условия залегания нефтей говорят в пользу «органической» теории. Месторождения нефти встречаются в осадочных породах различного возраста. Как видно из рис. X-44, скопления нефти располагаются под куполами пласта глины или другой газонепроницаемой породы. Над нефтью обычно находится скопление «нефтяного» газа, под ней — насыщенный соленой водой пласт песка.

Сырая нефть представляет собой нерастворимую в воде маслянистую коричневую или черную жидкость с зеленоватым отливом и плотностью 0,75—0,95 *г/см*^{3}. По

элементариому химическому составу она содержит 83—87% углерода, 14—11% водорода и небольшие количества азота, кислорода, серы (иногда также фосфора). Как показывают уже приведенные данные элементарного анализа, нефти состоят в основном из смесн различных углеводородов. В одних сортах преобладают члены гомологического ряда метана, в других — циклические углеводороды.

25) Нефть является очень ценным химическим сырьем, а также прекрасным топливом (1 *кг* дает при сжигании около 11 000 *ккал*). На нефтеперегоиных заводах из иее выделяют ряд продуктов: петролейный эфнр, бензин. лигроин, керосин, различные масла, вазелин, парафин и некоторые другие. Все эти вещества представляют собой смеси различных углеводородов от легколетучих (в петролейном эфире) до твердых при обычных условиях (в парафине). Очищенный керосни является одним нз основиых видов горючего жндких реактивных топлив. Нефтяной газ состоит в основном из газообразных углеводородов и может быть использован как в качестве топлива, так и для каталитического получения из него различных продуктов (водорода, спирта, формальдегида и др.). Вода нефтяных месторождений часто содержит значительные количества иода и брома и служит исходным сырьем для их добывания.

26) Широкое распространеиие двигателей внутреннего сгорания вызвало громадиый рост потребления продуктов переработки нефти. За столетие с 1860 по 1960 г. ее ежегодная мировая добыча возросла от 67 тыс. *т* до 1051 млн. *т* и продолжает быстро увеличиваться. Одним из крупиейших производителей нефти является СССР (394 млн. *т* в 1972 г. против 31,1 млн. *т* в 1940 г. и 9,2 млн. *т* в 1913 г.).

27) При оценке качества моторного топлива большое значенне имеет его октановое число, определяющее режим работы мотора на данном топливе.

Работа двигателя внутреннего сгорания основана на использовании энергии периодических взрывов смеси паров горючего вещества с воздухом. Взрывы эти осуществляются в цилиндрах двигателя, где газовая смесь, после предварительного сжатия поршиями, поджигается при помощи электрических искр. Чем сильнее сжата смесь перед взрывом, тем больше развиваемая мотором мощность. Однако практически сжатие можно осуществить только до известиого предела, так как в дальнейшем происходит детонация газовой смеси, т. е. ее взрыв с чрезмерно большой скоростью разложения. Допустимая степеиь сжатия при данном топливе и характеризуется его октановым числом. Чем оно больше, тем сильнее может быть сжата газовая смесь перед ее взрывом и тем, следовательно, выше качество данного моторного топлива.

При построеиии условной шкалы октановых чисел значение 100 приписывают изооктану $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$ (смесь паров которого с воздухом детонирует лишь при высокой степени сжатия) и значеиие нуль — легко детонирующему в парах нормальиому гептаиу. Смешивая оба углеводорода в определенных соотношениях, получают отвечающне промежуточным точкам шкалы жидкости, с которыми экспериментальио и сравнивают испытуемое топливо.

Велнчииа октанового числа жидкого топлива сильно зависит от состава и строения входящих э него соединений. У обычных бензинов она редко превышает 70. Для повышения допустимых степеней сжатия к бензину часто добавляют небольшие количества (до 0,3%) антидетонаторов, наиболее известным из которых является тетраэтилсвинец — $Pb(C_2H_5)_4$. Очень эффективным детонатором оказался, в частности, желтый $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ (т. пл. 2, т. кип. 233 °С).

28) Было подсчитано, что в среднем каждые два месяца человек потребляет количество *пищи*, равное массе его тела. Расходуется она по двум направлениям:

1) на построение или обновление тканей и регулирование обмена веществ,

2) на производимую организмом работу и поддержание теплоты тела.

Для первого направлении основное значение имеют белки и различные вещества, характеризующиеся небольшим содержанием их в пище (витамины, минеральные соли и т. п.). Функцию «топлива» в организме выполняют главным образом жиры и углеводы.

К оценке пищевых качеств какого-либо продукта приходится подходить, считаясь с обоими указанными выше факторами его значимости для организма. Кроме того,

необходимо учитывать, что ни один пищевой продукт не усваивается полностью. В общем пищевые вещества животного происхождения усваиваются человеком лучше, чем растительные. При приблизительной оценке доставляемой организму теплоты можно в среднем считать, что каждый грамм пищевого белка дает 4,5 *ккал*, жира — 9 и углевода — 4. Питательная ценность некоторых пищевых продуктов с точки зрения развиваемого при их сжигании в организме тепла показана в приводимой ниже таблице. Цифры последней имеют, конечно, характер средних величин.

Продукт	Состав, вес. %					100 *г* дают *ккал*
	вода	белки	жиры	углеводы	неусваиваемый остаток	
Хлеб белый	40,8	6,9	0,7	47,8	3,8	230
Хлеб ржаной	48,3	4,7	0,7	39,2	7,1	187
Говядина	70,4	19,0	9,5	0,0	1,1	166
Рыба (щука)	79,5	17,9	0,6	0,0	2,0	79
Молоко	87,6	3,3	3,5	4,4	1,2	64
Масло (сливочное)	15,5	0,5	79,3	0,5	4,2	742
Сало (свиное)	0,7	0,2	95,1	0,0	4,0	885
Сыр	45,5	22,6	20,0	3,4	8,5	292
Рис	16,7	6,5	0,9	72,8	3,1	334
Картофель	76,1	1,4	0,0	19,0	3,5	84
Яблоки	86,8	0,4	0,0	10,1	2,7	43

Количество энергии, которое должно быть получено человеческим организмом за счет пищи, сильно зависит от климата, рода занятий, массы тела, пола, возраста и т. д. В очень грубо взятом среднем оно составляет 3000 *ккал* за сутки. С точки зрения лучшей переработки организмом средний суточный рацион целесообразно распределить приблизительно следующим образом: 100 *г* белков, 100 *г* жиров, 400 *г* углеводов. Жиры и углеводы могут быть без ущерба частично заменяемы друг другом. Напротив, белки в значительной части заменить жирами или углеводами нельзя, так как их основная роль существенно иная.

29) От характера потребляемой пищи до некоторой степени зависит pH крови (V § 7 доп. 7). Так, питание преимущественно фруктами и овощами несколько смещает его в щелочную сторону, а преимущественно белковое питание — в кислую.

Для правильной работы организма важно введение в него достаточного количества минеральных солей и витаминов. Первые входят в состав почти всех видов пищевых продуктов и частично вводятся дополнительно (соление пищи). Витамины представляют собой сложные органические вещества, содержание которых в отдельных видах пищи очень различно. При недостаточном введении в организм витаминов нарушается обмен веществ и развиваются те или иные заболевания.

Высокую питательную ценность имеет молоко. По общей калорийности и пищевому составу литр молока заменяет 6 яиц. Молоко является почти единственным продуктом, содержащим одновременно все необходимые для организма витамины и минеральные соли. Особенно возрастает пищевая ценность молока при растительной диете.

Для обеспечения хорошего усвоения пищи необходимо разнообразить ее, а также приправлять различными вкусовыми и пахучими веществами, вызывающими усиленное выделение пищеварительных соков. Существенно важно, что каждый орган человека имеет свой характерный режим питания. Так, мозг для нормальной работы нуждается преимущественно в сахаре, селезенка — в гликогене (животном крахмале) и т. д. В общем можно сказать, что пища только тогда дает максимальный полезный эффект, если она разнообразна по составу и вкусно приготовлена. Вопросом о качестве пищи не следует пренебрегать: «высокомерное невнимание к еде есть неблагоразумие» (И. П. Павлов).

30) Исключительную пищевую ценность могут иметь некоторые одноклеточные водоросли (хлорелла и др.). Так, в условиях достаточного азотного питания хлорелла содержит 50% белка (с хорошим аминокислотным составом), 35% углеводов (из кото-

рых только несколько процентов приходится на клетчатку), 5% жира, около 10% минеральных солей и все необходимые организму витамины. Опыты массового воспроизводства таких водорослей дали весьма обнадеживающие результаты.

Замечательно то, что изменением условий питания, температуры и освещения можно сильно варьировать органический состав хлореллы. Например, из одной и той же исходной культуры были получены водоросли, содержавшие 58% белка, 37,5 — углеводов и 4,5 — жира или 8,7 — белка, 5,7 — углеводов и 85,6 — жира.

Рис. X-45. Распределение энергии солнечного света на уровне моря (в относительных единицах).

31) Интересны исследования, направленные на создание искусственной и синтетической пищи. По этому вопросу имеется обзорная статья *.

32) Продолжавшийся на протяжении многих миллионов лет постепенный вывод углерода из атмосферы привел к тому, что теперь она содержит у земной поверхности в среднем только 0,03 объемн.% CO_2. Так как углекислый газ (и водяной пар) свободно пропускает на Землю тепловое излучение Солнца и сильно задерживает обратное излучение Земли, уменьшение содержания CO_2 в атмосфере явилось одной из причин изменения климата земной поверхности. Было вычислено, что при полном исчезновении CO_2 из атмосферы средняя температура земной поверхности понизилась бы по сравнению с современной на 21 *град*. Напротив, при удвоении содержания CO_2 она повысилась бы на 4 *град* (что повело бы к усилению таянию льдов и резкому повышению уровня мирового океана). Так как в минувшие геологические эпохи атмосфера содержала больше углекислого газа (и водяных паров), средняя годовая температура на Земле была выше, чем в настоящее время (+14 °С).

33) Различное отношение содержащихся в атмосфере молекул CO_2 к тепловому излучению Солнца и Земли обусловлено различием самого излучения. В среднем на уровне моря до поверхности Земли доходит около 75% того количества солнечной

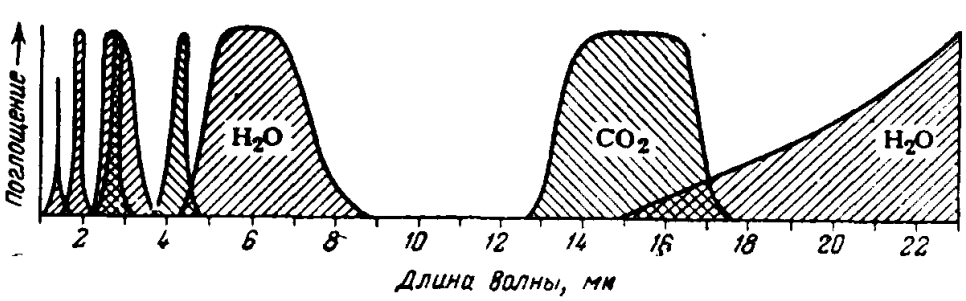


Рис. X-46. Основные области поглощения инфракрасных лучей углекислым газом и водяным паром.

энергии [1160 *ккал/(м² · ч)*], которое получалось бы при отсутствии атмосферы. Из достигающего земной поверхности излучения лишь значительно меньшая часть отражается (море отражает примерно 10%, поверхность суши — от 3 до 25% и только снег отражает 50—90% падающего света), а бо́льшая часть поглощается. Тогда как главная доля энергии, доставляемой земной поверхности Солнцем, приходится на лучи с длинами волн 0,4—1,8 *мк* (рис. X-45), обратное излучение Земли характеризуется длинами волн от 4 *мк* и выше, причем особое значение имеют длины волн около 15 *мк*. Как видно из рис. X-46, это соответствует области избирательного поглощения углекислого газа. Около 20% теплового излучения Земли приходится на «окно» в области 9—13 *мк* и почти полностью теряется. В общем Земля теряет излучением лишь около трети того количества тепла, которое она теряла бы при отсутствии защитного действия CO_2 и H_2O.

* Беликов В. М. и др., Успехи химии, 1968, № 9, 1569.

34) Подобно углекислому газу и водяным парам атмосферы ведет себя обычное стекло. При этом оно не только само поглощает тепловое излучение Земли, но и изолирует прилегающий к ней слой атмосферы. Тем самым создается возможность без применения искусственного отопления поддерживать в оранжереях и парниках температуру значительно более высокую, чем в окружающем воздухе. Еще лучшие результаты в том же направлении дают прозрачные плеики из ацетилцеллюлозы, полиэтилена и некоторых других пластмасс. Изыскание веществ и материалов, характеризующихся резко различным отношением к поглощению солнечного и земного излучения, составляет одну из важных научно-технических задач, так как позволит максимально использовать солнечную энергию и рационально разрешить ряд проблем народного хозяйства (перераспределение культурных растений в климатических поясах, лучшее прогревание жилищ в холодных областях и охлаждение в жарких и т. д.).

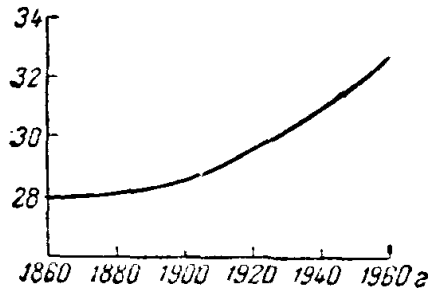


Рис. X-47. Изменение содержания CO_2 в атмосфере (тысячные доли процента).

35) Общее количество углерода земной коры (трех оболочек) составляет, по-видимому, около $1 \cdot 10^{17}$ *т*, причем бо́льшая его часть рассеяна повсюду в природе и поэтому не может быть даже ориентировочно распределена по отдельным формам нахождения. Данные приблизительного учета меньшей части сопоставлены в приводимой таблице

Скопления углерода	Количество С, *т*	Скопления углерода	Количество С, *т*
Атмосфера	$3 \cdot 10^{12}$	Каменные угли . . .	$2 \cdot 10^{18}$
Океан	$1 \cdot 10^{14}$	Известняки	$3 \cdot 10^{16}$
Живое вещество . . .	$1 \cdot 10^{12}$		

(по В. И. Вернадскому). Уже из ее далеко не полных цифр видно, какие громадные массы этого элемента были на протяжении его земной истории выведены из круговорота в результате отложения каменных углей и известняков. Действительное количество углерода, извлеченное из первичной атмосферы, должно быть еще значительнее, так как и большая часть его рассеянных соединений образовалась несомненно за счет углекислого газа. Таким образом, в настоящее время атмосфера содержит лишь ничтожную долю того запаса CO_2, который первоначально имелся в ней. Вместе с тем сопоставление данных ряда анализов воздуха, выполненных в разных местах и в разное время, приводит к выводу, что содержание CO_2 в современной нам атмосфере медленно, но последовательно возрастает (рис. X-47).

§ 4. Кремний. Ближайший аналог углерода — *кремний* — является третьим (после кислорода и водорода) по распространенности элементом: на его долю приходится 16,7% от общего числа атомов земной коры. Если углерод можно рассматривать как основной элемент для всей органической жизни, то кремний играет подобную же роль по отношению к твердой земной коре, так как главная часть ее массы состоит из силикатных пород, обычно представляющих собой смеси различных соединений кремния с кислородом и рядом других элементов. Весьма часто встречается и свободная двуокись кремния (SiO_2), главным образом в виде обычного песка.[1–3]

Природная SiO_2 служит исходным сырьем для получения всех остальных соединений кремния. В элементарном состоянии он может быть получен восстановлением SiO_2 при высокой температуре магнием. Реакция начинается при поджигании смеси тонко измельченных веществ и протекает по схеме

$$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si + 70 \text{ ккал}$$

Для освобождения от MgO и избытка SiO_2 продукт реакции последовательно обрабатывают соляной и плавиковой кислотами.[4, 5]

Свойства кремния сильно зависят от величины его частиц. Получаемый при восстановлении SiO_2 магнием аморфный кремний представляет собой бурый порошок. Перекристаллизовывая его из некоторых расплавленных металлов (например, Zn), можно получить кремний в виде серых, твердых, но довольно хрупких кристаллов с плотностью 2,3 *г/см*^{3}. Кремний плавится при 1410 и кипит при 2620 °С.

Кристаллический кремний является веществом химически довольно инертным, тогда как аморфный значительно более реакционноспособен. С фтором он реагирует уже при обычных условиях, с кислородом, хлором, бромом и серой — около 500 °С. При очень высоких температурах кремний способен соединяться с азотом и углеродом. Он растворим во многих расплавленных металлах, причем с некоторыми из них (Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag и т. д.) химически не взаимодействует, а с другими (Mg, Ca, Cu, Fe, Pt, Bi и т. д.) образует соединения (например, Mg_2Si), называемые *силицидами*.[6–12]

Кислоты на кремний при обычных условиях не действуют (за исключением смеси $HF + HNO_3$). Щелочи с выделением водорода переводят его в соли *кремневой кислоты* (H_2SiO_3):

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$$

Такая реакция протекает даже со слабыми щелочами.[13–15]

Наиболее характерным и устойчивым соединением кремния является его *двуокись* (SiO_2), образование которой из элементов идет с очень большим выделением тепла:

$$Si + O_2 = SiO_2 + 218\ ккал$$

Двуокись кремния представляет собой бесцветное, очень тугоплавкое твердое вещество.

Свободная двуокись кремния (иначе, кремнезем, кремневый ангидрид) встречается главным образом в виде минерала кварца. Загрязненный примесями кварц — обычный песок — является одним из основных продуктов разрушения горных пород и одновременно одним из важнейших строительных материалов, ежегодное мировое потребление которого исчисляется сотнями миллионов тонн. На долю свободной двуокиси кремния приходится приблизительно 12% от массы всей земной коры. Гораздо большее количество SiO_2 (около 43% от массы земной коры) химически связано в составе различных горных пород. В общем, следовательно, земная кора более чем наполовину состоит из двуокиси кремния.[16–35]

В воде SiO_2 практически нерастворима. Не действуют на нее и кислоты, за исключением HF, которая реагирует по схеме

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

Щелочи постепенно переводят SiO_2 в раствор, образуя соответствующие соли кремневой кислоты (называемые кремнекислыми или силикатами), например, по реакции:

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$

Очень мелко раздробленная двуокись кремния быстро растворяется при кипячении с растворами щелочей, обычно же реакцию получения кремнекислых солей проводят путем сплавления SiO_2 со щелочами или

соответствующими карбонатами, из которых при высокой температуре выделяется CO_2, например, по схеме:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = NaSiO_3 + CO_2$$

В результате реакция сводится к выделению угольной кислоты кремневой кислотой.

Как правило, кремнекислые соли бесцветны, тугоплавки и практически нерастворимы в воде. К числу немногих растворимых относится Na_2SiO_3. Соль эту часто называют «растворимым стеклом», а ее водные растворы — «жидким стеклом».[36–40]

Так как кремневая кислота очень слаба, «жидкое стекло» показывает в результате гидролиза резко щелочную реакцию, а силикаты слабых оснований гидролизованы в растворе практически нацело. По той же причине кремневая кислота выделяется из растворов своих солей многими другими кислотами, в том числе угольной.

Если в растворе угольная кислота выделяет кремневую из ее солей, то при накаливании, как уже отмечалось выше, происходит обратное выделение. Первое направление обусловлено меньшей силой (степенью диссоциации) кремневой кислоты, второе — ее меньшей летучестью при нагревании. Так как ряд кислот по их сравнительной летучести может отличаться от ряда тех же кислот по их силе, направления реакций выделения в растворе, с одной стороны, и при накаливании — с другой, могут быть также различными, что видно хотя бы из приводимой ниже в качестве примера схемы:

$$HCl \underset{\text{выделение при накаливании}}{\overset{\text{выделение в растворе}}{\rightleftarrows}} H_2SO_4 \quad H_3PO_4 \quad H_2SiO_3$$

Свободная кремневая кислота почти нерастворима в воде (в форме истинного раствора). Однако она легко образует коллоидные растворы и поэтому обычно осаждается только частично. Осадок имеет вид бесцветного студня, причем состав его отвечает не простой формуле H_2SiO_3 или H_4SiO_4, а более общей — $n\,SiO_2 \cdot m\,H_2O$ со значениями n и m, изменяющимися в зависимости от условий осаждения. Значениям $n > 1$ соответствуют различные поликремневые кислоты, производными которых по химическому составу могут считаться многие минералы.[41–48]

Соли кремневых кислот известны для гидратных форм с самыми различными значениями n и m. Продуктами полного или частичного замещения в них водорода на те или иные металлы являются так называемые *простые* силикаты. Примером их может служить минерал асбест ($Mg_3H_4Si_2O_9$ или $3MgO \cdot 2H_2O \cdot 2SiO_2$).

Значительно более распространены в природе *сложные* силикаты, производящиеся главным образом от кислот общей формулы $x\,Э_2O_3 \cdot y\,SiO_2 \cdot z\,H_2O$. Важнейшими соединениями этого типа являются *алюмосиликаты* (где Э — Al), особенно относящиеся к группе полевых шпатов, на долю которых приходится более половины массы земной коры. Минералы

ортоклаз	$K_2Al_2Si_6O_{16}$	или	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
альбит	$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	»	$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$
анортит	$CaAl_2Si_2O_8$	»	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$

могут быть названы в качестве основных их представителей.[49–55]

Под совместным действием различных природных факторов, главным образом воды и углекислоты, природные силикаты, алюмосили-

каты и т. п. на земной поверхности постепенно разрушаются («выветриваются»), причем растворимые продукты уносятся водой в океан, а нерастворимые частично отлагаются на месте, частично оседают в руслах рек или выносятся в море. Основными нерастворимыми продуктами распада наиболее распространенных в природе алюмосиликатов являются *кварц* (SiO_2), оседающий в виде песка, и *каолин* ($H_4Al_2Si_2O_9$ или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), представляющий собой основу обычных глин (окрашенных в бурый цвет примесями окиси железа), а в более чистом состоянии образующий иногда залежи белый глины. Процесс выветривания алюмосиликата может быть изображен следующей примерной схемой:

$$\underset{\text{ортоклаз}}{K_2Al_2Si_6O_{16}} + 2H_2O + CO_2 = K_2CO_3 + \underset{\text{каолин}}{H_4Al_2Si_2O_9} + \underset{\text{кварц}}{4SiO_2}$$

Песок и глина создают минеральную основу всех видов почв. Характер последних зависит в основном от условий температуры и влажности данной местности (рис. X-48).[56]

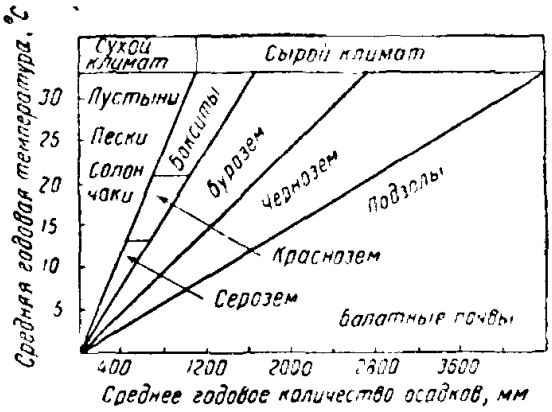


Рис. X-48. Схема почвообразования.

Из получаемых искусственно нерастворимых в воде силикатов наиболее важным является *стекло*, известное человечеству еще с глубокой древности. Состав «нормального» стекла выражается формулой $Na_2CaSi_6O_{14}$ или $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Довольно близко к этому составу подходит обычное оконное стекло. Путем частичной замены Na, Ca и Si на другие элементы удается получать различные специальные сорта, характеризующиеся теми или иными требуемыми для отдельных применений качествами.

Основными исходными продуктами стекольного производства являются сода, известняк и песок. Процесс образования «нормального» стекла может быть выражен уравнением

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2 = 2CO_2\uparrow + Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$$

Смесь исходных веществ нагревают приблизительно до 1500 °С и выдерживают расплавленную массу до полного удаления газов, после чего она пускается в дальнейшую переработку.

Хотя стекло в целом практически нерастворимо, однако вода частично разлагает его с поверхности, вымывая преимущественно натрий. Подобно воде действуют и кислоты (кроме плавиковой) — стекло, находившееся некоторое время в соприкосновении с водой или кислотами, дальше практически не разрушается ими. Напротив, из-за сильного преобладания SiO_2 в составе стекла действие на него щелочей имеет длительный характер. Поэтому хранящиеся в стеклянных сосудах щелочные жидкости обычно содержат примеси растворимых силикатов.[57–70]

Галоидные производные кремния общей формулы $SiГ_4$ могут быть получены прямым синтезом по схеме $Si + 2Г_2 = SiГ_4$. Фтор реагирует легко, остальные галоиды — лишь при нагревании. Все галогениды $SiГ_4$ бесцветны. При обычных условиях SiF_4 газообразен, $SiCl_4$ и $SiBr_4$ представляют собой жидкости, SiI_4 — твердое тело.

Из химических свойств галидов кремния наиболее характерно для них энергичное взаимодействие с водой по схеме:

$$SiГ_4 + 2H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4HГ$$

Для Cl, Br и I равновесие практически нацело смещено вправо, тогда как для F реакция заметно обратима. Вследствие образования при гидролизе твердых частиц SiO_2 (точнее, $n\,SiO_2 \cdot m\,H_2O$) пары галидов кремния дымят во влажном воздухе.[71–87]

При взаимодействии SiF_4 с плавиковой кислотой образуется комплексная *фторокремневая* (иначе, кремнефтористоводородная) кислота:

$$2HF + SiF_4 = H_2[SiF_6]$$

Безводная H_2SiF_6 не существует. Напротив, в водном растворе она устойчива и является сильной двухосновной кислотой. Большинство ее солей (кремнефтористых, или фторосиликатов) бесцветно и хорошо растворимо в воде. Из производных обычных металлов наиболее труднорастворимы соли калия и особенно бария.[88–92]

Водородные соединения кремния (кремневодороды, или силаны) получаются в смеси друг с другом и с водородом при действии разбавленной HCl на силицид магния (Mg_2Si). По своему составу и структурным формулам кремневодороды (SiH_4, Si_2H_6 и т. д. вплоть до последнего известного члена — Si_8H_{18}) аналогичны углеводородам ряда метана. Большое сходство наблюдается и в отношении физических свойств: подобно углеводородам, силаны бесцветны, первые члены гомологического ряда при обычных условиях газообразны, следующие представляют собой жидкости. Напротив, общая химическая характеристика обоих классов соединений различна: в противоположность инертным углеводородам силаны весьма реакционноспособны. В частности, на воздухе они легко воспламеняются и сгорают до SiO_2 и воды, причем горение сопровождается очень большим выделением тепла (341 *ккал/моль* SiH_4).[93–111]

Дополнения

1) Свободный кремний впервые получен в 1823 г. Природный элемент слагается из трех изотопов — ^{28}Si (92,2%), ^{29}Si (4,7) и ^{30}Si (3,1). Его практический атомный вес дается с точностью до $\pm 0{,}001$. По химии кремния имеются обзорная статья * и монографии **.

2) В основном состоянии атом кремния имеет строение внешней электронной оболочки $3s^23p^2$ и двухвалентен. Возбуждение его до ближайшего четырехвалентного состояния ($3s3p^3$) требует затраты 95 *ккал/г-атом*, т. е. почти такой же энергии, как и в случае углерода (VI § 3 доп. 11). Последовательные энергии ионизации этого атома равны 8,15; 16,34; 33,46 и 45,13 *эв*. Его сродство к одному электрону оценивается в 34 *ккал/г-атом*.

3) Небольшие количества кремния присутствуют практически во всех частях человеческого организма, причем наиболее богаты им легкие (0,65 *мг* на *г* сухой ткани). Относительно много кремния содержат волосы и ногти. Имеются указания на избыточное его накопление раковыми опухолями (с одновременным уменьшением содержания в моче).

---

* Шварц Р., Успехи химии, 1957, № 8, 923.

** Мануйлов Л. А., Клюковский Г. И. Физическая химия и химия кремния. М., «Высшая школа», 1966. 311 с. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., «Высшая школа», 1966. 463 с.

4) Для получения больших количеств элементарного кремния обычно используется проводимая в электрической печи реакция по уравнению: $SiO_2 + 2C = 2CO + Si$ (что дает продукт не выше 99%-ной чистоты). Такой кремний иногда применяется для выделения свободных металлов из их окислов (т. н. силикотермия). Значительно более чистый Si получается при взаимодействии паров четыреххлористого кремния и цинка около 1000 °C (по реакции: $SiCl_4 + 2Zn = 2ZnCl_2 + Si$), а еще более чистый — термическим разложением SiH_4 на элементы при температурах выше 780 °C.

5) Кремний часто получают в виде сплава с железом (ферросилиция) сильным накаливанием смеси SiO_2, железной руды и угля. Сплавы, содержащие до 20% Si, могут быть, таким образом, изготовлены в доменных печах, более высокопроцентные — в электрических. Ферросилиций непосредственно используется для изготовления кислотоупорных изделий, так как уже при содержании 15% Si на металл не действуют все обычные кислоты, кроме соляной, а при 50% Si — перестает действовать и HCl. Важнейшее применение ферросилиций находит в металлургии, где он употребляется для введения кремния в различные сорта специальных сталей и чугунов.

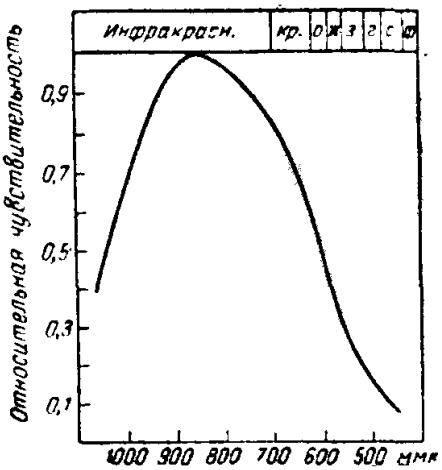


Рис. X-49. Спектральная характеристика кремниевого фотоэлемента.

6) В кристаллическом состоянии кремний хорошо проводит тепло. Его электропроводность составляет 0,007 (для обычного) — 0,000001 (для особо чистого) от электропроводности ртути, причем при нагревании она не понижается (как то характерно для металлов), а повышается. Повышается она и с увеличением давления, а при 120 тыс. *ат* кремний приобретает свойства металла. Теплота плавления кремния равна 11, теплота атомизации — 108 *ккал/г-атом*. Плавление сопровождается увеличением плотности (приблизительно на 9%), т. е. кремний в этом отношении подобен льду. Резко (в 20 раз) возрастает при плавлении и электропроводность кремния.

7) Кремний кристаллизуется по типу алмаза [$d(SiSi) = 2{,}35$ Å, а электронная плотность в середине связи 0,25 $e/Å^3$]. Его монокристаллы получают выращиванием в вакууме из расплава (путем медленного вытягивания соприкасающейся с поверхностью жидкости затравки). Таким путем удавалось выращивать монокристаллы диаметром 2,5 *см* и длиной 24 *см*. Подобные монокристаллы из очень чистого кремния с соответственно подобранными добавками (III § 8 доп. 9) служат для изготовления различных полупроводниковых устройств (выпрямителей переменного тока и др.).

8) Важное место среди таких устройств занимают *фотоэлементы*, служащие для прямого преобразования световой энергии в электрическую. На рис. X-49 показана спектральная характеристика кремниевого фотоэлемента, из которой видно, что максимум поглощения приходится на инфракрасные лучи. Коэффициент полезного действия кремниевых фотоэлементов составляет около 15%. Из них построены, в частности, солнечные батареи, обеспечивающие питание радиоаппаратуры на искусственных спутниках Земли. В будущем рисуется перспектива массового наземного применения таких батарей для эффективного использования солнечной энергии (которой Земля ежегодно получает примерно в 100 раз больше, чем могло бы дать сжигание всех известных запасов ископаемого топлива).

9) Для отвечающих переходам $SiO_2 — Si$ и $Si — SiH_4$ окислительно-восстановительных потенциалов приводятся значения: —0,86 и +0,10 *в* (кислая среда), —1,73 и —0,73 *в* (щелочная среда). Эффективный радиус иона Si^{4+} равен 0,39, а ковалентный радиус атома кремния — 1,17 Å.

10) При нагревании газообразный фтористый водород реагирует с кремнием по схеме: $Si + 4HF = SiF_4 + 2H_2$. Выше 300 °C на мелко раздробленный кремний начинает действовать HCl, а выше 500 °C — HBr. В обоих случаях образуется смесь водорода с $SiГ_4$ и водородиогалоидными производными кремния ($SiHГ_3$, $SiH_2Г_2$, $SiH_3Г$).

11) Подобно карбидам, для силицидов известны только простейшие формулы. Иногда они согласуются с обычными валентностями образующих их металлов и кремния (например, Mg_2Si, Mn_2Si, MnSi, ReSi), но в большинстве случаев валентные соотношения остаются неясными (например, Mn_3Si, Mn_5Si_3, $MnSi_2$, Re_3Si, $ReSi_2$, Cr_3Si, Cr_5Si_3, CrSi, $CrSi_2$, Mo_3Si, $MoSi_2$, W_5Si_3, W_3Si_2, WSi_2, V_3Si, V_2Si, VSi_2, Nb_2Si, Nb_5Si_3, $NbSi_2$, Ta_2Si, Ta_5Si_3, $TaSi_2$).

12) Как правило, силициды характеризуются большой твердостью и устойчивостью по отношению к нагреванию (например, Mg_2Si плавится при 1085, MnSi — при 1270, а $TaSi_2$ — при 2200 °С). Многие из них очень устойчивы и по отношению к окислению при высоких температурах (например, $ReSi_2$ — до 1600, а $MoSi_2$ — до 1800 °С). Дисилицид молибдена используется в качестве защитного покрытия изделий из молибдена. Некоторые силициды (например, $ReSi_2$, $CrSi_2$) могут быть использованы как высокотемпературные полупроводники.

Лишь силициды наиболее активных металлов (в частности, Li_3Si, CaSi, $CaSi_2$, Mg_2Si) разлагаются водой и разбавленными кислотами, а большинство остальных по отношению к этим реагентам очень устойчиво. Напротив, щелочами многие силициды (особенно — с большим содержанием Si) довольно легко разлагаются. По силицидам имеется специальная монография *.

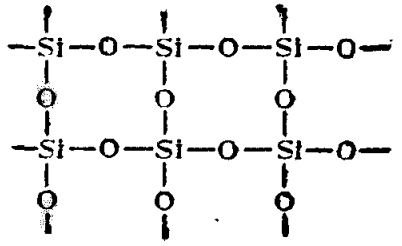


Рис. X-50. Схема структуры двуокиси кремния.

13) Для возможности взаимодействия кремния со щелочами достаточны уже настолько ничтожные концентрации ионов OH', что реакция медленно идет даже с водой, содержащей только следы щелочей, извлеченные из стекла. Так как образующаяся соль очень слабой кремниевой кислоты в разбавленном растворе практически нацело гидролизована, концентрация ионов OH' по мере протекания реакции не уменьшается. Поэтому рассматриваемый процесс практически сводится к разложению воды кремнием, причем присутствующая в виде следов щелочь играет роль катализатора. Для получения подобным образом 1 $м^3$ водорода требуется затратить только 0,63 *кг* кремния, тогда как, например, железа потребовалось бы 2,5 *кг* (да к тому же еще большее количество необходимой для реакции кислоты).

14) Очень химически активный элементарный кремний может быть получен действием при 30 °С хлора (без избытка) на взвесь $CaSi_2$ в CCl_4 по реакции: $CaSi_2 + Cl_2 = CaCl_2 + 2Si$. Такой кремний бурно реагирует не только с водой, но и с CH_3OH.

15) Подобно свободному кремнию, реагируют со щелочами и многие силициды, в частности силицид железа. Особенно удобна для быстрого получения водорода в полевых условиях смесь порошка высокопроцентного ферросилиция с сухими $Ca(OH)_2$ и NaOH. При поджигании она начинает тлеть с энергичным выделением H_2 по схеме: $Si + Ca(OH)_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + CaO + 2H_2$. Смесь эта носит техническое название гидрогенит.

16) Каждый атом кремния в кристаллах SiO_2 тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода [$d(SiO) = 1{,}61$ Å], а каждый атом кислорода является одновременно составной частью двух тетраэдров. Плоская схема такой полимерной структуры показана на рис. X-50.

17) Основной природной формой двуокиси кремния является минерал *кварц* (плотность 2,65 *г/см*^{3}, показатель преломления 1,55). Гораздо реже встречаются характеризующиеся несколько иными кристаллическими структурами и меньшей плотностью (2,3) минералы тридимит и кристобалит. При медленном нагревании кварца сначала (573 °С) происходит некоторое изменение его собственной кристаллической структуры (α-кварц → β-кварц), после чего он последовательно переходит в две другие формы и лишь затем плавится:

$$\text{кварц} \xrightarrow{867} \text{тридимит} \xrightarrow{1470} \text{кристобалит} \xrightarrow{1723} \text{жидкая } SiO_2$$

* Самсонов Г. С. Силициды и их использование в технике. Киев, Изд-во АН УССР, 1959. 204 с.

Быстрым нагреванием можно расплавить кварц при 1610 °С, а тридимит при 1680 °С. У кристобалита существует и низкотемпературная модификация (ниже 272 °С), а у тридимита — даже восемь таких модификаций (все ниже 475 °С). Для точки кипения SiO_2 дается значение 2590 °С (но в высоком вакууме кремнезем заметно испаряется уже выше 1200 °С). Пары двуокиси кремния сильно диссоциированы по схеме: $SiO_2 \rightleftarrows SiO + O$. Энергия такой диссоциации оценивается в 112 *ккал/моль*.

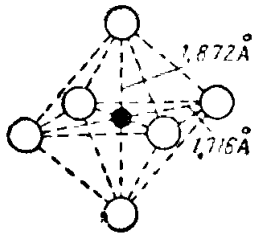


Рис. X-51. Схема координации кремния в стишовите.

18) Под высоким давлением могут быть получены еще две кристаллические модификации SiO_2 — *коэсит* (плотность 2,9 *г/см*^{3}, показатель преломления 1,60) и *стишовит* (плотность 4,3 *г/см*^{3}, показатель преломления 1,80). По внутренней структуре кристалла коэсит отличается от кварца лишь иным взаимным расположением сопряженных друг с другом тетраэдров SiO_4, т. е. характерная для кремния тетраэдрическая координация атомами кислорода в нем сохраняется. Напротив, в стишовите имеет место совершенно необычная для кислородных соединений кремния октаэдрическая координация его атома (рис. X-51). По твердости рассматриваемые формы SiO_2 располагаются в ряд: стишовит > коэсит > кварц. Область устойчивости коэсита лежит выше 20 *атм*, стишовита — выше 100 *атм*. Под обычным давлением стишовит переходит в кварц при 400 °С, а коэсит — при 1200 °С.

19) Кристаллы кварца иногда встречаются громадной величины (самый крупный, массой около 70 *т*, был обнаружен в 1958 г. в Казахстане). Они вращают плоскость поляризации света, причем могут быть образцы право- и левовращающие. Те и другие отличаются по форме, как предмет от своего зеркального изображения (рис. X-52). Подобные кристаллические модификации называются энантиоморфными.

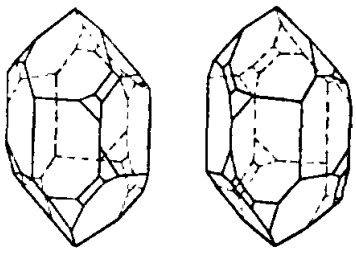


Рис. X-52. Кристаллы правого и левого кварца.

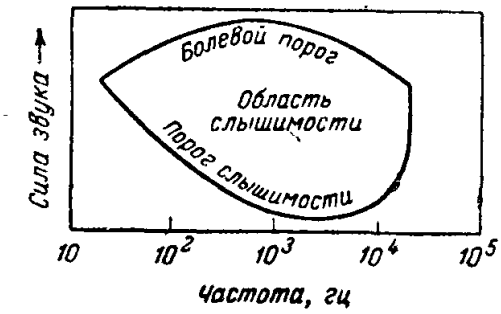


Рис. X-53. Звуковая восприимчивость человека.

20) Некоторые минералогические разновидности кварца носят особые названия. Например, его большие прозрачные кристаллы часто называют горным хрусталем, окрашенную в фиолетовый цвет разновидность — аметистом. К мелкокристаллическим модификациям кремнезема (с примесями других веществ) относятся агат и яшма.

21) Кварц используется в различных областях техники, и большие его кристаллы часто выращивают искусственно. В частности, он является обычным исходным материалом при конструировании аппаратуры для получения *ультразвуковых волн*. Применимость кварца в этой области основана на его пьезоэлектрических свойствах (§ 2 доп. 90) — особом отношении вырезанной из кристалла пластинки к быстропеременному электрическому полю: под его действием пластинка начинает периодически сжиматься и расширяться с частотой, равной частоте наложенного поля. Благодаря этому в окружающей пластинку среде возбуждаются волны, аналогичные обычным звуковым, но характеризующиеся иной частотой.

22) Человеческое ухо воспринимает звуковые волны с частотами в пределах примерно от 16 герц до 20 тыс. герц (колебаний в секунду). Звуки с частотами более низкими (т. н. *инфразвуки*) и более высокими (т. н. *ультразвуки*) нашему непосредственному восприятию недоступны. Из рис. X-53 видно, что наиболее слабые звуки

воспринимаются нами в области около 3 тыс. *гц*. Звуки выше известной силы не воспринимаются как таковые, а вызывают болевые ощущения. Обычный звуковой интервал человеческой речи составляет от 120 *гц* до 400 *гц*, а используемый в музыке — от 50 *гц* до 8 тыс. *гц*. Самый низкий певческий голос имеет частоту 80 *гц*, а самый высокий — 1300 *гц*.

Сила звука обычно оценивается по шкале д е ц и б е л о в (*дб*), в которой нулевая отметка соответствует самому слабому звуку, воспринимаемому нормальным ухом. Представление об этой (имеющей логарифмический характер) шкале дают следующие ее средние оценки (в *дб*): нормальное дыхание (10), шепот (25), разговорная речь (60), среднее уличное движение (70), поезд метро (95), реактивный самолет на высоте 150 *м* (115), порог болевой чувствительности человека (125). Шум городского дома оценивается в 30 ÷ 55 *дб*. Считается, что постоянный шум с уровнем более 85 *дб* может повести к частичной потере слуха.

23) Некоторые животные только потому и кажутся нам «немыми», что используемый ими интервал звуковых частот лежит вне пределов слышимости человека. Установлено, например, что рыбы оживленно переговариваются друг с другом, причем отдельным видам соответствуют различные говоры. Благодаря тому, что вода мало поглощает звук, а скорость его распространения в ней велика (около 1500 *м/сек*), эти «рыбьи разговоры» могут происходить на больших расстояниях. У дельфинов максимум интенсивности испускаемых звуков приходится на интервал 20 ÷ 60 *кгц*, но диапазон их возможного восприятии гораздо шире (18 *гц* ÷ 280 *кгц*). Известно также, что ориентировка летучих мышей при полете основана на испускании ими ультразвуков и восприятии их отражений от окружающих предметов. За секунду испускается до 60 звуковых импульсов с наиболее интенсивными частотами в пределах 35—70 тыс. *гц*. Улавливание этих звуковых импульсов ночными бабочками помогает им спасаться от летучих мышей. Интересно, что может быть сконструирован свисток, сигналы которого слышит собака (воспринимающая звуки до 100 тыс. *гц*), но не слышит человек.

24) В настоящее время удается возбуждать ультразвуковые волны с частотами порядка десятков миллиардов герц. Так как скорость распространения звука в воздухе ($v = 20\sqrt{T}$ *м/сек*, где T — абсолютная температура) при обычных условиях составляет около 340 *м/сек*, длины подобных ультразвуковых волн меньше длин волн видимого света. Подобно последнему, ультразвуковые волны можно собирать и направлять на определенные объекты при помощи рефлекторов. Энергия звуковых колебаний растет пропорционально квадрату их частоты. Уже имеются установки, способные создавать интенсивности ультразвука более 100 *квт/см*^{2}.

25) Короткие ультразвуковые волны обладают рядом интересных свойств. Они разрушают многие сложные молекулы, убивают мелких рыб, стимулируют прорастание семян, позволяют получать устойчивые эмульсии, вызывают протекание некоторых химических реакций. Основной причиной всех этих эффектов являются резкие местные колебания давления и температуры, обусловленные быстропеременным возникновением и исчезновением пустот («кавитаций») и подвергаемой действию ультразвука среде.

При помощи ультразвуковых волн можно легко и удобно контролировать однородность толстых металлических блоков, производить разнообразную механическую обработку самых твердых материалов (вплоть до алмаза), пайку трудно спаиваемых металлов (например, алюминия), мойку шерсти, создавать эхолоты для измерения морских глубин, гидролокаторы для обнаруживания косяков рыб и т. д. В общем, трудно найти сейчас такую отрасль техники, где бы не применялся или не мог с успехом применяться ультразвук. Весьма перспективно и его медицинское использование. Был также сконструирован ультразвуковой микроскоп, позволяющий получать изображения предметов, находящихся в непрозрачных средах, с увеличением до нескольких тысяч раз. Имеется интересное сообщение, что частота 19,5 *кгц* оказалась непереносимой для крыс и генератор мощностью всего в 35 *вт* надежно освобождает от них площадь 225 *м*^{2}.

26) Хуже изучены инфразвуки, которые присутствуют во всех шумах (атмосферы, моря, леса, городского движения, работающих моторов и др.). Так как звук тем меньше задерживается средой, сквозь которую он проходит, чем ниже его частота, инфразвуки (в отличие от ультразвуков) распространяются на громадные расстояния. Например, улавливая возникающие при трении волн о воздух инфразвуки с частотами 8—13 *гц*, морские животные заранее узнают о приближении шторма. Уже создан электронный прибор, работающий на том же принципе. Делаются также успешные попытки использовать инфразвуки для медицинского «прозвучивания» человеческого тела. Вместе с тем выяснилось, что инфразвуки повышенной мощности (особенно — в области $6 \div 9$ *гц*) оказывают вредное влияние на организм. Обусловлено это их резонансным наложением на собственные колебания внутренних органов человека. Особенно опасна частота 7 *гц*, так как она совпадает с частотой α-ритма биотоков мозга.

Резонансное наложение инфразвуков на собственные колебания материальных объектов может повести к их разрушению. Так, сообщалось, что при включении генератора звука с частотой 3,5 *гц* на мощность в 100 *вт* стены лаборатории угрожающе затряслись, потолок покрылся трещинами и опыт пришлось прекратить.

27) На основе SiO_2 готовится важный огнеупорный материал — динас. Его получают обжигом при 1300—1400 °С измельченного кварца, к которому добавлено 2—2,5% извести. Динасовый кирпич размягчается лишь около 1700 °С и служит, в частности, для выкладки сводов мартеновских печей.

28) Кроме двуокиси, известна окись кремния (SiO). В природе она не встречается, но может быть получена по реакции $SiO_2 + Si = 2SiO$. Под обычным давлением возгонка окиси кремния начинается около 1200 °С (когда сами исходные вещества еще практически не испаряются). В парах SiO является индивидуальным соединением, т. е. производным двухвалентного кремния ($\mu = 3{,}1$, ионизационный потенциал 11,6 *в*, энергия диссоциации на элементы 191 *ккал/моль*). Перевод окиси кремния в твердое состояние может быть осуществлен только быстрым охлаждением («закалкой») газовой фазы. В противном случае успевает пройти диспропорционирование по уравнению $2SiO = SiO_2 + Si$. Получающаяся твердая фаза представляет собой чрезвычайно мелкий коричневый порошок. Она медленно окисляется кислородом воздуха и легко растворяется в щелочах с образованием солей кремневой кислоты и выделением водорода. Интересным ее свойством является легкая электризация от трения, причем окись кремния приобретает сильный отрицательный заряд.

29) Нульзначный кремний известен в форме своего дипиридильного производного — $Si(Dipy)_3$. Это черное твердое вещество было получено исходя из $SiCl_4$, дипиридила (§ 2 доп. 52) и металлического лития. В виде черных комплексов с дипиридилом и тетрагидрофураном состава $Na[Si(Dipy)_3] \cdot 7ТГФ$ и $Na_2[Si(Dipy)_3] \cdot 7ТГФ$ известны также производные отрицательно одно- и двузначного кремния.

30) Ведущее к образованию нитрида кремния (Si_3N_4) непосредственное соединение этого элемента с азотом происходит лишь выше 1300 °С, но сопровождается значительным выделением тепла (179 *ккал/моль*). Нитрид кремния представляет собой легкий белый порошок, около 1900 °С возгоняющийся. Он известен в двух кристаллических формах [$d(SiN) = 1{,}72$—$1{,}75$ Å] и очень устойчив по отношению к различным химическим воздействиям. Так, расплавленные щелочи медленно растворяют его (по схеме $Si_3N_4 + 12NaOH = 3Na_4SiO_4 + 4NH_3$), но раствор NaOH не действует даже при кипячении. До 1000 °С нитрид кремния не реагирует ни с O_2, ни с H_2, ни с водяным паром. Горячая концентрированная фтористоводородная кислота разлагает его (по схеме: $Si_3N_4 + 16HF = 2(NH_4)_2SiF_6 + SiF_4$) лишь крайне медленно, а концентрированная HCl вообще не действует. Под высоким давлением в атмосфере азота Si_3N_4 хорошо прессуется и спекается (при 1500 °С). Около 1000 °С он приобретает полупроводниковые свойства.

Сообщалось о получении (довольно сложным косвенным путем) и другого нитрида кремния — Si_2N_2, который представляет собой белый рентгеноаморфный порошок, при нагревании выше 1200 °С переходящий в Si_3N_4. Взаимодействием $SiCl_4$ с жидким

аммиаком был получен полимерный нмид кремния — $[Si(NH)_2]_n$. Известны также аналогичные цианиду и цианамиду кальция соединения состава $Ca(SiN)_2$ и $CaSiN_2$, которые могут быть получены нагреванием силицидов кальция в атмосфере азота.

31) Нагреванием Si и SiO_2 в атмосфере N_2 при 1450 °С был получен оксонитрид Si_2N_2O, простейшей формуле которого отвечает строение $O(SiN)_2$. В его кристаллах атом Si тетраэдрически координирован одним атомом кислорода и тремя атомами азота с параметрами $d(NSi) = 1{,}71$, $d(SiO) = 1{,}62$ Å, $\angle SiOSi = 147°$.

32) Желто-коричневый фосфид кремния может быть получен взаимодействием элементов (выше 700 °С). Он представляет собой игольчатые кристаллы с красным металлическим блеском, отвечающие формуле SiP. Синтезом из элементов был получен и черный SiP_2. Имеется указание на возможность получения (нагреванием до 450 °С смеси SiH_4 с PH_3) также синего фосфида простейшей формулы Si_2P, выше 600 °С разлагающегося на SiP и Si. Диффузией паров фосфора в кремний пользуются для создания полупроводниковых слоев *n*-типа при конструировании солнечных батарей (доп. 8). Известны также арсениды кремния — SiAs и $SiAs_2$ (тогда как с сурьмой и висмутом он не соединяется). Интересными смешанными производными кремния являются соединения общего типа $LiSiЭ_3$ (где Э — N, P или As).

33) При накаливании смеси SiO_2 с углем в электрической печи до 2000 °С образуется *карбид* кремния (SiC), называемый обычно карборундом. Реакция идет по суммарному уравнению: $SiO_2 + 3C + 126$ *ккал* $= 2CO + SiC$ (и требует затраты около 8 тыс. *квт·ч* на тонну SiC). Чистый карборунд представляет собой бесцветные кристаллы (выше 2200 °С разлагающиеся на элементы), а технический продукт обычно окрашен примесями в темный цвет. Ежегодная мировая выработка карборунда составляет около 100 тыс. *т*. Ему посвящена специальная монография *.

34) Из свойств карборунда наиболее практически важна его твердость, уступающая лишь твердости алмаза. В связи с этим карборунд широко применяется для обработки твердых материалов. В частности, из него обычно изготовляют круги точильных станков. Карборунд обладает хорошей теплопроводностью и полупроводниковыми свойствами (*n*-типа), которые сохраняются до 1000 °С (тогда как у элементарного кремния они теряются уже выше 250 °С). Он находит использование также при изготовлении электропечей, однако для этой цели чаще применяют т. н. силит, получаемый обжиганием при 1500 °С (в атмосфере CO или N_2) массы, сформованной из смеси карборунда, кремния и глицерина. Силит обладает механической прочностью, химической стойкостью и хорошей электропроводностью.

35) С химической стороны карборунд характеризуется своей индифферентностью по отношению ко всем обычным кислотам (кроме смеси концентрированных HF и HNO_3). Напротив, при сплавлении со щелочами в присутствии воздуха он легко разрушается с образованием солей кремневой и угольной кислот. Выше 800 °С карборунд начинает заметно окисляться кислородом воздуха, а выше 1300 °С реагирует с водяным паром по схеме: $SiC + 2H_2O = SiO_2 + CH_4$. Хлорирование SiC (при температурах выше 600 °С) ведет к образованию $SiCl_4$ и свободного углерода (ср. § 1 доп. 32).

36) Кристаллы Na_2SiO_3 (т. пл. 1027 °С) слагаются из цепей типа $[—OSi(O_2)—]_n$, в промежутках между которыми располагаются ионы натрия. Каждый атом кремния связан с двумя собственными атомами кислорода [$d(SiO) = 1{,}57$ Å, $\angle OSiO = 119°$] и двумя общими [$d(SiO) = 1{,}68$ Å, $\angle OSiO = 101°$], т. е. находится в центре искаженного тетраэдра из атомов кислорода.

37) Гидролиз метасиликата натрия идет с образованием двуметасиликата по схеме: $2Na_2SiO_3 + H_2O = Na_2Si_2O_5 + 2NaOH$, причем в нормальном растворе гидролизовано 14, в 0,1 н. — 28 и в 0,01 н. — 32%. Гидролиз двуметасиликата идет уже значительно слабее. Так, в нормальном растворе гидролизованная часть составляет 2,4, в 0,1 н. — 6%.

38) Наряду с Na_2SiO_3 в растворимом стекле содержатся и более сложные силикаты натрия. Его обычный состав может быть приближенно выражен формулой

* Добролеж С. А. и др. Карбид кремния. Киев, Гостехиздат УССР, 1963, 315 с.

$Na_2O \cdot nSiO_2$, где $n = 2 \div 4$. Постепенным отщеплением части SiO_2 обусловлены те изменения в жидком стекле (помутнение, а иногда и застывание нацело в студнеобразную массу), которые часто наблюдаются при долгом его хранении. Жидкое стекло следует держать в сосудах с резиновыми пробками (так как стеклянные и корковые сильно прикленваются к горлышку).

39) Производство жидкого стекла достигает значительных размеров (порядка сотен тысяч тонн ежегодно), так как оно используется для укрепления грунтов при строительных работах и в ряде различных отраслей промышленности. Пропитка им бетонных автомобильных дорог значительно увеличивает их сопротивление истиранию. Ввиду того что пропитанные жидким стеклом изделия из дерева и тканей очень трудно загораются, подобной пропитке часто подвергают, например, материалы, идущие для изготовления театральных декораций. Силикат натрия входит в состав некоторых стиральных порошков. Опущенные в его разбавленный раствор свежие яйца могут длительное время сохраняться при обычной температуре.

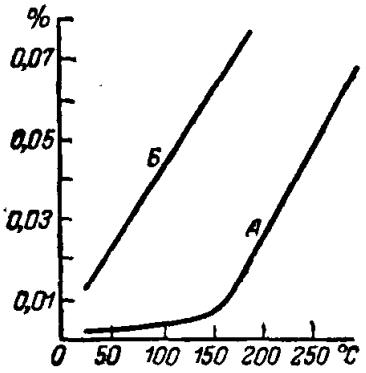


Рис. X-54. Растворимость в воде кварца (*А*) и аморфного кремнезема (*Б*).

40) Жидкое стекло непосредственно используется в качестве конторского клея и часто служит основой огнеупорных замазок. Простая по составу замазка, пригодная для склеивания стекла и фарфора, может быть получена замешиванием отмученного мела с жидким стеклом до консистенции теста. Последнее довольно быстро затвердевает в очень прочную массу белого цвета. Быстро твердеющая замазка из замешанного на жидком стекле цемента пригодна для склеивания камней.

41) Истинная растворимость кварца в воде очень мала (причем растворение протекает крайне медленно), но аморфного кремнезема — значительно выше (рис. X-54). Вследствие взаимодействий по схемам $SiO_2 + OH' \rightleftarrows HSiO_3'$ и $HSiO_3' + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows H_2SiO_3 + OH'$ даже следы щелочей сильно способствуют переходу SiO_2 в жидкую фазу (с образованием коллоидного раствора). Поэтому хранящиеся в стеклянных сосудах водные растворы часто содержат следы кремнезема.

42) Из отдельных гидратных форм кремневой кислоты (отвечающих различным значениям n и m приводившейся в основном тексте общей формулы) возможность существования в качестве определенных соединений более или менее надежно установлена для **метакремневой** — H_2SiO_3 ($n = 1$, $m = 1$), **двуметакремневой** — $H_2Si_2O_5$ ($n = 2$, $m = 1$), **ортокремневой** — H_4SiO_4 ($n = 1$, $m = 2$) и кислоты $H_6Si_2O_7$ ($n = 2$, $m = 3$). Основной формой существования свободной кремневой кислоты в растворе является H_4SiO_4. ($K_1 = 3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-12}$). В результате ее полимеризации по общей схеме $HOSi(OH)_2O' + HOSi(OH)_2[OSi(OH)_2]_nOH = OH' + HOSi(OH)_2[OSi(OH)_2]_{n+1}OH$ (с последующим отщеплением молекул воды) могут образовываться самые разнообразные **поликремневые** кислоты.

43) Интересные результаты были получены при изучении взаимодействия SiO_2 с водяным паром при высоких температурах (400—700 °С) и давлениях (5—500 *атм*). Оказалось, что в зависимости от плотности пара существуют три основных типа такого взаимодействия. До 0,05 *г/см*^{3} реакция идет с образованием в газовой фазе $Si(OH)_4$ (т. е. $SiO_2 \cdot 2H_2O$), в интервале 0,1—0,45 образуется $(HO)_3SiOSi(OH)_3$ (т. е. $2SiO_2 \cdot 3H_2O$), а выше 0,65 *г/см*^{3} — H_2SiO_3 (т. е. $SiO_2 \cdot H_2O$).

44) Хотя гидраты кремнезема с содержанием более $2H_2O$ на каждую молекулу SiO_2 в индивидуальном состоянии, по-видимому, не существуют, однако многие их соли известны. В частности, были получены комплексные производные гидрата $SiO_2 \cdot 4H_2O$, в которых кислород замещен радикалами Mo_2O_7, W_2O_7 и др. Соединения эти, являющиеся солями **гетерополикислот** типа, например $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$, аналогичны соответствующим производным P и As.

45) Природные гидратные формы кремнезема с содержанием $n \gg m$ встречаются в виде неорганических образований — **кремня**, **опала**, **трепела** и др., а также

остатков панцирей некогда живших мельчайших морских организмов — диатомита («инфузорной земли»). На чрезвычайной пористости трепелов и диатомитов основано их применение для изготовления динамита, для очистки масел и в качестве изоляционного материала. Кремень является одним из важнейших в истории человечества минералов, так как он служил основным материалом для производства орудий труда в каменном веке и затем на протяжении многих столетий с ним было неразрывно связано получение огня. Получаемая из кремневой кислоты аморфная двуокись кремния («белая сажа») находит использование в резиновой промышленности, а также при производстве смазок, красок и лаков.

46) Образование перекисных соединений для кремния нехарактерно, и производные надкислот этого элемента не получены. Вместе с тем известны продукты присоединения перекиси водорода к SiO_2 и солям кремневой кислоты, например $Na_2H_2SiO_4 \cdot 2H_2O_2$. Вещество это представляет собой белый порошок, легкорастворимый в воде.

47) В противоположность широко распространенным кислородным производным кремния его *сернистые* соединения в природе не встречаются. Теплота образования SiS_2 из элементов равна 50 *ккал/моль*. Кремнийдисульфид может быть получен при 1300 °C по реакции $2H_2S + Si = SiS_2 + 2H_2$ и выделяется в виде белых шелковистых игл (т. пл. 1090, т. кип. 1130 °C). Иглы эти слагаются из полимерных цепей показанного на рис. X-55 типа. Водой SiS_2 разлагается на SiO_2 и H_2S, а с растворимыми сульфидами образует соли тиокремневой кислоты (H_2SiS_3). Как и в случае углерода (§ 1 доп. 46), эфиры тиокремневой кислоты известны и для ее орто-формы [например, $Si(SC_2H_5)_4$]. Взаимодействием SiS_2 с избытком Si (в вакууме при 850 °C) может быть получен односернистый кремний $(SiS)_n$, представляющий собой желтые иглы, разлагающиеся водой с выделением H_2S и водорода. Для индивидуальной молекулы SiS (при 750 °C) найдено $\mu = 1{,}74$. Известна также желтая сероокись кремния — SiOS.

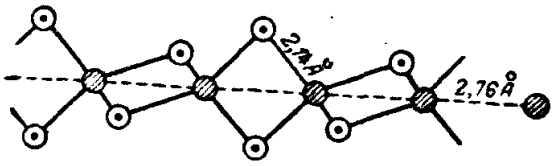


Рис. X-55. Строение кристаллического SiS_2.

48) Из аналогичных сернистым селенистых и теллуристых производных кремния описаны бесцветный $SiSe_2$, коричневый рентгеноаморфный SiSe и красный Si_2Te_3. Все они могут быть получены взаимодействием элементов при высоких температурах и неустойчивы по отношению к воде. Теллурид кремния является полупроводником *p*-типа с шириной запрещенной зоны 2,0 *эв*.

49) В зависимости от типа исходного гидрата кремнезема *простые* силикаты иногда подразделяются на метасиликаты (производные H_2SiO_3), ортосиликаты (производные H_4SiO_4) и силикаты с иным соотношением *n* и *m*. Важным простым силикатом является тальк ($Mg_3H_2Si_4O_{12}$ или $3MgO \cdot H_2O \cdot 4SiO_2$). Обладающий очень высокой механической прочностью зеленый минерал нефрит ($Ca_2Э_5H_2Si_8O_{24}$ или $2CaO \cdot 5ЭO \cdot H_2O \cdot 8SiO_2$, где Э — Mg и Fe в переменных количествах) нередко применялся в каменном веке для изготовления орудий труда.

50) К весьма распространенным *алюмосиликатам* относятся, в частности, минералы группы слюд, например мусковит (калийная слюда) — $K_2H_4Al_6Si_6O_{24}$ или $K_2O \cdot 2H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Большое техническое значение имеет алюмосиликат нефелин ($Na_2Al_2Si_2O_8$ или $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), используемый для комплексной выработки из него глинозема (Al_2O_3), соды и цемента.

Драгоценным камнем является топаз $[Al(F, OH)]_2SiO_4$, кристаллы которого могут обладать разнообразной окраской светлых оттенков и достигать иногда гигантских размеров (масса наибольшего равнялась 117 *кг*).

51) Горные породы очень часто представляют собой смеси различных минералов, что заметно уже по их внешнему виду. Например, гранит состоит из смеси кристаллов кварца, полевых шпатов и слюд, причем общее содержание SiO_2 в нем составляет около 70%.

52) Интересную особую группу алюмосиликатов образуют *цеолиты*, состав которых может быть выражен формулой $M_xЭ_yO_{2y} \cdot nH_2O$, где M — Ca, Na (реже Ba, Sr, K), а Э — Si, Al в переменных соотношениях. Они обладают рыхлой кристаллической структурой, образованной имеющими общие атомы кислорода тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 (рис. X-56), в пустотах которой располагаются катионы M и молекулы воды. Цеолиты способны обменивать содержащуюся в них воду на другие жидкости (спирт, аммиак и т. п.), а катионы M — на различные другие катионы. В отличие от конституционной (т. е. входящей в основной состав вещества) воды асбеста, талька, мусковита и ряда других минералов, т. н. цеолитная вода ведет себя, как сорбированная. При осторожном нагревании цеолитов она удаляется постепенно, причем даже полное обезвоживание не ведет к разрушению основной структуры минерала. По неорганическим ионитам (ср. § 2 доп. 75) имеются монографии *.

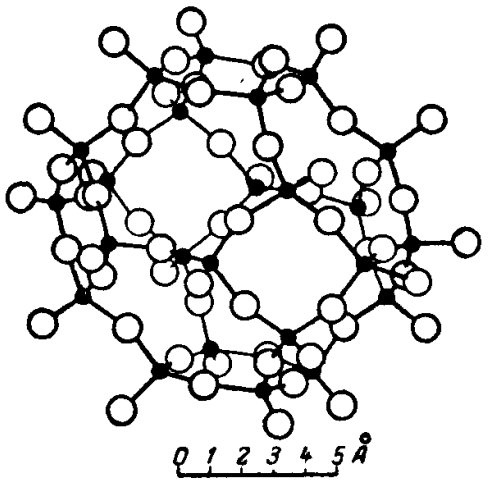


Рис. X-56. Примерная схема цеолитной сетки.

53) Важной разновидностью цеолитов являются т. н. молекулярные сита, характеризующиеся наличием узких сквозных пустот в их структуре. Природные цеолиты этого типа встречаются редко, и обычно их вырабатывают искусственно (из Na_2SiO_3, $NaAlO_2$ и NaOH). Получаемые кристаллы имеют однородные по размерам отверстия диаметром большей частью от 3 до 13 Å и активно сорбируют молекулы (особенно — полярные), которые могут в эти отверстия войти. Например, молекулярное сито с диаметром отверстий 3,5 Å поглощает H_2, O_2 и N_2, но практически не поглощает Ar или CH_4 (рис. X-57). Подобное же различие при больших размерах отверстий проявляется и по отношению к сложным молекулам. Тем самым создается возможность избирательного извлечения некоторых веществ из смесей, их освобождения от вредных примесей и т. д. В частности, молекулярными ситами пользуются для осушки некоторых газов и жидкостей. Они применяются также в качестве ионообменников и носителей катализаторов. По молекулярным ситам имеется обзорная статья **.

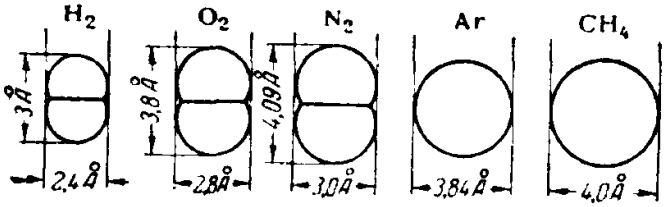


Рис. X-57. Критические размеры некоторых молекул.

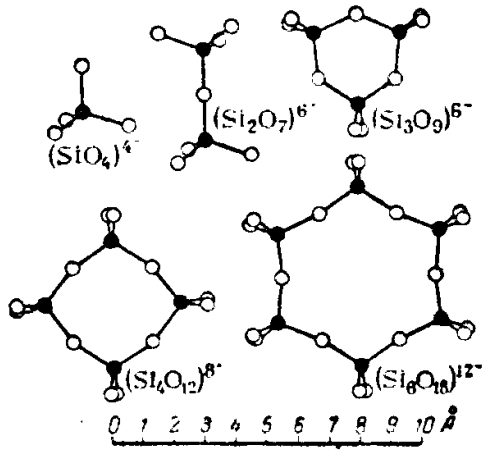


Рис. X-58. Строение простейших силикатных анионов.

54) Пространственное строение многих силикатов было изучено с помощью рентгеновских лучей. При этом выяснилось, что все исследованные структуры могут быть классифицированы с разбивкой на сравнительно небольшое число типов, отличающихся друг от друга характером сочетания тетраэдрических ионов SiO_4^{4-}.

Некоторые из таких типов включают в себя простейшие силикатные анионы (рис. X-58). Сюда относятся прежде всего случаи заполнения узлов пространственной

* Амфлетт Ч. Неорганические иониты. Пер. с англ., под ред. И. В. Тананаева. М., «Мир», 1966. 188 с. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов. М., «Наука», 1968. 158 с.

** Николина В. Я., Неймарк И. Е., Пионтковская М. А., Успехи химии, 1960, № 9, 1088.

решетки индивидуальными ионами SiO_4^{4-}. Второй тип характеризуется наличием в узлах решетки ионов $Si_2O_7^{6-}$ (образованных двумя тетраэдрами SiO_4^{4-} с одним общим углом), остальные — наличием в узлах решетки циклических ионов $Si_3O_9^{6-}$, $Si_4O_{12}^{8-}$ или $Si_6O_{18}^{12-}$ (образованных тетраэдрами SiO_4^{4-} с двумя общими углами у каждого из них).

Другие типы силикатных структур могут быть названы **групповыми**, так как они слагаются из теоретически бесконечного числа тетраэдров SiO_4^{4-}. Такие сочетания (рис. X-59) могут иметь характер простой цепи (*А*), двойной цепи (*Б*) или плоскости (*В*). Наконец, существуют типы, представляющие собой **объемную** структуру. Во всех подобных решетках часть ионов Si^{4+} может быть замещена на ионы Al^{3+} и др., а часть ионов O^{2-} на ионы OH^- и др. Вместе с тем часть входящих в состав силиката ионов (K^+, Na^+ и др.) может располагаться между цепями или плоскостями, а также в промежутках трехмерной структуры.

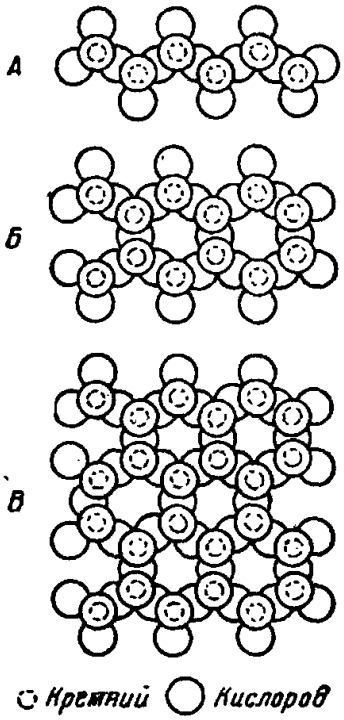


Рис. X-59. Схемы групповых силикатных структур.

55) Нагреванием силицидов Ca, Mg и Li в парах серы были синтезированы некоторые простые **тиосиликаты** этих металлов — $CaSiS_3$, $CaSi_2S_5$, Ca_2SiS_4, Mg_2SiS_4, Li_2SiS_3, Li_4SiS_4 (синтезирован также Ca_2SiSe_4). Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, легко подвергающиеся гидролизу.

56) Приведенная в основном тексте схема **выветривания алюмосиликата** имеет суммарный характер. В действительности процесс проходит, по-видимому, через следующие стадии: $K_2Al_2Si_6O_{16}+H_2CO_3=K_2CO_3+H_2Al_2Si_6O_{16}$ и $H_2Al_2Si_6O_{16}+14H_2O=2Al(OH)_3+6H_4SiO_4$, затем $2Al(OH)_3+2H_4SiO_4=5H_2O+H_4Al_2Si_2O_9$ и $4H_4SiO_4=8H_2O+SiO_2$. Уравнения показывают, что под действием угольной (или какой-либо другой) кислоты и воды первоначально происходит полное разрушение алюмосиликата, после чего из остатков формируется каолин и постепенно выкристаллизовывается кварц.

57) При выработке **стекла** соду нередко заменяют более дешевой смесью сульфата натрия и угля. В этом случае реакция идет по уравнению: $Na_2SO_4+C+CaCO_3+6SiO_2=Na_2O\cdot CaO\cdot 6SiO_2+CO\uparrow+SO_2\uparrow+CO_2\uparrow$.

58) Реакция взаимодействия «нормального» стекла с HF может быть выражена схемой: $Na_2CaSi_6O_{14}+28HF=2NaF+CaF_2+6SiF_4+14H_2O$. Аналогично идет процесс и при действии HF на другие стекла, а также на природные силикаты. Из последних наиболее близки по своему общему характеру к стеклам некоторые вулканические лавы.

59) Состав различных сортов стекла сильно колеблется, как это видно из приводимых ниже примерных данных.

Сорт стекла	Химический состав, вес. %								
	SiO_2	Na_2O	K_2O	CaO	BaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	B_2O_3
«Нормальное»	75,3	13,0	—	11,7	—	—	—	—	—
Оконное	72,0	15,3	—	8,5	—	3,5	0,6	0,1	—
Бутылочное	73,0	15,3	1,0	9,4	—	0,3	0,6	0,4	—
Посудное	74,4	2,1	13,2	4,7	—	4,9	0,6	0,1	—
Электроламповое	69,4	12,5	4,1	5,5	5,0	3,5	—	—	—
Лабораторное (№ 23)	68,7	9,7	6,1	8,4	—	0,8	3,5	0,3	2,5
Иенское	75,0	6,8	0,4	1,1	3,4	—	5,7	0,1	7,5
Пирекс	80,9	4,5	0,1	0,1	—	—	2,3	0,1	12,0

Анализ бесцветного и прозрачного древнеегипетского стекла (около 1500 лет до и. э.) дал следующие результаты (в вес.%): SiO_2 — 63,4; Na_2O — 22,4; K_2O — 0,8; CaO — 7,8; MgO — 4,2; Al_2O_3 — 0,6; Fe_2O_3 — 0,7; MnO — следы. Стекло было известно в Египте, по-видимому, еще за 3500 лет до и. э.

60) Стекла иеиское и пирекс характеризуются большой устойчивостью по отношеиию к действию воды и кислот, а также сравиительно малыми (особеиио пирекс) коэффициеитами расширения, вследствие чего они хорошо переносят иагревание. Из обоих этих сортов изготовляют высококачествеиную химическую посуду для лабораторий. Так как стекло типа пирекс отличается также большой механической прочиостью, из иего в настоящее время делают не только предметы домашнего обнхода, ио и сосуды для промышлеиного проведения химическнх процессов. Ввиду малого коэффициента расширения сосуды эти можно иагревать иепосредствеиио иа открытом огне. Стекло пирекс зиачительно выше иенского по устойчивости к механическим и

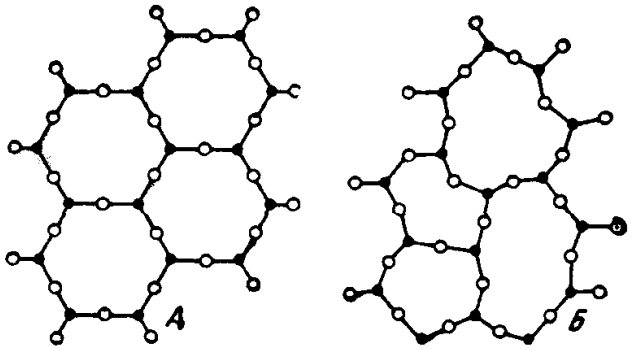


Рис. X-60. Схемы структур Al_2O_3 в кристаллическом (*А*) и стеклообразном (*Б*) состояниях.

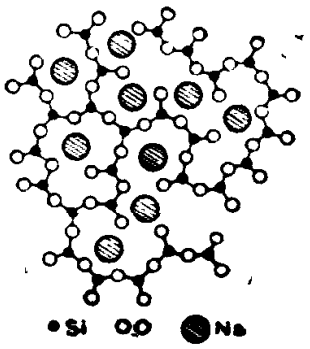


Рис. X-61. Схема структуры натрий-силикатного стекла.

температуриым воздействиям, ио меиее устойчиво к действию щелочей. Некоторые специальные сорта стекла выдерживают иагревание до 1500 °С и обладают исключительной механической прочностью.

61) Кроме основных составных частей в состав большиистваа стекол (показатель преломления ~1,5) входят примеси различных других элементов. Одии из иих попадают вместе с исходными веществами, другие вводят с целью придать стеклу те или иные специальиые качества. К примесям первого типа отиосятся, в частиости, соединения двухвалентного железа, сообщающие стеклу зеленую окраску. Для ее уиичтожения обычно добавляют Se, растворы которого в стекле имеют розовый цвет, дополиительиый к зеленому, обусловлеиному двухвалентным железом.

Иногда примеси искусствеиио вводят для получения цветного стекла. Так, соедннения Co окрашивают стекло в синий цвет, Cr_2O_3 — в изумрудно-зелеиый, соединения Mn — в фиолетовый и т. д. В других случаях введением примесей добиваются изменения каких-либо специальных свойств стекла. Например, стекло, содержащее в своем составе CdO, задерживает нейтроны, PbO — рентгеиовские лучи, а окислы ванадия — ультрафиолетовые лучи.

Последиие в большей своей части задерживаются и обычным оконным стеклом, что является его существенным недостатком, так как ультрафиолетовые лучи уничтожают бактерии и оказывают благотворное влияние на человеческий организм. Поэтому большое гигиеническое значение имела бы замена обычного оконного (и электролампового) стекла «увиолевым», пропускающим ультрафиолетовые лучи. Опыты получения такого стекла уже были проведены, однако его промышлениая выработка пока не иалажена.

62) Исследования при помощн рентгеновских лучей показали, что стеклообразное состояние вещества (подобно жидкому) отличается от кристаллического *неполной упорядоченностью* взаимиого расположения отдельных элемеитов пространственной решетки. Как видио из схем рис. X-60, характерные для кристаллической решеткн Al_2O_3 шестиугольники в стеклообразиом состояиии строго не выдержаны, но общий характер расположеиия частиц все же подобеи имеющему место в кристалле.

Приведенная на рис. X-61 схема структуры натрий-силикатного стекла дает представление о размещении в решетке металлических ионов: они без какой-либо четкой последовательности располагаются в пустотах силикатной сетки. Так как в этой сетке нет строго закономерного повторения структурных элементов, отдельные ее связи характеризуются неодинаковой прочностью. Поэтому стекло, в противоположность кристаллу, не обладает определенной температурой плавления, а в процессе нагревания размягчается постепенно. По неорганическим стеклообразующим системам имеется монография *.

63) Большая часть стеклянных изделий вырабатывается путем выдувания, причем исходным материалом является тех или иных размеров капля расплавленного стекла, набираемая на конец специальной «выдувальной трубки». Для сообщения стекляной массе достаточной вязкости ее предварительно охлаждают до 700—800 °С. Сам процесс выдувания ведется или с использованием специальных форм или без них. В последнем случае от рабочего стекольного производства — стеклодува — требуется особое искусство. Рис. X-62 показывает работу стеклодувов по ее описанию в книге Агриколы. Тяжелый труд стеклодува в настоящее время все более заменяется работой специальных машин. Наряду с выдуванием большое распространение получила штамповка стеклянных изделий.

Рис. X-62. Переработка стекла (XVI век).

64) В быстро охлажденном стекле возникают сильные внутренние напряжения, вследствие чего оно легко трескается. Поэтому готовые стеклянные изделия выдерживают в специальных печах, где они подвергаются постепенному охлаждению. Будучи застывшей смесью различных силикатов, стекло при обычных условиях выработки не выделяет их в кристаллическом состоянии и потому остается прозрачным. В уже охладившемся стекле процесс кристаллизации идет настолько медленно, что наблюдать его результаты можно лишь на некоторых старинных изделиях. Однако если нагреть стекло, не доводя его до размягчения, и достаточно долго выдерживать при этой температуре, то в результате сильного ускорения процесса кристаллизации происходит выделение кристаллов отдельных силикатов и стекло становится непрозрачным. Этим иногда пользуются при изготовлении стеклянных изделий, но в большинстве случаев для получения непрозрачных («молочных») стекол специально вводят в расплавленную массу некоторые легко выкристаллизовывающиеся при охлаждении минералы (апатит, криолит и др.).

65) Путем проводимой в определенных условиях кристаллизации некоторых стекол могут быть получены материалы, характеризующиеся равномерной тонкозернистой структурой образующихся кристаллов, спаянных друг с другом пленками незакристаллизованного стекла. Такие ситаллы, сочетающие в себе полезные свойства и кристаллов и стекла, обладают очень высокой механической прочностью. Интересно, что прочность костей человека обусловлена подобной же двухфазностью их структуры, слагающейся из мелких кристаллов апатита, спаянных органическим веществом (коллагеном).

Ситаллы являются ценным материалом для разнообразных строительных работ. Весьма важно то обстоятельство, что исходным сырьем для их получения могут служить металлургические шлаки.

* Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Пер. с англ., под ред. И. В. Тананаева, М., «Мир», 1970, 312 с.

66) Получаемая продуванием сквозь жидкую стеклянную массу водяного пара (под давлением) стеклянная вата является прекрасным теплоизоляционным материалом. Этим же качеством, а также звуконепроницаемостью и большой механической прочностью обладает «пеностекло». Оно образуется при постепенном нагревании до 700—800 °С смеси стеклянного порошка со способными выделять газы веществами и представляет собой как бы напитанную газом стеклянную губку с плотностью 0,2—0,5 *г/см*³.

67) Из получаемых на специальных машинах очень тонких (диаметром до долей микрона) стеклянных нитей выделывают ткани, которые используются для ряда технических целей и изготовления спецодежды. Стеклянное волокно обладает высокой удельной прочностью на разрыв, которая тем выше, чем оно тоньше (рис. X-63). Даже у «толстых» волокон диаметром 50 *мк* (что примерно равно диаметру человеческого волоса) она превышает прочность и естественных (хлопок, шерсть), и искусственных (вискоза, капрон) волокнистых материалов. В сочетании с синтетическими полимерами стеклянное волокно дает легко формуемые при получении материалы («стеклопластики»), которые примерно в 4 раза легче стали, но могут превосходить ее по прочности и практически не подвергаются атмосферной коррозии.

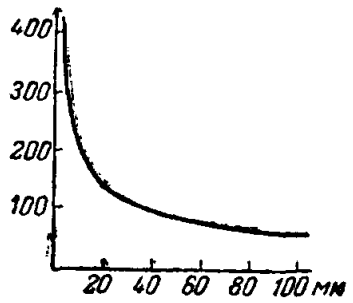


Рис. X-63. Диаметр стеклянного волокна (*мк*) и его прочность на разрыв (*кГ/мм*²).

68) Если стеклянная нить покрыта тончайшим слоем иного стекла с подходяще подобранным показателем преломления, то поступающий в нее с одного конца свет практически без изменения доходит до другого конца. Как бы ни была нить изогнута, закручена и т. д., свет не может из нее «вырваться», так как постоянно испытывает полное внутреннее отражение. Пучки таких нитей образуют световоды, которые начинают находить использование в самых разнообразных областях. Например, освещая какой-либо трудиодоступный объект через часть нитей гибкого световода, можно через другую часть нитей того же световода получить изображение этого объекта. Основанная на свойствах световодов (стеклянных и пластмассовых) волоконная оптика является одним из важных достижений современной техники.

69) Из стекол общего типа $xNa_2O \cdot yB_2O_3 \cdot zSiO_2$ кислотной обработкой могут быть вымыты окислы щелочного металла и бора, причем образуется пористое стекло, сохраняющее форму исходного. Диаметр пор в таком стекле (состоящем после обработки примерно на 96% из SiO_2) может равняться 15—20 Å. Подобно цеолитам, оно обладает большой сорбционной активностью.

70) Сравнительно недавно началось производство кварцевого стекла, представляющего собой по химическому составу почти чистый кремнезем (SiO_2). Процесс его выработки в принципе несложен, так как заключается просто в плавлении кварца (обычно — горного хрусталя). Однако поддержание необходимой для этого высокой температуры связано с рядом технических трудностей, обусловливающих высокую стоимость кварцевых изделий.

Плотность кварцевого стекла равна 2,2 *г/см*³, т. е. она меньше, чем у всех кристаллических модификаций кремнезема. Выше 200 °С кварцевое стекло начинает заметно пропускать водород и гелий, а выше 1000 °С — и другие газы. Интересной особенностью плавленого кварца является почти полное отсутствие у него упругого последействия, вследствие чего нити и спирали из этого материала незаменимы в производстве ряда точных измерительных приборов.

Наиболее ценным преимуществом кварцевого стекла перед обычным является примерно в 15 раз меньший и почти не изменяющийся с температурой коэффициент термического расширения. Благодаря этому кварцевая посуда переносит без растрескивания весьма резкие изменения температуры: ее можно, например, нагреть до красного каления и тотчас опустить в воду. С другой стороны, кварцевое стекло почти вовсе не задерживает ультрафиолетовые лучи и поэтому применяется в аппаратах

для их получения. Если плавленный кварц окрасить солями никеля, то получается черное стекло, задерживающее все видимые лучи, но пропускающее ультрафиолетовые. Вода и кислоты (кроме HF и H_3PO_4) практически не действуют на кварцевое стекло, тогда как щелочи довольно легко его разъедают. Другим недостатком кварцевого стекла является его бо́льшая по сравненню с обычным хрупкость.

71) Некоторые констаиты галидов кремния сопоставлеиы ииже:

	SiF_4	$SiCl_4$	$SiBr_4$	SiI_4
Теплота образования, *ккал/моль*	386	164	110	48
d(SiГ), А	1,55	2,01	2,15	2,43
Температура плавлення, °С	—90 (давл.)	—68	+5	122
Температура кипення, °С	—95 (возг.)	+57	153	290

Ионизациоиные потенциалы SiF_4 и $SiCl_4$ равны соответственно 15,4 и 11,6 *в*. Для силовой коистаиты связи Si—Cl дается k(SiCl) = 3,1. Значительные количества SiF_4 получаются как побочный продукт суперфосфатного производства. Фтористый кремнии весьма ядовит.

72) Хлористый кремиий получают обычно, действуя хлором иа накаленную смесь SiO_2 и угля: $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = 2CO + SiCl_4$. Взаимодействие его при нагреваиии с окислами некоторых металлов идет аиалогично реакции с водой (и в отдельных случаях протекает весьма энергично). Например, реакция с Al_2O_3 идет по схеме: $3SiCl_4 + 2Al_2O_3 = 3SiO_2 + 4AlCl_3 + 24$ *ккал*. Обмен хлора на кислород происходнт также и при взаимодействии $SiCl_4$ с окислами иекоторых металлоидов. Например, четыреххлористый кремний переводит P_2O_5 в $POCl_3$, а SO_3 в $S_2O_5Cl_2$. Интересно, что с металлическим иатрием $SiCl_4$ реагирует (с образованием NaCl и выделением аморфного кремния) только прн температуре красного калеиия, тогда как в случаях $SiBr_4$ и SiI_4 аналогичная реакция протекает зиачительио легче. Особым свойством SiI_4 является легкая воспламеняемость его иагретых паров на воздухе. По четыреххлористому кремнию (и $SiHCl_3$) имеется моиография *.

73) К SiI_4 близок по свойствам р о д а и и д кремния — $Si(NCS)_4$, который может быть получен взаимодействием $SiCl_4$ и $Pb(NCS)_2$ в бензольном растворе. Вещество это представляет собой бесцветные кристаллы (т. пл. 146, т. кип. 313 °С), под действием воды легко разлагающиеся. Интересно, что в молекуле $Si(NCS)_4$ группировка Si — N = C имеет, по-видимому, линейную структуру, тогда как для молекулы $Si(NCO)_4$ (§ 1 доп. 142) дается ∠SiNC = 146° при длинах связей d(SiN) = 1,69, d(NC) = 1,21, d(CO) = 1,16 А.

74) Бромистый и иодистый кремний удобнее получать взанмодействием газообразных HBr или HI с парами $SiCl_4$ при нагреваиии. Если обмеи хлора на бром или иод провестн не нацело, образуются с м е ш а и н ы е галиды кремния — $SiCl_3Br$, $SiCl_2Br_2$, $SiClBr_3$, $SiCl_3I$ и др. Взаимодействием $SiCl_4$ и SbF_3 при нагреваиии можио получить аналогичные фторохлориды — $SiFCl_3$, SiF_2Cl_2, SiF_3Cl. При высоких температурах устанавливается иекоторое равновесное соотношение между молекулами разного типа. Напрнмер, при нагреванин SiF_2Br_2 до 700 °С в смеси одиовременно содержатся: $SiBr_4$ (4%), $SiFBr_3$ (25), SiF_2Br_2 (40), SiF_3Br (23), SiF_4 (8%). Свойства смешаиных производных являются обычно промежуточными по отиошению к свойствам соответствующих простых галидов.

75) Кроме простейших галидов $SiГ_4$, для кремния известны галоидиые производиые $Si_2Г_6$. Общим способом их образования является взаимодействие при высокой температуре паров $SiГ_4$ и аморфиого Si по обратимой реакции: $3SiГ_4 + Si \rightleftarrows 2Si_2Г_6$. Галиды $Si_2Г_6$ представляют собой бесцветные жидкие или твердые вещества. Наиболее изученным их представителем является Si_2Cl_6 (т. пл. 3, т. кип. 147 °С), молекула которого характеризуется следующими структурными параметрами: d(SiSi) = 2,34, d(SiCl) = 2,02 А, ∠ClSiCl = 110°. Аналогичный бромид — Si_2Br_6 — плавится при 90 и кипит при 265 °С, а иодид мало́устойчив. Для хлора и брома известны соединения и

* Л а п и д у с И. И., Н и с е л ь с о н Л. А. Тетрахлорсилан и трихлорсилан. М., «Химия», 1970, 126 с.

с более длинными цепями атомов кремния, вплоть до Si_6Cl_4 (т. пл. 318 °С) и Si_5Br_{12}. Были также описаны продукты состава $Si_{10}Cl_{22}$ (вязкая жидкость), $Si_{25}Cl_{52}$ (пластичная масса) и $Si_{10}Cl_{18}$. Последний из них имеет, по-видимому, бициклическое строение (типа $4SiCl_2 \cdot 2SiCl \cdot 4SiCl_2$) и представляет собой желтую, вазелиноподобную массу.

76) Все сложные галиды кремния легко разлагаются водой с образованием в конечном счете $Si(OH)_4$ и соответствующей галоидоводородной кислоты. При проведении реакции на холоду и без избытка воды могут быть выделены неустойчивые промежуточные продукты гидролиза, еще сохраняющие связи Si—Si в своем составе. Так, Si_2Cl_6 дает в этих условиях т. н. силикощавелевую кислоту $(SiOOH)_n$, которая выделяется в виде белого порошка, нерастворимого в воде и не обладающего кислыми свойствами. При трении или нагревании она разлагается со взрывом, а в щелочах растворяется с выделением водорода. Взаимодействием Si_2Cl_6 с жидким аммиаком было получено имидное производное состава $Si_2(NH)_3$, термическое разложение которого при умеренном нагревании (ниже 500 °С) ведет, по-видимому, к образованию белого рентгеноаморфного нитрида состава SiN.

77) При нагревании выше 1000 °С порошкообразного кремния в парах SiF_4 протекает обратимая реакция $SiF_4 + Si \rightleftarrows 2SiF_2$, сопровождающаяся отложением Si на более холодных частях аппаратуры, т. е. имеющая транспортный характер (IX § 1 доп. 43). Она может быть использована для получения очень чистого кремния.

78) Выделенный из продуктов замораживания высокотемпературного равновесия $(SiBr_2)_n$ имел значение n около 16 (по криоскопическому определению молекулярного веса в C_6H_6). В отсутствие влаги он устойчив на воздухе при комнатной температуре, но выше 100 °С сгорает до SiO_2. С пиридином в бензольном растворе образуется красно-коричневый осадок $[SiBr_2 \cdot C_5H_5N]_n$. Гидролиз кремнийдибромида при 0 °С приводит к образованию $[Si(OH)_2]_n$, несколько загрязненной примесью $Si(OH)_4$. Сходные свойства имеют $(SiCl_2)_n$ и $(SiI_2)_n$.

79) Для газообразных молекул SiF_2 даются следующие теплоты образования из элементов (*ккал/моль*): 148 (F), 38 (Cl), 10 (Br) и —19 (I). Кремнийдифторид был получен взаимодействием SiF_4 с кремнием при 1150 °С и низком давлении (0,1—0,2 *мм рт. ст.*). Продолжительность жизни индивидуальных молекул SiF_2 [$d(SiF) = 1{,}59$ Å, $\angle FSiF = 101°$, $\mu = 1{,}23$] гораздо выше, чем молекул галокарбенов (§ 2 доп. 12). При их полимеризации образуется белая или желтоватая каучукоподобная масса $(SiF_2)_n$, нерастворимая в органических растворителях и разлагаемая водой. Из продуктов ее термического разложения при 300 °С, помимо Si_2F_6, были выделены Si_3F_8 (т. пл. —1, т. кип. 42 °С), Si_4F_{10} (т. пл. 67, т. кип. 85 °С) и другие члены ряда вплоть до $Si_{14}F_{30}$. На воздухе они самовоспламеняются. По производным двухвалентного кремния имеется обзорная статья *.

80) Желто-коричневый $(SiBr)_n$ может быть получен восстановлением растворенного в эфире $SiBr_4$ магнием, а аналогичный по составу $(SiCl)_n$ — взаимодействием силицида магния с ICl. Оба моногалида кремния нерастворимы в C_6H_6, а водой разлагаются. Структура их отвечает, по-видимому, «паркету» из шестичленных колец. Были описаны также $(SiF)_n$ и $(SiI)_n$.

Выше 380 °С $(SiCl)_n$ начинает отщеплять летучие хлориды кремния, постепенно приобретая красную окраску, а выше 550 °С превращается в почти не содержащую хлора темно-зеленую массу, обладающую металлическим блеском и рентгеноаморфную. Кристаллизация ее наступает лишь при выдерживании выше 800 °С.

81) С молекулами некоторых других веществ галиды SiF_4 способны образовывать продукты присоединения. Примерами могут служить возгоняющиеся без разложения $SiF_4 \cdot N(CH_3)_3$ и $SiF_4 \cdot 2N(CH_3)_3$. Интересно, что оба эти вещества обладают практически одинаковым давлением пара (т. возг. 63 °С). Были получены также $SiCl_4 \cdot P(CH_3)_3$ и $SiBr_4 \cdot P(CH_3)_3$ (давление пара при 25 °С соответственно <2 и $<0{,}5$ *мм рт. ст.*), тогда как $SiF_4 \cdot P(CH_3)_3$ устойчив только при низких температурах. Наиболее важными

* Этвелл У. Х., Вейенберг Д. Р., Успехи химии, 1970, № 7, 1244.

из подобных продуктов присоединения являются рассматриваемые несколько ниже производные кремнефтористоводородной кислоты.

82) Для кремния известен ряд оксогалидов (главным образом оксохлоридов). Простейшими по составу являются Si_2OF_6 (т. пл. —47, т. кип. —23 °С) и Si_2OCl_6 (т. кип. 137 °С). Первое из этих веществ может быть получено взаимодействием SiF_4 с безводным Na_2SiO_3 при 750 °С, а второе — взаимодействием паров $SiCl_4$ с кислородом при 1000 °С. Молекула $Cl_3SiOSiCl_3$ характеризуется следующими структурными параметрами: $d(SiCl) = 2{,}02$, $d(SiO) = 1{,}64$ Å, $\angle ClSiCl = 110°$, $\angle SiOSi = 130°$. При взаимодействии паров $SiCl_4$ с кислородом образуются и некоторые другие оксохлориды общего типа $Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2}$, а также циклические оксохлориды типа $(SiOCl_2)_n$, где $n = 3, 4, 5$.

83) Нагревание до 900 °С смеси паров $SiCl_4$ и H_2S ведет к образованию $SiCl_3SH$ (т. кип. 96 °С), $(SiCl_3)_2S$ (т. пл. —45, т. кип. 187 °С с разл.), $Si_2S_2Cl_4$ (т. пл. 80 °С) и $(SiSCl_2)_n$, где $n > 2$. Основной продукт реакции — $SiCl_3SH$ — представляет собой бесцветную жидкость, медленно выделяющую серу на воздухе и бурно разлагаемую водой. Молекула Cl_3SiSH имеет форму почти правильного тетраэдра с атомом кремния в центре [$d(SiCl) = 2{,}02$, $d(SiS) = 2{,}14$ Å]. При нагревании этого вещества до 700 °С (в отсутствие воздуха) распад идет по схеме: $2xSiCl_3SH = xH_2S + xSiCl_4 + (SiSCl_2)_x$. Известен и тиобромид кремния простейшей формулы $SiSBr_2$ (т. пл. 93 °С). Взаимодействием его с аммиаком может быть получена силикотиомочевина — $SiS(NH_2)_2$.

84) Взаимодействие $SiCl_4$ с аммиаком протекает по уравнению: $SiCl_4 + 6NH_3 = 4NH_4Cl + Si(NH)_2$. После повторной обработки продуктов реакции жидким аммиаком (для удаления NH_4Cl) остается белый рентгеноаморфный порошок диимида кремния, который является, по-видимому, полимерным соединением с вероятной структурой типа $[—N=Si(NH_2)—]_n$. Диимид кремния чрезвычайно гигроскопичен и легко гидролизуется (до SiO_2 и NH_3), а при термическом разложении переходит в Si_3N_4 (с промежуточным образованием Si_2N_3H). Сплавлением его с KNH_2 (в атмосфере азота) были получены $K_2Si(NH)_3$ и $K_4Si(NH)_4$.

85) Действием тихого разряда на смесь паров $SiCl_4$ с азотом был получен трихлорсилиламин — $N(SiCl_3)_3$. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 78 °С), растворимое в бензоле, а водой легко гидролизующееся. Его конденсацией (с отщеплением $SiCl_4$) были получены кристаллические полимеры общей формулы $(Si_2NCl_5)_n$, слагающиеся из колец, образованных группами $=SiCl_2$ и $=NSiCl_3$.

86) Кроме галоидных соединений, а также затронутых ранее $Si(NCS)_4$ (доп. 73) и $Si(NCO)_4$ (§ 1 доп. 142), известны некоторые другие производные, отвечающие *основной* функции $Si(OH)_4$. Лучше других изучен кремний-тетрацетат — $Si(CH_3COO)_4$, представляющий собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 110 °С), разлагающееся при нагревании выше 160 °С, растворимое в ацетоне и бензоле, но тотчас подвергающееся гидролизу под действием воды.

Белый кристаллический кремний-тетразид — $Si(N_3)_4$ — весьма взрывчат. Нитрат и перхлорат кремния в индивидуальном состоянии не получены, но были выделены в виде взрывчатых двойных соединений состава $Si(NO_3)_4 \cdot 2C_5H_5N$ и $Si(ClO_4)_4 \cdot 2CH_3CN$.

87) Из фосфатов кремния наиболее изучено производное состава $SiO_2 \cdot P_2O_5$, известное в двух формах — низкотемпературной (ниже 1030 °С) и высокотемпературной (т. пл. 1290 °С). Последняя не разлагается не только водой, но и плавиковой кислотой. С химической точки зрения вещество такого состава может быть или метафосфатом силицила — $SiO(PO_3)_2$, или пирофосфатом кремния — SiP_2O_7. Возможно, что одна из этих формул отвечает низкотемпературной форме, а другая — высокотемпературной. Был получен также нормальный ортофосфат кремния — $Si_3(PO_4)_4$. Он обладает значительной твердостью и не разлагается кислотами (в том числе плавиковой).

88) Для реакции образования H_2SiF_6 в разбавленных водных растворах $K = [SiF_4][F']^2/[SiF_6''] = 7 \cdot 10^{-7}$. Ее 13,3%-ный раствор перегоняется без разложения, а охлаждением крепких водных растворов она может быть выделена в виде малоустойчивых кристаллогидратов. Кислотные свойства H_2SiF_6 выражены сильнее, чем у серной кислоты, — ее степень диссоциации в 0,1 н. растворе составляет около 75%.

Аналогичные H_2SiF_6 комплексные кислоты других галоидов не образуются. Особое положение фтора связано, по-видимому, со значительно меньшим объемом F^- по сравнению с Cl^-, Br^- и I^-.

89) Ядерное расстояние Si—F в ионе SiF_6^{2-} равно 1,69 А, а эффективный радиус этого иона оценивается в 2,4 А. При накаливании фторосиликаты разлагаются на SiF_4 и соответствующий фтористый металл. Так, термическая диссоциация по схеме $Na_2SiF_6 \rightleftarrows 2NaF + SiF_4$ становится заметной примерно с 450 °С. Интересно, что термический распад K_2SiF_6 идет, по-видимому, с промежуточным образованием K_3SiF_7. Фторосиликаты Ca, Sr и Ba разлагаются на SiF_4 и MF_2 соответственно при 370, 420 и 560 °С.

Аналогично термическому протекает распад фторосиликатов и при растворении их в жидком HF. Реакция идет, например, по схеме: $Na_2SiF_6 + 2HF = 2NaHF_2 + SiF_4$. Аммиаком фторосиликаты разрушаются с выделением свободной кремиевой кислоты, например, по схеме: $Na_2SiF_6 + 4NH_4OH = 2NaF + 4NH_4F + Si(OH)_4$. Подобным же образом идет процесс и под действием сильных щелочей (NaOH или KOH), но в этом случае при избытке щелочи образуется силикат соответствующего металла, и поэтому осадок кремневой кислоты не выпадает.

90) Вследствие образования H_2SiF_6 приводившаяся в основном тексте общая схема гидролиза галидов кремния для SiF_4 является несколько более сложной и выражается уравнением: $3SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2SiF_6$. Таким путем обычно и получают кремнефтористоводородную кислоту. Образование H_2SiF_6 всегда имеет место также при взаимодействии раствора HF с SiO_2 или стеклом.

91) Свободная H_2SiF_6 используется для фторирования воды и в пивоварении (как дезинфицирующее средство), а малорастворимые фторосиликаты Na (0,7 вес.%) и Ba (0,01%) — для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Малой растворимостью K_2SiF_6 (0,2%) иногда пользуются для получения свободных кислот (например, $HClO_3$) исходя из их калийных солей. Легкорастворимые фторосиликаты Mg, Zn и Al под техническим названием «флюаты» находят применение в строительном деле (для придания водонепроницаемости цементированным поверхностям).

92) Кислота состава $HSiF_5$ для кремния не характерна, но некоторые ее соли с объемистыми катионами были получены. Примером может служить $[As(C_6H_5)_4]SiF_5$, которая устойчива до 245 °С и растворима в органических растворителях без разложения.

93) Устойчивость *силанов* уменьшается по мере увеличения числа атомов кремния в молекуле. В том же направлении уменьшаются и их относительные количества, получающиеся при взаимодействии Mg_2Si с кислотой или раствором NH_4Br в жидком аммиаке (что дает значительно лучший выход силанов). Путем сильного охлаждения газовой смеси и ее фракционной перегонки в отсутствие воздуха были выделены отдельные кремневодороды вплоть до Si_8H_{18}. Некоторые константы первых членов ряда приводятся ниже:

	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
Температура плавления, °С	−185	−132	−117	−84
Температура кипения, °С	−112	−14	+53	107

Тетрасилан был получен в двух изомерных формах (аналогичных нормальному бутану и изобутану).

Все силаны обладают характерным запахом и сильно ядовиты. При нагревании высшие члены ряда распадаются с образованием $(SiH)_x$, SiH_4 и H_2. Окислителями силаны переводятся в H_2O и SiO_2. Со свободными галоидами они реагируют аналогично углеводородам, последовательно обменивая на галоид один атом водорода за другим. С галоидоводородами (например, HCl) в присутствии катализатора ($AlCl_3$) идет при нагревании подобная же (но не имеющая себе аналогичной в химии углерода) реакция обмена водорода на галоид, например, по схеме: $SiH_4 + HCl = H_2 + SiH_3Cl$.

С концентрированной H_2SO_4 силаны (подобно углеводородам) не реагируют. Они хорошо растворимы в органических растворителях, но почти нерастворимы в воде. Последняя разлагает их, например, по схеме: $SiH_4 + 2H_2O = 4H_2 + SiO_2$. Однако с

тщательно очищенной водой в кварцевых сосудах реакция идет настолько медленно, что остается практически незаметной. В присутствии следов кислот, и особенно щелочей, она значительно ускоряется, и при обычных условиях вода разлагает за сутки уже около 20% исходного количества SiH_4.

94) Силан является эндотермичным соединением (теплота его образования из элементов равна —8 *ккал/моль*). До 450 °С он термически устойчив, а при дальнейшем нагревании начинает постепенно разлагаться на элементы. Молекула SiH_4 представляет собой правильный тетраэдр с атомом кремния в центре [d(SiH) = 1,48 Å]. Ее потенциал ионизации равен 12,2 *в*.

95) В молекуле дисилана d(SiH) = 1,49, d(SiSi) = 2,33 Å, а потенциальный барьер внутреннего вращения (по связи Si—Si) равен 1,2 *ккал/моль*, т. е. он гораздо меньше, чем у этана (§ 2 доп. 22). Термический распад Si_2H_6 начинается уже выше 300 °С. Интересно, что дисилан реагирует с CCl_4, тогда как силан с ним не взаимодействует. Это указывает, по-видимому, на неполную экранированность кремния в дисилане.

96) Непредельным углеводородам формально аналогичны гидриды кремния типов $(SiH_2)_n$ и $(SiH)_n$. Полисилен — $(SiH_2)_n$ — образуется при разложении CaSi безводной уксусной кислотой. Он представляет собой светло-коричневое твердое вещество, нерастворимое в обычных растворителях и самовоспламеняющееся на воздухе. При нагревании до 380 °С $(SiH_2)_n$ разлагается с выделением кремния и смеси летучих силанов, а водой по схеме: $SiH_2 + 2H_2O = SiO_2 + 3H_2$.

97) Более или менее близкие к составу $(SiH)_n$ гидриды кремния образуются при термическом распаде летучих силанов. По свойствам они промежуточны между $(SiH_2)_n$ и элементарным кремнием. Синтетически $(SiH)_n$ может быть получен по схеме $2SiHBr_3 + 3Mg = 3MgBr_2 + 2SiH$ (реакция проводится в абсолютном эфире при полном исключении кислорода). Получаемый $(SiH)_n$ представляет собой желтое хрупкое рентгеноаморфное вещество.

98) Продукты частичного замещения водородов SiH_4 на галоид характеризуются следующими значениями температур (в °С) плавления (верхние числа) и кипения (*нижние числа*):

$SiH_3Г$				$SiH_2Г_2$				$SiHГ_3$			
F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I	F	Cl	Br	I
	—118	—94	—57	—122	—122	—70	—1	—131	—126	—73	+8
—88	—30	+2	45	—78	+8	66	150	—95	+32	112	220

Все эти вещества бесцветны и легко разлагаются водой. Молекулы их имеют структуру слегка искаженного тетраэдра с атомом кремния в центре и полярны (μ = 0,8—1,5). Взаимодействие пара SiH_3I с металлическим натрием по реакции $2SiH_3I + 2Na = 2NaI + Si_2H_6$ может служить удобным методом получения дисилана. Из моногалоидных производных последнего наиболее устойчив Si_2H_5I (т. пл. —86, т. кип. 103 °С).

99) Для галоидов $SiH_3Г$ характерна тенденция к самопроизвольной перегруппировке по схеме $2SiH_3Г = SiH_2Г_2 + SiH_4$ (наименее выражена у SiH_3I). Так как пространственное строение молекул SiH_4 и $SiH_2Г_2$ симметричнее, чем молекулы $SiH_3Г$, протекающая без изменения валентности атомов их перегруппировка по приведенной схеме может рассматриваться как *реакция симметризации*. Подобные процессы встречаются в неорганической химии довольно часто (ср., например, IX § 5 доп. 60).

100) Известно много соединений кремния, производящихся от одновалентного радикала силила — SiH_3. В отличие от плоского CH_3 (§ 2 доп. 12) сам он пирамидален, а его сродство к электрону оценивается в 39 *ккал/моль*. Температуры (в °С) плавления (верхние цифры) и кипения (нижние цифры) некоторых простейших производных силила сопоставлены ниже:

SiH_3SH	SiH_3CN	SiH_3NCS	$(SiH_3)_2O$	$(SiH_3)_2S$	$(SiH_3)_2Se$	$(SiH_3)_2CN_2$	$(SiH_3)_3N$
—134	+32	—52	—144	—70	—68	—75	—106
+14	+50	+84	—15	+59	+85	+85	+52

Интересно, что $(SiH_3)_2CN_2$ имеет строение $H_3SiN{=}C{=}NSiH_3$, т. е. является производным не цианамида (§ 1 доп. 133), а карбодиимида — $C(NH)_2$.

Все перечисленные вещества бесцветны и горючи; некоторые из них даже самовоспламеняются на воздухе. Это относится также к SiH_3N_3 (т. пл. —82, т. кип. 26 °С), $HC(SiH_3)_3$ (т. кип. 57), $P(SiH_3)_3$ (т. кип. 114), $As(SiH_3)_3$ (т. кип. 120) и $Sb(SiH_3)_3$ (т. кип. 255 °С). Триснлилсурьма при хранении быстро разлагается.

101) От аналогичных производных углерода некоторые соединения кремния отличаются не только меньшей устойчивостью, но и особенностями строения. Так, молекула CH_3NCS имеет угловую структуру ($\angle CNC = 142°$), а молекула SiH_3NCS линейна ($\angle SiNC = 180°$), в молекулах $(CH_3)_2O$, CH_3OSiH_3 и $(SiH_3)_2O$ углы при кислородном атоме очень различны (соответственно 112, 121 и 144°), молекула $(CH_3)_3N$ пирамидальна ($\angle CNC = 109°$), а $(SiH_3)_3N$ представляет собой плоский треугольник ($\angle SiNSi = 120°$). Вместе с тем донорная функция атомов O и N выражена у силильных производных гораздо слабее, чем у метильных. Эти особенности соединений кремния могут быть объяснены частичным использованием $3d$-орбиты его атома для взаимодействия со свободными электронными парами атомов O и N. Другое объяснение исходит из пространственных затруднений, возникающих у небольших атомов O и N вследствие значительно бо́льших размеров SiH_3 по сравнению с CH_3. Для более объемистых центральных атомов S, P и Sb такие затруднения уже не возникают [$\angle CSC$ в $(CH_3)_2S$ равен 99°, а $\angle SiSSi$ в $(SiH_3)_2S$ — 97°; молекулы $(SiH_3)_3P$ и $(SiH_3)_3Sb$ представляют собой пирамиды с $d(SiP) = 2{,}25$, $d(SiSb) = 2{,}56$ Å и $\angle SiPSi = 96°$, $\angle SiSbSi = 89°$].

102) Интересен смешанный гидрид кремния и фосфора, образующийся при 500 °С по схеме $SiH_4 + PH_3 = H_2 + SiH_3PH_2$ и представляющий собой бесцветный газ (т. кип. +13 °С). Для энергии связи Si—P в этом соединении дается значение 88 *ккал/моль*. При его гидролизе получается смесь различных продуктов, но с преобладанием $Si(OH)_4$ и PH_3 (как того и можно было ожидать, исходя из относительного положения Si и P в периодической системе).

103) Несколько особняком от приведенных выше стоит металлическое производное силила — $KSiH_3$. Вещество это может быть получено по проводимой в «моноглиме» [1,2-диметоксиэтане — $(CH_3O)CH_2CH_2(OCH_3)$] реакции: $KH + Si_2H_6 = SiH_4 + KSiH_3$. Выделяющийся по мере испарения растворителя калийсилил представляет собой бесцветные кристаллы (со структурой типа NaCl). При нагревании (в отсутствие воздуха) он разлагается лишь выше 200 °С, а водой полностью гидролизуется.

104) Путем гидролиза частично галоидозамещенных кремневодородов был получен ряд производных кремния, называемых *силоксанами* и характеризующихся наличием в молекуле группировок Si—O—Si. Простейшим их представителем является $(SiH_3)_2O$, который может быть получен по схеме: $2SiH_3Г + H_2O = 2HГ + (SiH_3)_2O$. Молекула его характеризуется следующими структурными параметрами: $d(HSi) = 1{,}49$, $d(SiO) = 1{,}63$ Å, $\angle HSiH = 109°$, $\angle SiOSi = 144°$. Аналогичные простым эфирам силоксаны представляют собой бесцветные газообразные или жидкие вещества, быстро разлагаемые щелочами и медленно (с образованием промежуточных продуктов) — водой.

105) Примером более сложного силоксана может служить продукт гидролиза силихлороформа по схеме: $2HSiCl_3 + 6H_2O = 6HCl + 2HSi(OH)_3 = 6HCl + 3H_2O + {+}\ H_2Si_2O_3$. Полисилоксан $(H_2Si_2O_3)_n$ представляет собой белое твердое вещество, структура которого слагается из соединенных связями Si—Si колец, образованных группами SiH и атомами кислорода. При нагревании до 500 °С он медленно отщепляет водород, давая в конечном счете оксид кремния простейшей формулы Si_2O_3. Известен ряд галондопроизводных силоксанов и продуктов замещения в них водорода на органические радикалы. Получены также некоторые аналогичные силоксанам соединения (т. н. силазаны), в которых место кислорода занимают радикалы NH.

106) Ряд других кислородно-водородных соединений Si производится от *силоксена* $[(Si_6H_6O_3)_n]$, получаемого взаимодействием $CaSi_2$ со спиртовым раствором HCl. Силоксен представляет собой белое твердое вещество, обладающее сильными

восстановительными свойствами и быстро разлагающееся горячей водой. Его окисление кислородом воздуха (или $KMnO_4$) сопровождается яркой хемилюминесценцией (IX § 5 доп. 23). Он имеет циклическое строение и обладает высокой сорбционной активностью. Водородные атомы силоксена могут быть замещены на галоид (а также на гидроксил или аминогруппу), например, по реакции: $Si_6H_6O_3 + HBr = H_2 + Si_6H_5O_3Br$. В противоположность самому силоксену подобные продукты замещения обычно бывают более или менее интенсивно окрашены, тогда как разрыв связей Si—Si (под действием, например, свободного хлора) ведет к образованию бесцветных продуктов распада.

107) Для кремния известно большое число различных *кремнийорганических* соединений. В качестве простейшего их представителя можно рассматривать силилметил — H_3SiCH_3, который представляет собой бесцветный газ (т. кип. —57 °C). В отличие от этана и дисилана молекула его полярна ($\mu = 0{,}73$). Некоторые кремнийорганические соединения во многом аналогичны соответствующим производным углерода. Например, этиловые эфиры ортокремниевой и ортоугольной кислот [$Si(OC_2H_5)_4$ и $C(OC_2H_5)_4$] представляют собой бесцветные жидкости, кипящие соответственно при 166 и 158 °C. Кипячением первого из этих соединений с водой может быть получен коллоидный раствор SiO_2, свободный от электролитов.

108) Кремнийорганические соединения, как правило, устойчивы на воздухе и нерастворимы в воде. Синтез высокомолекулярных производных со скелетом из группировок —Si—O—Si—O— (т. н. силиконов) открыл возможность их широкого практического использования.

Свойства построенных по типу

полимерных молекул определяются, в основном, отношением числа органических радикалов (R) к числу атомов кремния: при $R : Si > 2$ получаются вязкие жидкости, при $R:Si \approx 2$ — эластичные каучукоподобные массы, а при $R:Si < 2$ — твердые вещества с различной степенью жесткости. Изменяя природу радикалов R, можно осуществлять тонкие вариации свойств. Силиконы с $R : Si > 2$ используются, например, как смазки (почти не изменяющие свою вязкость в широком интервале температур), с $R : Si \approx 2$ — при изготовлении резин специального назначения (в частности, термо- и морозостойких), с $R:Si < 2$ — для создания лаковых покрытий и пластических масс. По кремнийорганическим соединениям имеются монографии *.

109) Ниже сопоставлены средние длины и энергии связей в соединениях кремния:

Связь	Si—Si	Si—H	Si—O	Si—S	Si—N	Si—C	Si—F	Si—Cl	Si—Br	Si—I
Длина, Å	2,34	1,48	1,64	2,15	1,74	1,87	1,58	2,03	2,17	2,44
Энергия, *ккал/моль*	53	82	108	63	77	75	135	98	74	56

Следует отметить, что литературные данные по энергиям рассматриваемых связей иногда сильно расходятся.

110) Приведенные выше средние длины связей Si—Э, как правило, меньше сумм соответствующих ковалентных радиусов (III § 6). Обусловлено это, по-видимому, полярным характером рассматриваемых связей. Рис. X-64 показывает, что зависимость сокращения ядерных расстояний от расчетных полярностей связей (III § 5 доп. 13) имеет довольно закономерный характер.

---

* Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения. М., Госхимиздат, 1955. 520 с.
Крешков А. П. Кремнийорганические соединения в технике. М., Промстройиздат, 1956. 289 с.
Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М., Изд-во АН СССР, 1962, 327 с.

111) Существенное отличие химии кремния от химии углерода обусловлено прежде всего относительно малой прочностью связей Si—Si. Поэтому цепочки из атомов Si разрываются гораздо легче, чем углеродные, особенно если имеется возможность образования наиболее характерной для кремния связи с кислородом. Прямым следствием является резкое уменьшение числа устойчивых кремниевых соединений по сравнению с углеродными. Последнее в свою очередь косвенно отражается на сравнительном многообразии органического и минерального мира: в то время как отдельных видов живых организмов описано более миллиона, различных минералов известно только около трех тысяч.

Большая устойчивость связи Si—O налагает свой отпечаток на всю химию кремния. В противоположность углероду, для которого единственной гидратной формой высшего окисла является угольная кислота, для кремния известен ряд производных от самых различных гидратов кремнезема. Само многообразие этих производных — природных силикатов — обусловлено именно прочностью связи Si—O—Si, играющей в химии кремния такую же основную роль, как связь C—C в органической химии. На современном этапе своего развития неорганическая химия кремния находится еще в зачаточном состоянии. Впоследствии она, вероятно, выделится в отдельную область, настолько же важную для геологии, насколько важна органическая химия для биологии.

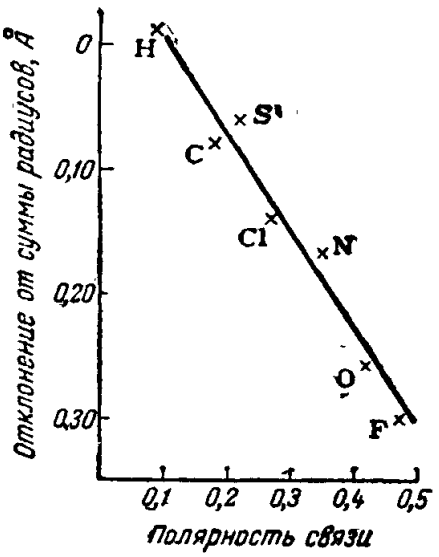


Рис. X-64. Полярность связей Si—X и сокращение ядерных расстояний.

Общее направление круговорота C и Si в природе прямо противоположно: для углерода характерно постепенное связывание CO_2 с образованием солей H_2CO_3, для кремния — разрушение солей кремниевых кислот (природных силикатов) с выделением свободного кремнезема.

§ 5. Коллоиды. Рассмотренная в предыдущем параграфе кремневая кислота является типичным представителем веществ, характеризующихся тенденцией к образованию коллоидных растворов. Поэтому при ее выделении из солей в осадок обычно выпадает лишь часть полученного гидрата кремнезема. Изменяя концентрации растворов, можно подобрать такие условия, при которых осадок совсем не образуется, а вся кремневая кислота остается в коллоидно-растворенном состоянии.[1]

Как уже отмечалось ранее (V § 1), по размерам распределенных частиц коллоидные растворы располагаются между взвесями, с одной стороны, и молекулярными растворами, — с другой. Грубо говоря, областью коллоидного состояния вещества можно считать размеры частиц от 1 до 100 *ммк*. При увеличении в миллион раз молекулы представились бы нам в виде более или менее крупных точек, частицы тонких взвесей приобрели бы размеры большого яблока, а вся промежуточная область величин дала бы различные градации коллоидного дробления вещества.[2]

Дисперсная система с коллоидными размерами распределенных в той или иной среде частиц носит название коллоидного раствора или *золя*. Наибольшее практическое значение из различных золей имеют гидрозоли, т. е. коллоидные системы, в которых средой является вода.

Подобно молекулам истинного раствора, коллоидные частицы золей находятся в непрерывно беспорядочном движении. Хотя его интенсивность быстро уменьшается с увеличением размеров частиц, у

коллоидных растворов она еще достаточна для того, чтобы противодействовать силе тяжести. Поэтому коллоидные частицы из той среды, в которой они распределены, самопроизвольно не выделяются. Напротив, самопроизвольное выделение под действием силы тяжести характерно для более крупных частиц взвесей, что внешне и отличает последние от коллоидных растворов.[3]

От молекулярных растворов коллоидные могут быть большей частью отличены по их иным оптическим свойствам. Если сквозь стакан с коллоидным раствором пропустить сильный пучок световых лучей, то в результате светорассеяния коллоидными частицами возникает светлый конус, хорошо видимый в темном помещении. Напротив, поставленный в те же условия истинный раствор кажется «оптически пустым», так как содержащиеся в нем частички молекулярных размеров свет заметно не рассеивают. С наличием светорассеяния связана также часто наблюдающаяся опалесценция коллоидных растворов, т. е. их мутноватый вид в отраженном свете.[4–6]

Коллоидные и молекулярные растворы сильно различаются также многими другими свойствами. Так как коллоидные частицы несравненно больше отдельных молекул, число их в единице объема гораздо меньше (при одинаковой молярной концентрации распределенного вещества). Вследствие этого изменения свойств растворов, связанные с числом растворенных частиц (осмотические явления, понижение температуры замерзания и т. д.), проявляются у коллоидных растворов лишь в ничтожно малой степени.[7, 8]

Существенной особенностью коллоидного состояния вещества, непосредственно связанной с малыми размерами частиц, является колоссальное развитие их общей поверхности. Если представить себе кубик с длиной ребра в 1 *см*, то объем его будет равен 1 $см^3$, а общая поверхность — 6 $см^2$. При дроблении данного кубика на более мелкие суммарный объем последних остается тем же, а их общая поверхность, как это видно из данных приводимой таблицы, чрезвычайно быстро увеличивается.

Длина ребра куба	Число кубиков в 1 $см^3$	Общая поверхность	Длина ребра куба	Число кубиков в 1 $см^3$	Общая поверхность
1 *см*	1	6 $см^2$	1 *мк* . . .	10^{12}	6 $м^2$
1 *мм*	10^3	60	100 *ммк* . . .	10^{15}	60
100 *мк*	10^6	600	10 *ммк* . . .	10^{18}	600
10 *мк*	10^9	6000	1 *ммк* . . .	10^{21}	6000

В области обычных размеров коллоидных частиц (100 *ммк*—1 *ммк*) *степень дисперсности* вещества (т. е. отношение поверхности к объему) огромна. Поэтому для коллоидов особенно характерны все процессы, протекающие на поверхности раздела двух фаз, в частности адсорбция.[9]

Так как по своим размерам коллоидные частицы лежат между частицами взвесей и молекулами, к получению вещества в коллоидном состоянии можно подойти с двух сторон: либо путем дробления более крупных частиц, либо, наоборот, путем образования агрегатов из отдельных молекул. Методы получения коллоидов по первому пути носят название дисперсионных, по второму — конденсационных. Простейшим по идее дисперсионным методом является механическое дробление исходного вещества. Таким путем при помощи специальных

коллоидных мельниц могут быть получены частицы диаметром до 10 *ммк*. Коллоидные мельницы находят использование в фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.[10]

Еще чаще применяются конденсационные методы, основанные на различных химических реакциях, ведущих к образованию практически нерастворимых в избранной среде веществ. Регулируя условия протекания процесса, можно добиться выделения этих веществ в виде коллоидных частиц тех или иных размеров.[11, 12]

По отношению к жидкой фазе, в которой они распределены, коллоидные частицы можно разбить на две большие группы. Представители одной из них хорошо адсорбируют на своей поверхности молекулы вещества окружающей среды и образуют с ними прочные комплексы сольватного типа. Такие коллоиды называются *лиофильными* (в частности, для воды — гидрофильными). Каждая частица лиофильного коллоида окружена связанной с ней жидкой оболочкой которая не вполне разрушается даже при слипании отдельных частиц друг с другом. Вследствие этого при образовании более крупных агрегатов в их состав включается и жидкая фаза.

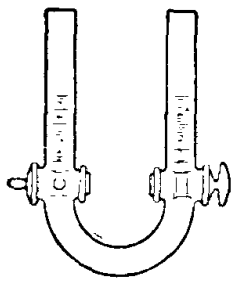


Рис. X-65. Простейший прибор для изучения электрофореза.

Представители коллоидов другой группы молекул жидкой фазы не адсорбируют. Подобные коллоиды носят название *лиофобных* (в частности, для воды — гидрофобных). В их золях отдельные частицы не окружены пленкой жидкой фазы, и последняя при образовании более крупных агрегатов в них не включается. Примером гидрофобного коллоида может служить сернистый мышьяк, примерами гидрофильных — кремневая кислота и окись железа.[13, 14]

Помимо вещества той среды, в которой они распределены, коллоидные частицы способны адсорбировать и другие присутствующие в жидкой фазе молекулы, а также — что особенно важно — ионы. Так как свойства поверхности у одинаковых коллоидных частиц одни и те же, все они заряжаются при этом одноименно: адсорбирующие преимущественно катионы — положительно (*положительные* коллоиды), адсорбирующие главным образом анионы — отрицательно (*отрицательные* коллоиды). Положительными при обычных условиях получения являются, в частности, гидрозоли окислов металлов, отрицательными — гидрозоли сернистых соединений (а также кремневой кислоты).[15–18]

Знак заряда коллоидных частиц может быть установлен на опыте, так как под действием постоянного электрического тока положительные коллоиды передвигаются к катоду, а отрицательные — к аноду. При изучении этого явления (называемого *электрофорезом*) исследуемый гидрозоль помещают в нижнюю часть снабженной кранами U-образной трубки (рис. X-65), затем закрывают оба крана, промывают верхнюю часть прибора, заполняют ее водой и опускают в нее электроды. После открывания обоих кранов и включения постоянного тока в трубке начинает происходить электрофорез. Передвижение коллоидных частиц от одного полюса к другому особенно легко наблюдать в случае цветных золей непосредственно по изменению уровня окрашенного слоя жидкости в обоих коленах трубки.

Электрофорез находит ряд технических применений. Например, при производстве фарфора с его помощью освобождают глину от примесей окислов железа. Метод основан на том, что частицы взболтанной в воде глины заряжаются отрицательно, тогда как частицы окиси железа —

положительно. При пропускании сквозь взвесь электрического тока у анода собирается очень чистая глина.[19, 20]

Из изложенного выше следует, что в состав коллоидиой частицы, кроме непосредственно образующего ее вещества, могут входить также тесно с ней связанные молекулы жидкой фазы и адсорбированные ионы. Кроме того, в окружающей среде около частицы неизбежно должны находиться ионы противоположного знака. Рассматриваемая в совокупности со всеми этими дополнениями коллоидная частица носит название *мицеллы*, а часть последней, включающая в себя только непосредственно связанные с коллоидиой частицей молекулы и ионы, — *гранулы*. Например, в состав полученного гидролизом $FeCl_3$ гидрозоля окиси железа, кроме Fe_2O_3, входят еще вода, адсорбированные коллоидной частицей ионы $Fe^{\cdots}$ и окружающие ее в жидкой фазе ионы Cl'. Общая формула мицеллы этого гидрозоля имеет вид $x\,Fe_2O_3 \cdot y\,H_2O \cdot z\,Fe^{\cdots} + 3z\,Cl'$, а гранулы — $x\,Fe_2O_3 \cdot y\,H_2O \cdot z\,Fe^{\cdots}$. Подобным же образом общая формула мицеллы гидрофобного золя As_2S_3 имеет вид $x\,As_2S_3 \cdot z\,SH' + z\,H^{\cdot}$, а гранулы — $x\,As_2S_3 \cdot z\,SH'$. Схематически это часто изображают так:

$$\left[\begin{matrix}Fe_2O_3\\H_2O\end{matrix}\right] Fe^{\cdots} + 3Cl' \qquad \text{и} \qquad \underline{\left[As_2S_3\right] SH' + H^{\cdot}}$$

Подобные схематические формулы мицелл и гранул выражают состав тех и других лишь качественно, т. е. указывают их составные части, но не дают представления об относительиых количествах этих частей.

Хотя между частнцами каждого золя и действует взаимное прнтяжение по закону всемирного тяготения, но возникающие таким путем силы очень малы. Несравненно большее значение для возможности стяжения частиц друг с другом имеет взаимодействие их поверхностных слоев (ср. рис. VII-11). Однако заметно сказаться оно может только на расстояниях меньше 1 *мк*, т. е. при столь тесном соприкосновении, которое возникает лишь вследствие столкновения частиц в процессе их беспорядочного движения.[21]

В результате проявления сил стяжения наступает *коагуляция* золя, т. е. слипание его частиц друг с другом и образование из них более сложных агрегатов. Достигиув известной величины, частицы становятся уже неспособными удерживаться во взвешенном состоянии и выделяются из той среды, в которой они были распределены, — происходит *седиментация* коллоида. Как следует из изложенного, коагуляция представляет собой процесс укрупнения частиц золя, а седиментация — конечный результат этого процесса. Однако термином коагуляции часто охватывают и то и другое вместе.[22]

Важнейшим фактором, противодействующим коагуляции, является наличие на коллоидных частицах электрических зарядов. Вследствие их одноименности движущимся навстречу друг другу частицам лишь в крайне редких случаях удается сойтись настолько блико, чтобы между ними могли достаточно эффективно проявиться силы стяжения. В результате содержащий сильно заряженные коллоидные частицы золь заметно ие коагулирует даже при долгом хранении, т. е. является весьма устойчивым.

Очевидно, что лишение коллоидных частиц их электрического заряда (хотя бы частичное) должно понижать устойчивость золей и способствовать их коагуляции. Такое разряжение в случае гидрозолей может быть проще всего достигнуто добавлением к коллоидному раствору электролитов. Хотя при этом вводится одинаковое число положи-

тельных и отрицательных зарядов, но в непосредственно окружающей коллоидную частицу «ионной атмосфере» всегда несколько преобладают ионы, противоположно заряженные, которые частицей преимущественно и адсорбируются. Так как введение электролита сильно повышает общую концентрацию ионов в растворе, условия для их адсорбции становятся весьма благоприятными и первоначальный заряд частиц быстро нейтрализуется, следствием чего является коагуляция золя. Природный процесс коагуляции электролитами широко осуществляется в устьях рек, где приносимые ими коллоиды и взвеси осаждаются под действием солей морской воды.

Коагуляция электролитами гидрофобных коллоидов обычно происходит легко, и для достижения седиментации достаточно уже сравнительно небольших концентраций ионов. Напротив, коагуляция гидрофильных коллоидов, частицы которых покрыты слоем адсорбированных молекул воды, идет значительно труднее, и их седиментация иногда наступает лишь при очень высоких концентрациях электролита.[23–29]

Осадки коллоидов (*коагуляты*) имеют различную структуру. Лиофобные коллоиды при седиментации не увлекают с собой жидкую фазу и выпадают в виде тонких порошков или хлопьев. Напротив, лиофильные коллоиды увлекают значительные количества жидкой фазы, что и обусловливает студенистый характер их осадков. Золи некоторых лиофильных коллоидов (например, желатины) даже нацело застывают в студнеобразную массу (желе, студень). Подобные коагуляты, содержащие в своем составе увлеченную жидкую фазу, называют обычно *гелями* (для воды в качестве жидкой фазы — гидрогелями).[30–35]

В зависимости от отношения образующихся при седиментации осадков к воде (или соответственно другой жидкой фазе) коллоиды делятся на *обратимые* и *необратимые*. Осадки первых при соприкосновении с чистой водой вновь самопроизвольно переходят в нее с образованием золя. Так ведет себя, например, гуммиарабик. Напротив, осадки необратимых коллоидов при простом соприкосновении с жидкой фазой самопроизвольно в нее не переходят. Примерами необратимых коллоидов могут служить кремневая кислота, окись железа, As_2S_3 и т. д.[36, 37]

Хотя при простом соприкосновении осадков необратимых коллоидов с чистой водой золи не образуются, однако иногда они могут быть получены, если к воде добавить ничтожное количество электролита. Ионы последнего, адсорбируясь на частицах осадка, заряжают их одноименно, в результате чего частицы отталкиваются друг от друга и распределяются по всему объему жидкой фазы. Процесс образования золя действием очень небольших концентраций электролитов на осадки необратимых коллоидов носит название *пептизации*. Она является одним из важнейших дисперсионных методов получения золей.[38, 39]

Помимо рассматривавшихся выше гидрозолей, все большее практическое значение приобретают дисперсные системы в газообразной среде, образованные частицами твердых веществ (дымы) или капельками жидкостей (туманы). Если средой является воздух, то такие системы называют *аэрозолями*. Примером аэрозоля может служить табачный дым (средний диаметр частиц 0,25 *мк*). Искусственные дымы находят применение для маскировки в военной технике, а туманы из растворенных в минеральных маслах ядохимикатов являются эффективным средством борьбы со многими вредителями сельского хозяйства и леса.[40]

В электрическом поле высокого напряжения частицы аэрозолей подвергаются электрофорезу, причем, достигнув электродов, они теряют свой заряд и осаждаются. Электрофорез аэрозолей находит ряд

важнейших практических применений для очистки газов от взвешенных в них твердых и жидких частиц. В одних случаях такая очистка бывает необходима для возможности проведения производственных процессов (например, очистка SO_2 при контактном получении H_2SO_4), в других — при ее помощи улавливают различные уносимые отходящими газами ценные вещества. Использование электрофореза позволяет во много раз ускорить процесс копчения пищевых продуктов. Наконец, электрофорез аэрозолей очень важен с санитарно-гигиенической точки зрения, так как позволяет очищать выпускаемые на воздух газы от вредных отходов производства.[41]

Быстрое развитие химии коллоидов обусловлено большим значением изучаемых этой наукой явлений для самых различных областей человеческой практики. Такие, казалось бы, совершенно различные вопросы, как жизненные процессы в организмах, образование в природе некоторых минералов, структура и урожайность почв и т. д., оказываются тесно связанными с коллоидным состоянием вещества. Коллоидная химия служит также научной основой ряда промышленных производств (искусственного волокна, резины и др.).

Дополнения

1) Различие ряда свойств таких веществ, как сахар, соли и т. п., с одной стороны, клей, желатина и т. п. — с другой, в частности явно выраженная способность к образованию кристаллов у первых и видимое ее отсутствие у вторых, послужило основанием для разделения всех веществ на два класса — кристаллоидов и коллоидов (от греческого слова «колла» — клей).

Разделение это было введено еще при самом возникновении учения о коллоидах — в 60-х годах прошлого столетия. Однако с течением времени все более определению выяснялось, что не существует «кристаллоидов» и «коллоидов» как таковых, а одно и то же вещество в зависимости от условий может быть получено и в «кристаллоидном» и в «коллоидном» состоянии. Например, мыло образует в воде коллоидный раствор, а в спирте — истинный. Даже из такого типичного «кристаллоида», как поваренная соль, удается приготовить коллоидный раствор, если в качестве среды пользоваться, например, бензолом. С другой стороны, многие типичные «коллоиды» удавалось при соответствующем изменении условий получать в явно кристаллической форме. Таким образом, говоря о коллоидах, в настоящее время подразумевают при этом не отдельный класс веществ, а особое с о с т о я н и е вещества.

2) В связи с развитием химии полимеров задаваемая размерами частиц граница между коллоидами и истинными растворами стала еще более «размытой». Дело в том, что высокополимерные вещества со значительно превышающими 100 *мкк* линейными размерами макромолекул при наличии подходящих растворителей могут образовывать истинные растворы, тогда как агрегаты обычных молекул с гораздо меньшими диаметрами частиц являются типичными коллоидами. Следовательно, состояние вещества в данной промежуточной области определяется главным образом не самими размерами частиц, а характером их взаимодействия друг с другом и со средой.

3) Строго говоря, устойчивость золя обусловлена не столько собственным движением коллоидных частиц (или их перемещениями под действием ударов молекул среды), сколько постоянным самоперемешиванием системы, происходящим в результате практически неизбежных небольших местных изменений ее температуры. Расчеты показывают, что при идеальном термическом равновесии золя в нем крайне медленно — за время порядка месяцев или даже лет — установилось бы распределение частиц по высоте, подобное наблюдаемому для взвесей (рис. III-2). Следовательно, между коллоидными растворами и взвесями не только нет, но и не может быть четкой границы.

4) Рассеивание света молекулами ничтожно мало и становится заметным лишь при очень большом их числе. Так как оно изменяется обратно пропорционально четвертой степени длины волны, фиолетовые лучи рассеиваются примерно в 6 раз сильнее красных. Неодинаковым рассеиванием отдельных лучей Солнца молекулами газов атмосферы обусловлен голубой цвет неба при желтоватом (в зените) или красноватом (на горизонте) цвете самого Солнца.

5) Определение размеров коллоидных частиц может быть осуществлено различными путями. Одним из них является непосредственный подсчет их среднего числа в определенном очень маленьком объеме коллоидного раствора при помощи специально приспособленного ультрамикроскопа. Зная одновременно общую концентрацию распределенного вещества, легко вычислить средний размер коллоидных частиц. Иногда степень дисперсности можно грубо оценить по окраске золя в проходящем свете. Например, высокодисперсные золи металлического золота имеют красный красный цвет, низкодисперсные — фиолетовый. При увеличении размеров коллоидных частиц возрастает и опалесценция золей, чем также можно пользоваться для грубой оценки степени дисперсности.

6) Результаты изучения золей оптическими методами показали, что коллоидные частицы имеют в большинстве случаев не шарообразную, а палочковидную или пластинчатую форму. Данные исследования их внутренней структуры при помощи рентгеновских лучей говорят за то, что они являются, как правило, образованиями микрокристаллическими. Это относится даже к таким веществам, как кремневая кислота, крахмал, каучук и т. п.

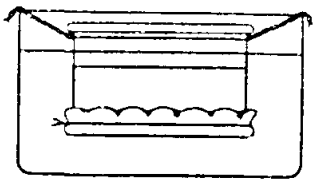


Рис. X-66. Простейший диализатор.

7) Хотя коллоидные частицы и значительно больше молекул, но сквозь поры обычной фильтровальной бумаги они все же легко проходят. Напротив, многие животные и растительные перепонки (бычий пузырь, пергамент и т. д.) пропускают отдельные молекулы и ионы, но задерживают коллоидные частицы. На этом основан метод диализа, часто применяемый для освобождения коллоидного раствора от примесей веществ, находящихся в состоянии истинного раствора. Если содержащий те или иные соли коллоидный раствор поместить в затянутый снизу полупроницаемой перепонкой цилиндр и опустить последний в сосуд с чистой водой (рис. X-66), то растворенные соли будут свободно проходить сквозь перепонку, тогда как коллоидные частицы последняя не пропустит. Часто меняя воду во внешнем сосуде, можно практически полностью освободить коллоидный раствор от первоначально содержавшихся в нем солей.

8) Так как диаметр пор обычной фильтровальной бумаги составляет 10 000—3000 *ммк*, сквозь нее легко проходят частицы не только всех коллоидных растворов, но и тонких взвесей. То же относится и к применяемым иногда при химических анализах «уплотненным» фильтрам с диаметром пор до 1000 *ммк*. Стеклянные фильтры обычно имеют диаметр пор в интервале 100 000—10 000 *ммк*, специальные фарфоровые и глиняные — до 100 *ммк*. Последние уже полностью задерживают взвеси, но еще пропускают частицы коллоидных растворов. Помимо животных и растительных перепонок, частицы эти могут быть задержаны также искусственными пленками некоторых веществ (например, коллодия), служащими для изготовления так называемых ультрафильтров. Наиболее плотные ультрафильтры имеют диаметр пор до 1 *ммк* и задерживают уже не только все коллоидные частицы, но и большие молекулы истинных растворов.

9) Если при переходе от взвесей к коллоидным частицам с увеличением степени дисперсности наблюдается лишь постепенное количественное изменение свойств, то при дальнейшем дроблении вещества до отдельных молекул количественное различие переходит в качественное. Частицы взвесей и коллоидов состоят из более или менее крупных агрегатов (скоплений) молекул. Свойства же агрегата не являются только суммой свойств отдельных входящих в него частиц — наряду с ними возникают некоторые новые (например, поверхностное натяжение), присущие агрегату как

таковому. Специфические особенности коллоидов и взвесей обусловили на известном этапе развития физической химии (в начале текущего столетия) выделение из нее самостоятельной дисциплины — *коллоидной* химии.

10) Схема основной рабочей части одной из конструкций коллоидной мельницы показана на рис. X-67. Она состоит из двух очень быстро вращающихся в противоположные стороны металлических дисков с небольшим зазором между ними. Уже заранее возможно тонко измельченный диспергируемый материал совместно с жидкой средой (и повышающими устойчивость коллоидных частиц добавками) вводится через отверстие в оси верхнего диска и выходит из зазора между дисками. Одну и ту же порцию исходного материала повторно обрабатывают до достижения желаемой степени дробления.

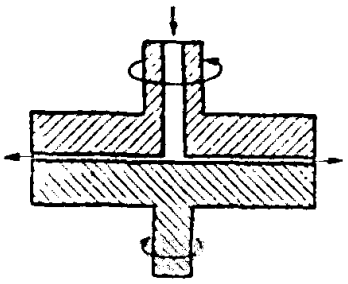


Рис. X-67. Схема коллоидной мельницы.

11) Характер химического процесса, используемого для получения коллоидного раствора по конденсационному методу, может быть очень различным. Например, для получения гидрозоля As_2S_3 к раствору As_2O_3 при помешивании добавляют небольшими порциями сероводородную воду до появления желтой окраски жидкости. Нагревание в данном случае применять нельзя. Напротив, темно-бурый гидрозоль окиси железа готовят, добавляя по каплям разбавленный раствор $FeCl_3$ в кипящую воду.

12) Иногда процесс образования коллоидных частиц может быть прослежен во времени. Так, выделяющаяся при действии на «жидкое стекло» свободная кремневая кислота тотчас после своего образования проходит сквозь пергамент, но при стоянии постепенно теряет эту способность. По понижению точки замерзания раствора, полученного гидролизом $SiCl_4$ (в присутствии Ag_2O для связывания HCl), удалось установить, что молекулярный вес свежевыделенной кремневой кислоты близок к отвечающему ее простейшей формуле (96 для H_4SiO_4). При стоянии жидкости определяемый на опыте молекулярный вес постепенно увеличивался и через 5—6 дней превышал 1000. Скорость образования коллоидных частиц кремневой кислоты из первоначально имевшихся в растворе отдельных молекул оказалась сильно зависящей от кислотности среды (рис. X-68). Подобные же медленно идущие процессы укрупнения уже образовавшихся коллоидных частиц происходят и в других случаях («старение» золей).

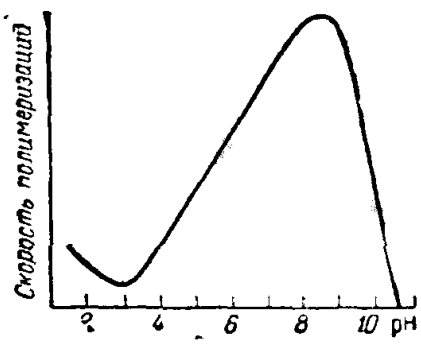


Рис. X-68. Относительная скорость полимеризации кремневой кислоты.

13) Подразделение коллоидов на лиофильные и лиофобные стремится лишь оттенить крайние случаи, между которыми может быть намечен ряд переходных. Например, в ряду — гуммиарабик, желатина — кремневая кислота, окись железа — сернистый мышьяк — имеет место последовательное ослабление гидрофильного характера и усиление гидрофобного. Кроме перечисленных, гидрофильными коллоидами являются окислы большинства других металлов, белковые вещества и т. д., гидрофобными — другие сернистые соединения, свободные металлы и т. д.

14) Во многих случаях изменение отношения к воде того или иного вещества может быть достигнуто искусственно. Например, поверхность стекла гидрофильна, но при взаимодействии с всегда покрывающей ее влагой подходящего кремнийорганического соединения [например, $(CH_3)_2SiCl_2$ (т. пл. —76, т. кип. 70 °C)] происходит гидролиз последнего, в результате чего на поверхности образуется прочная гидрофобная пленка. Подобная гидрофобизация находит широкое использование для придания «водоотталкивающих» свойств многим материалам (стеклу, бетону, тканям, бумаге и др.). С другой стороны, обработкой сажи посредством NaOCl ее обычная гидрофобность может быть изменена на гидрофильность.

15) Поверхность коллоидных частиц обычно адсорбирует преимущественно те ионы, которые образуют наиболее труднорастворимые соединения с противоположно заряженными ионами, входящими в состав самих этих частиц (VII § 3 доп. 10). В тех случаях, когда при образовании последних по конденсационным методам имеется избыток одного из ионов, входящих в их собственный состав, такие ионы по преимуществу и адсорбируются, сообщая частицам свой заряд. Если, например, получать гидрозоль AgI по реакции обменного разложения между $AgNO_3$ и KI, то при избытке $AgNO_3$ из различных имеющихся в растворе ионов $(Ag^{\cdot}, NO_3', K^{\cdot})$ на коллоидных частицах AgI лучше всего адсорбируется $Ag^{\cdot}$. Напротив, при избытке KI из различных имеющихся в растворе ионов $(K^{\cdot}, I', NO_3')$ лучше всего адсорбируется I'. В связи с этим AgI является в первом случае положительным коллоидом, во втором — отрицательным.

Следует отметить, что I' адсорбируется частицами AgI значительно лучше, чем $Ag^{\cdot}$. Поэтому при равной концентрации в растворе обоих ионов AgI является отрицательным коллоидом.

16) Кроме адсорбции ионов, могут, вообще говоря, иметь место и другие причины, обусловливающие возникновение заряда коллоидных частиц. Так, в некоторых случаях возможна их собственная электролитическая диссоциация с отщеплением большего или меньшего числа ионов определенного заряда, причем сама коллоидная частица, играющая в данном случае роль иона-гиганта, приобретает противоположный заряд. Подобный характер возникновения последнего вероятен, например, для многих органических красителей.

17) Причиной возникновения заряда может быть также контактная электризация, наблюдаемая обычно на границе раздела двух тесно соприкасающихся фаз и обусловленная переходом в пограничном слое части электронов от одной из них к другой. В результате фаза с меньшей величиной диэлектрической проницаемости заряжается отрицательно, с большей — положительно. Например, поверхность стекла при контакте с водой заряжается отрицательно. Многие коллоиды, имеющие в воде ($\varepsilon = 81$) отрицательный заряд, в характеризующихся малыми величинами диэлектрической проницаемости органических растворителях становятся заряженными положительно. Аналогичная электризация имеет место также при трении друг о друга различных твердых веществ (например, стекла о шерсть). Она создает порой серьезные трудности при проведении некоторых промышленных процессов.

18) С электризацией трением связано, в частности, возникновение молний. При падении вниз крупных дождевых капель они вследствие сопротивления воздуха сплющиваются, а затем разбиваются на более мелкие капли и удерживаемую воздухом мельчайшую водяную пыль. Последняя приобретает при этом отрицательный заряд, а капли — положительный. В результате дальнейшего падения капель между верхними и нижними слоями туч (а также между последними и землей) создается разность потенциалов, достигающая в конце концов таких размеров (порядка тысяч *в/см*), что происходит электрический разряд. Подобная же электризация трением может служить причиной самовозгорания нефтяных фонтанов.

Молния имеет громадную мощность, но каждый ее разряд происходит за столь короткое время (порядка десятитысячных долей секунды), что переносимое количество электричества невелико. Видимый разряд молнии обычно слагается из 5—6 отдельных разрядов с очень малыми паузами между ними и имеет общую продолжительность порядка 1,5 *сек*. Длина молнии нередко достигает нескольких километров, а диаметр ее канала колеблется от долей сантиметра до 20 *см*. В нем господствует высокое давление, мгновенно спадающее при разряде, что и вызывает гром. Звуковой спектр грома довольно сложен, но наибольшая его энергия обычно сосредоточена в диапазоне частот $0{,}25 \div 2$ *гц* (инфразвуки) и $125 \div 250$ *гц*.

19) Изучая скорость передвижения коллоидных частиц при электрофорезе, можно оценить величину их заряда. Получаемые как по этому, так и по другим методам значения приводят в общем к согласным результатам, указывающим прежде всего на то, что заряд большинства коллоидных частиц значительно больше, чем у отдельных

ионов. С увеличением размеров частиц возрастает обычно и их заряд: если при диаметре частицы в 1 *мкк* он отвечает 2—3 единицам элементарного количества электричества (равного заряду электрона), то для частиц с диаметром 100 *мкк* заряд увеличивается до сотен и тысяч таких единиц. При всей громадности этой величины, по сравнению с числом образующих коллоидную частицу атомов или молекул она все же очень мала. Поэтому при электрофорезе переносится гораздо больше вещества, чем то отвечало бы закону электролиза.

20) К электрофорезу близок по своей природе электроосмос. Сущность его заключается в происходящем под действием постоянного электрического тока перемещении жидкости, заключенной в капиллярах или порах твердого тела. Причиной этого явления может быть контактная электризация жидкости, собственная электролитическая диссоциация вещества поверхности или неодинаковая адсорбция ею ионов разного знака, в результате чего жидкость приобретает заряд. Направление перемещения определяется знаком этого заряда и зависит как от состава жидкости, так и от материала твердого тела. Например, вода при контакте со стеклом заряжается положительно и поэтому перемещается к катоду. Электроосмос находит практическое использование в некоторых областях техники. Например, с его помощью может быть значительно ускорен процесс дубления кож.

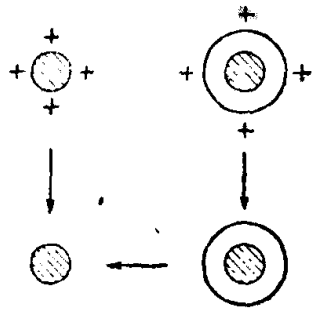


Рис. X-69. Схема коагуляции гидрофобного и гидрофильного коллоидов.

21) Насколько велики поверхностные силы, видно хотя бы из опытов по спрессовыванию металлических порошков: если путем повышения давления (например, для меди до 5 тыс. *атм*) обеспечить отдельным частицам возможность достаточно тесного соприкосновения, они слипаются в один сплошной кусок металла.

22) Частным случаем коагуляции можно считать коалесценцию — слияние мелких диспергированных капель в более крупные. В известном смысле противоположный характер имеет коацервация — разделение гомогенной жидкости на две фазы (слои или капли), как то характерно, например, для системы фенол — вода (V § 2 до п. 21). Существует предположение, что коацервация играла большую роль на первичных стадиях возникновения жизни.

23) Коагулирующее действие электролита очень сильно зависит от валентности того из его ионов, заряд которого противоположен по знаку заряду самих коллоидных частиц. Чем выше валентность подобного иона, тем меньшая концентрация его необходима для достижения седиментации.

24) Изменение температуры различно влияет на устойчивость золей. В то время как одни из них (например, As_2S_3) при нагревании легко коагулируют, другие (например, Fe_2O_3) не изменяются даже при длительном кипячении. В общем можно сказать, что для большинства неорганических коллоидов нагревание заметно способствует коагуляции. Одной из важнейших причин этого является уменьшение при нагревании адсорбции ионов коллоидными частицами, что влечет за собой понижение их заряда.

25) Если для седиментации гидрофобного коллоида достаточно в основном добиться электрической нейтрализации его частиц, то с частиц гидрофильного коллоида необходимо еще удалить окружающие их слои молекул воды (рис. X-69). Благодаря наличию этих слоев гидрофильный коллоид, даже будучи разряжен, оказывается во многих случаях весьма устойчивым. Седиментация подобного золя может быть осуществлена лишь путем более или менее полного снятия с коллоидных частиц удерживаемых ими молекул воды.

Это достигается созданием в растворе значительных концентраций электролита, ионы которого в процессе своей гидратации отнимают воду от частиц золя и тем способствуют его коагуляции. Подобное, обусловленное гидратацией ионов действие электролитов на гидрофильные коллоиды (а также истинные водные растворы многих органических веществ) носит название *высаливания*. Последним часто пользуются при

получении различных органических веществ. Наиболее известным случаем является применение высаливания в мыловаренном производстве, где выделение мыла из его коллоидного раствора осуществляется путем добавления к последнему значительных количеств NaCl. Как правило, электролиты действуют при высаливании тем энергичнее, чем сильнее гидратируются их ионы.

26) Хотя, как отмечалось выше, важнейшую роль при коагуляции электролитами играет валентность ионов, однако заметно сказывается и их индивидуальный химический характер. Во многих случаях такая специфичность действия ионов связана с разряжением коллоидных частиц вследствие образования на их поверхности малодиссоциированных или труднорастворимых соединений. Например, потребные для быстрой седиментации отрицательного золя As_2S_3 концентрации HCl и KCl относятся друг к другу, как 3:5. Более сильное коагулирующее действие HCl обусловлено происходящим под влиянием избытка водородных ионов разряжением коллоидных частиц в результате образования в их адсорбционном слое недиссоциированных молекул H_2S. Точно так же более сильное коагулирующее действие на положительный гидрозоль окиси железа иона OH' по сравнению, например, с ионом Cl' обусловлено образованием в адсорбционном слое труднорастворимых молекул $Fe(OH)_3$. Так как ионы OH' тратятся на нейтрализацию ионов $Fe^{\cdots}$ не самих частиц, а только адсорбированных ими, в осадок при седиментации выпадает много больше вещества, чем то отвечало бы эквивалентным соотношениям. Например, 1 *г* аммиака может осадить из гидрозоля до 2000 *г* водной окиси железа ($xFe_2O_3 \cdot yH_2O$).

27) В некоторых случаях при прибавлении к золю электролитов происходит перезарядка коллоидных частиц, т. е. перемена знака их электрического заряда. Явление это обусловлено избирательной адсорбцией одного из прибавляемых ионов уже после достижения изоэлектрической точки, т. е. состояния системы, вызывающего разряжение коллоидных частиц. Например, если положительно заряженный гидрозоль окиси железа вливать в раствор NaOH, то происходит усиленная адсорбция коллоидными частицами ионов OH', причем избыток последних (сверх количества, необходимого для разряжения) сообщает частицам отрицательный заряд. Состав мицеллы такого отрицательного гидрозоля окиси железа может быть выражен общей формулой $xFe_2O_3 \cdot yH_2O \cdot zOH' + zNa^{\cdot}$. Вследствие перезарядки частиц многие коллоиды, коагулирующие при прибавлении небольших количеств электролитов, в присутствии высоких концентраций тех же самых электролитов не коагулируют.

28) Разряжение коллоидных частиц может быть достигнуто прибавлением не только электролитов, но и противоположно заряженных коллоидов. Например, если к отрицательному золю As_2S_3 добавлять положительный золь окиси железа, то происходит взаимное разряжение частиц и их совместная коагуляция. Такая коагуляция коллоидов коллоидами имеет в некоторых случаях большое практическое значение.

29) Устойчивость золей гидрофобных коллоидов по отношению к действию электролитов часто удается сильно повысить прибавлением золей некоторых гидрофильных коллоидов, которые в этом случае называют защитными. Сущность явления *коллоидной защиты* заключается в адсорбции гидрофобным коллоидом добавленного гидрофильного. При этом частица первоначально гидрофобного коллоида оказывается окруженной тесно с ней связанным слоем жидкой фазы, т. е. становится построенной по гидрофильному типу и приобретает характерную для последнего большую устойчивость по отношению к электролитам. В результате коагуляция защищенных коллоидов идет значительно труднее, чем незащищенных. Подобное же стабилизирующее влияние оказывают защитные коллоиды и на взвеси. Одним из наиболее типичных и часто применяемых в практике защитных коллоидов является желатина. Коллоидная защита нередко используется в промышленности (например, фотографической) и играет большую роль при некоторых природных процессах.

30) *Гели* обладают структурой рыхлой пространственной сетки, образованной за счет действующих между коллоидными частицами межмолекулярных или валентных сил. Количество захватываемой при переходе золя (рис. X-70, *А*) в гель жидкой фазы

может быть весьма велико. Например, опытным путем установлено, что в свежеприготовленных гидрогелях кремневой кислоты содержится более 300 молекул воды на каждую молекулу SiO_2. Из этого количества, по-видимому, лишь меньшая часть прямо или косвенно связана с SiO_2, тогда как бо́льшая часть заполняет имеющиеся в структуре геля пустоты (белые места на схеме рис. X-70, *Б*). При долгом стоянии обычно наблюдается постепенное уплотнение структуры гелей (рис. X-70, *В*), связанное с выделением из них части увлеченной первоначально жидкой фазы. Явление это носит название синерезиса.

31) Искусственно получаемым гелем со структурой от вязкой жидкости до почти твердого студня является, в частности, зажигательное вещество, известное под названием напалм. В простейшем варианте напалм представляет собой бензин, отвержденный примесью 4—10% алюминиевых солей высокомолекулярных органических кислот (пальмитиновой и др.). При горении такого напалма развивается температура около 900 °С. Введением различных добавок можно сильно варьировать свойства напалма, например сообщать ему способность к самовоспламенению при контакте с воздухом или водой.

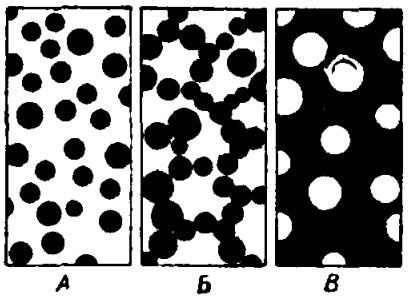


Рис. X-70. Схема последовательных стадий образования геля.

32) Некоторые гели при механическом воздействии на них (встряхивании и т. д.) легко превращаются в золи, которые затем постепенно вновь переходят в гели. Явление это носит название тиксотропии. Оно характерно, например, для студнеобразного геля окиси железа, полученного действием электролитов на ее концентрированный золь. Примером природной тиксотропной системы могут служить зыбучие пески, разжижающиеся под действием оказываемого на них давления.

33) Зыбучесть возникает у песка тогда, когда подпочвенные воды поступают в его массив под некоторым давлением снизу и испаряются из верхних слоев (часто — оставляя их сухими). При этом песчинки обволакиваются водными пленками и сцепление между ними резко уменьшается (а объем песка увеличивается). Если поступление подпочвенных вод имеет сезонный характер, то песок будет зыбучим лишь в определенное время года. По внешнему виду зыбучий песок ничем не отличается от обычного, но ведет себя почти так же, как жидкость. Поэтому не отягощенный грузом и не делающий резких движений человек может спокойно лежать на его поверхности и даже медленно «плавать» в нем (погружаясь меньше, чем в воду).

34) При искусственном обезвоживании гидрогелей (например, хранением их в эксикаторе над серной кислотой или нагреванием) наблюдается постепенная отдача жидкой фазы, сопровождающаяся сильным сокращением объема геля (однако лишь до известного предела, после которого объем в дальнейшем заметно не изменяется). Последние, наиболее прочно удерживаемые гелем порции жидкой фазы обычно могут быть удалены лишь при высоких температурах.

35) Получающийся в результате обезвоживания гидрогеля кремневой кислоты продукт — *силикагель* — представляет собой бесцветное пористое и механически прочное вещество, образованное частицами шарообразной формы. Размеры этих частиц определяют величину удельной поверхности, а плотность их упаковки — пористость силикагеля. Исследование его (при составе $SiO_2 \cdot H_2O$) методом инфракрасной спектроскопии показало, что химически связано лишь 19% всей воды, тогда как 80% находятся в сорбированном состоянии, а 1% — в механически включенном.

Сорбционная характеристика силикагеля (VII § 3 доп. 1) сильно зависит от химического состава поверхности. Обычно последняя содержит группировки SiOH (что и определяет гидрофильность силикагеля), но соответствующей обработкой водород или гидроксил этой группировки может быть замещен на другие ионы или радикалы, сообщающие силикагелю ту или иную сорбционную характеристику (в частности, делающие его гидрофобным). Благодаря своей химической устойчивости, механической

прочности, легкой регенерируемости и широкому диапазону возможных сорбционных характеристик силикагель нашел обширное применение как сорбент (для осушения газов, улавливания паров органических соединений и т. п.), ионообменник (для выделения некоторых металлов, хроматографического разделения смесей и др.) и носитель катализаторов. По силикагелю имеется обзорная статья *.

36) Обратимым коллоид может быть только в том случае, если силы стяжения его частиц с молекулами жидкой фазы больше, чем друг с другом, т. е. если он характеризуется достаточно резко выраженной лиофильностью (по отношению к воде таковы, в частности, гуммиарабик и желатина). Такие коллоиды, как кремневая кислота и окись железа хотя и гидрофильны, но в недостаточной степени, и обратимыми уже не являются. Тем более не являются обратимыми все лиофобные коллоиды.

37) Многие обратимые коллоиды перед образованием золя поглощают большое количество вещества жидкой фазы, сильно увеличиваясь при этом в объеме. Подобное набухание имеет место, например, при соприкосновении желатины с водой или каучука с бензином. В одних случаях (каучук в бензине) вслед за набуханием непосредственно идет и образование золя (резинового клея), в других (желатина в воде) для получения золя необходимо подогревание.

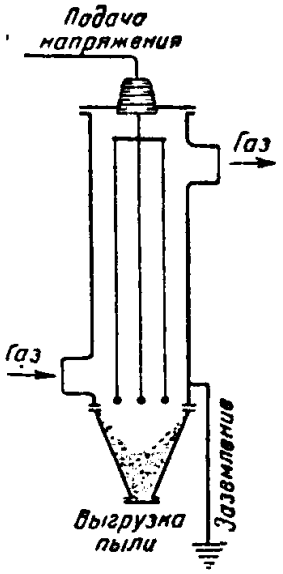


Рис. X-71. Схема электрофильтра.

38) Взаимное отталкивание частиц может повести к образованию золя только в том случае, если отдельные коллоидные частицы осадка не слишком прочно связаны друг с другом. Поэтому посредством пептизации удается получать золи далеко не всех веществ. Часто бывает также, что свежевыделенный коллоидный осадок легко пептизируется, тогда как после его стояния, в результате более прочного слипания отдельных частиц, пептизация становится неосуществимой. С другой стороны, пептизация идет тем легче, чем больше заряд отдельных коллоидных частиц осадка, приобретаемый ими за счет адсорбции ионов. В связи с неодинаковой адсорбируемостью различных ионов отдельными осадками большое значение при пептизации имеет природа применяемого электролита. Необходимое для пептизации количество последнего обычно бывает невелико. Например, одна весовая часть NaOH может пептизировать 200 частей геля кремневой кислоты.

39) С пептизацией как нежелательным явлением часто приходится сталкиваться при промывании осадков. После отфильтровывания богатого электролитами раствора на осадке остаются адсорбированные им в эквивалентных количествах катионы и анионы. При дальнейшем соприкосновении осадка с промывной водой хуже адсорбируемые им ионы частично переходят в жидкую фазу. В результате коллоидные частицы осадка заряжаются одноименно, начинают отталкиваться друг от друга и образуют золь, проходящей сквозь фильтр. Во избежание этого приходится создавать условия, благоприятствующие коагуляции, т. е. промывать легко пептизирующиеся осадки не чистой водой, а раствором электролита. Последний подбирается таким образом, чтобы он не вредил дальнейшим проводимым с осадком операциям.

40) Скорость самопроизвольной седиментации аэрозоля очень сильно зависит от размеров взвешенных частиц. Так, при их диаметре в 1 *мм* они измеряется метрами, а при диаметре в 10 *мк* — долями микрона за секунду. Коагуляция аэрозолей идет гораздо быстрее, чем гидрозолей (и тем быстрее, чем меньше размеры взвешенных частиц).

41) Схема «электрофильтра», приспособленного для обеспыливания отходящих газов, показана на рис. X-71. Его основной рабочей частью является металлический цилиндр, по оси которого проходят изолированные от стенок и натягиваемые грузами

* Неймарк И. Е., Успехи химии, 1956, № 6, 748.

проволоки. Последние сообщаются с отрицательным полюсом источника постоянного тока, причем между проволоками и заземленными стенками цилиндра создается разность потенциалов порядка 100 тысяч вольт. При этих условиях с проволок все время срывается поток электронов, сообщающих взвешенным в газе пылинкам отрицательный заряд. Зарядившиеся частицы быстро движутся к стенкам цилиндра и отдают им свой заряд, после чего падают в нижнюю камеру аппарата, откуда пыль затем периодически выгружается. Кроме подобных описанному выше трубчатых электрофильтров, применяются и сетчатые. Электродами служат в этом случае плоские металлические сетки, между которыми натянуты находящиеся под напряжением проволоки. На каждом из оборудованных электрофильтрами цементных, металлургических и некоторых других заводов ежедневно улавливаются десятки тонн пыли, уносимой отходящими газами.

§ 6. Подгруппа германия. Содержание элементов этой подгруппы в земной коре по ряду *германий* ($2 \cdot 10^{-4}\%$) — *олово* ($6 \cdot 10^{-4}\%$) — *свинец* ($1 \cdot 10^{-4}\%$) изменяется лишь незначительно. Германий принадлежит к весьма рассеянным элементам, и образование рудных скоплений для него не характерно. Основной формой природного нахождения олова является минерал касситерит (SnO_2), а свинца — галенит (PbS).[1–6]

Добыча германия в большом масштабе еще не производится. Получают его главным образом как побочный продукт при переработке некоторых цинковых руд. Выплавка олова ведется путем восстановления касситерита углем. Галенит переводят путем накаливания на воздухе в PbO, после чего полученная окись свинца восстанавливается до металла.[7, 8]

По физическим свойствам олово и свинец являются типичными металлами, а германий похож скорее на кремний. Некоторые их константы сопоставлены ниже.

	Ge	Sn	Pb
Цвет	серовато-белый	серебристо-белый	голубоватый
Плотность, $г/см^3$	5,3	7,3	11,3
Температура плавления, °C	937	232	328
Температура кипения, °C	2850	2720	1751
Электропроводность (Hg = 1)	0,001	8	5

Твердость и хрупкость рассматриваемых элементов быстро уменьшаются по ряду Ge—Sn—Pb: в то время как германий очень тверд и хрупок, свинец царапается ногтем и прокатывается в тонкие листы. Олово занимает промежуточное положение. Все элементы подгруппы германия легко дают сплавы между собой и со многими другими металлами. В некоторых случаях при сплавлении образуются химические соединения (например, типа $Mg_2Э$).[9–14]

Все три элемента весьма важны для современной техники. Значительное применение находят также некоторые соединения олова и свинца. Производные свинца сильно ядовиты.[15–24]

Под действием кислорода воздуха германий и олово не изменяются, а свинец окисляется. Поэтому свинцовые предметы всегда покрыты синевато-серым слоем окисла и не имеют блестящего металлического вида. Пленка окисла в обычных условиях хорошо предохраняет металл от дальнейшего окисления, но при нагревании оно идет дальше и свинец постепенно окисляется нацело. При нагревании на воздухе начинает окисляться и олово. Германий взаимодействует с кислородом лишь выше 700 °C. Все три элемента способны соединяться с галоидами и серой.

Вода не действует на германий и олово. Со свинца она постепенно снимает окисную пленку и тем способствует его дальнейшему окислению. Лучшим растворителем свинца является разбавленная азотная кислота, германия и олова — царская водка. Взаимодействие с ней обоих элементов идет по схеме

$$3Э + 4HNO_3 + 12HCl = 3ЭCl_4 + 4NO + 8H_2O$$

В ряду напряжений Ge располагается между медью и серебром, а Sn и Pb — непосредственно перед водородом. Поэтому они вытесняются из солей многими металлами (например, цинком).[25–27]

Характерные для германия и его аналогов валентности — 4 и 2. Поэтому известны два ряда производных рассматриваемых элемеитов. Для германия гораздо более типичны те соединения, в которых он четырехвалентен. У олова различие проявляется менее резко, хотя при обычных условиях производные четырехвалентного Sn более устойчивы. Напротив, для свинца значительно более типичны соединения, в которых он двухвалентен.

В связи с этим производные двухвалентных Ge и Sn являются восстановителями (притом очень сильными), а соединения четырехвалентного Pb — окислителями (также очень сильными). Но переход от более низкой к более высокой положительной валентности, как правило, легче идет в щелочной среде, а обратный переход — в кислой. Поэтому восстановительные свойства двухвалентных Ge и Sn в щелочной среде выражены сильнее, чем в кислой, а четырехвалентный Pb, будучи очень сильным окислителем в кислой среде, в щелочной таковым не является.[28]

Для элементов подгруппы германия известны окислы типов ЭО и $ЭO_2$. Первые называют обычно *окисями*, вторые — *двуокисями*. В соответствии с наиболее типичными валентностями элементов, при накаливании на воздухе Ge и Sn образуются их высшие окислы, а при накаливании Pb — низший. Остальные могут быть получены лишь косвенными путями.

Все рассматриваемые окислы представляют собой твердые вещества. Окиси германия и олова характеризуются черной окраской, PbO — желтовато-красной, GeO_2 и SnO_2 — белой, PbO_2 — темно-коричневой. В воде они почти нерастворимы.[29–33]

Так как с водой эти окислы почти не соединяются, отвечающие им *гидроокиси* получают обычно действием сильных щелочей на растворы соответствующих солей, например, по реакциям

$$SnCl_4 + 4NaOH = 4NaCl + Sn(OH)_4$$
$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH = 2NaNO_3 + Pb(OH)_2$$

Они выделяются в виде аморфных осадков белого цвета [кроме бурой $Pb(OH)_4$]. В воде $Ge(OH)_4$ заметно растворима, тогда как растворимость остальных очень мала.

По химическим свойствам все эти гидроокиси представляют собой амфотерные соединения. Диссоциация их растворенной части протекает в конечном счете (если не считаться с ее постепенностью) по схемам

$$Э'' + 2OH' \rightleftharpoons Э(OH)_2 \equiv H_2ЭO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ЭO_2''$$
$$Э'' + 4OH' \rightleftharpoons Э(OH)_4 \equiv H_4ЭO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + ЭO_3'' + H_2O$$

Относительная характерность того или иного направления диссоциации отдельных представителей видна из следующего приблизительного сопоставления:

усиление кислотных свойств ←

$Ge(OH)_4$ $Sn(OH)_4$ $Pb(OH)_4$

$Ge(OH)_4$ $Sn(OH)_2$ $Pb(OH)_2$

→ усиление основных свойств

Наиболее отчетливо кислотные свойства выражены у гидрата двуокиси германия, который все же является очень слабой кислотой. Основные свойства наиболее отчетливо выражены у $Pb(OH)_2$, который сообщает воде заметную щелочную реакцию.

Ввиду своего амфотерного характера рассматриваемые гидроокиси способны растворяться и в сильных щелочах, и в кислотах. При действии на них щелочей образуются соли кислот типа $H_2ЭO_3$ или $H_2ЭO_2$, содержащие Gn, Sn или Pb в составе аниона, а при действии кислот — соли этих элементов с катионами $Э^{2+}$ или $Э^{4+}$.[34–37]

От гидрата PbO_2, как кислоты, и $Pb(OH)_2$, как основания, производятся два смешанных окисла свинца — Pb_2O_3 (т. н. *закись—окись*) оранжевого цвета и Pb_3O_4 (т. н. *сурик*) ярко-красного цвета. Первый является свинцовой солью метасвинцовой (H_2PbO_3), а второй — ортосвинцовой кислоты (H_4PbO_4). Таким образом, оба окисла — $PbPbO_3$ и Pb_2PbO_4 — одновременно содержат в своем составе атомы свинца различной валентности. В воде они практически нерастворимы.[38, 39]

Соли кислот типа $H_2ЭO_3$ носят названия соответственно германатов, станнатов и плюмбатов. Большинство их бесцветно и малорастворимо в воде. Немногие растворимые соли (Na, K и др.) в растворах сильно гидролизованы. Кристаллический станнат натрия ($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$) находит применение при крашении тканей.[40–42]

Соли кислот типа $H_2ЭO_2$ носят названия соответственно германитов, станнитов и плюмбитов. По свойствам они в общем похожи на германаты, станнаты и плюмбаты, но значительно менее устойчивы и в растворах гидролизованы еще сильнее. При действии окислителей они легко переходят в соли соответствующих кислот типа $H_2ЭO_3$. Особенно это относится к германитам и станнитам, которые являются очень сильными восстановителями. Например, гидроокись трехвалентного висмута восстанавливается станнитом до металла:

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 = 3Na_2SnO_3 + 2Bi + 3H_2O$$

Реакция эта находит использование в аналитической химии.[43, 44]

Ввиду слабости основных свойств гидратов двуокисей Ge, Sn и Pb их соли с катионами $Э^{4+}$ подвергаются в растворах сильному гидролизу. Наибольшее значение из относящихся сюда соединений имеют галиды типа $ЭГ_4$, которые известны для всех рассматриваемых элементов и галоидов (кроме $PbBr_4$ и PbI_4). По физическим свойствам они (кроме SnF_4 и PbF_4) напоминают скорее не типичные соли, а аналогичные соединения Si и C. Например, $SnCl_4$ представляет собой бесцветную жидкость.[45–53]

Самым характерным свойством галидов $ЭГ_4$ является их сильно выраженная склонность к реакциям присоединения. Например, $SnCl_4$ легко образует комплексы с HCl, H_2O, NH_3, окислами азота, PCl_5 и т. д., равно как со спиртами, эфирами и многими другими орга-

ническими соединениями. В частности, весьма устойчивы соли комплексных кислот типа $H_2SnГ_6$. Например, из смеси растворов $SnCl_4$ и NH_4Cl кристаллизуется соль состава $(NH_4)_2[SnCl_6]$, раствор которой показывает нейтральную реакцию на лакмус. Будучи взята в достаточно высоких концентрациях, она заметно не разлагается даже при кипячении.[54–57]

Соли кислородных кислот для четырехвалентных Ge, Sn и Pb малохарактерны. Получены, в частности, сульфаты $Э(SO_4)_2$ и ацетаты $Э(CH_3COO)_4$. Все они легко гидролизуются.[58–60]

Производные четырехвалентного свинца являются исключительно сильными окислителями (в кислой среде). Так, при кипячении с 30%-ной серной кислотой PbO_2 окисляет двухвалентный Mn до марганцовой кислоты, несмотря на то что последняя сама является очень сильным окислителем. Реакция идет по уравнению:

$$5PbO_2 + 2MnSO_4 + 3H_2SO_4 = 5PbSO_4 + 2HMnO_4 + 2H_2O$$

На окислительных свойствах четырехвалентного свинца основана, в частности, работа свинцового аккумулятора.[61, 62]

В противоположность галидам $ЭГ_4$ галоидопроизводные двухвалентных Sn и Pb имеют отчетливо выраженный характер солей. Все они хорошо кристаллизуются, плавятся лишь при сравнительно высоких температурах и подвергаются в растворе значительно меньшему гидролизу, чем соответствующие галиды $ЭГ_4$. Несколько ближе к последним по свойствам малоустойчивые галиды двухвалентного германия.[63–69]

В связи с ослаблением основных свойств по ряду гидроокисей $Pb(OH)_2 — Sn(OH)_2 — Ge(OH)_2$ гидролиз производящихся от них солей по этому ряду увеличивается: в то время как соли двухвалентного Pb гидролизованы незначительно, производные двухвалентного Ge в разбавленных растворах разлагаются водой почти нацело. Соли Sn^{2+} занимают промежуточное положение.

Большинство солей Sn^{2+} бесцветно и хорошо растворимо в воде. Вследствие тенденции к переходу Sn^{2+} в Sn^{4+} производные двухвалентного олова (в еще большей степени — германия) являются сильными восстановителями. Растворы их постепенно окисляются уже кислородом воздуха.

Наибольшее практическое значение из солей Sn^{2+} имеет хлористое олово ($SnCl_2$). Применяется оно главным образом как восстановитель. Например, соли ртути восстанавливаются им до металла:

$$HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg$$

Соли кислородных кислот для двухвалентного олова (и германия) малохарактерны. Из них $SnSO_4$ используется при электролитическом лужении (т. е. покрытии других металлов оловом).

В противоположность аналогичным соединениям олова соли двухвалентного свинца восстановителями не являются. Большинство их бесцветно и малорастворимо в воде. Из часто встречающихся в практике хорошо растворяются только азотнокислая $[Pb(NO_3)_2]$ и уксуснокислая $[Pb(CH_3COO)_2]$.[70–76]

Отвечающие типам ЭS и $ЭS_2$ *сульфиды* могут быть получены (кроме PbS_2) как сухим путем (из элементов), так и действием сероводорода на содержащие ионы $Э^{\cdot\cdot}$ или $Э^{\cdot\cdot}$ растворы соответствующих солей. В последнем случае образуются осадки следующих цветов:

GeS_2	SnS_2	GeS	SnS	PbS
белый	желтый	буро-красный	бурый	черный

В воде и разбавленных кислотах эти сульфиды практически нерастворимы. Исключение представляет GeS_2, слегка растворимый в воде и гидролитически разлагающийся ею.

Сульфиды типов ЭS и $ЭS_2$ существенно отличаются друг от друга по своему отношению к сернистому аммонию. В то время как на первые он не действует, вторые переводятся им в раствор с образованием аммонийных солей тиогерманиевой (H_2GeS_3) и тиооловянной (H_2SnS_3) кислот по схеме

$$(NH_4)_2S + ЭS_2 = (NH_4)_2ЭS_3$$

Ввиду неустойчивости этих тиокислот в свободном состоянии при подкислении растворов их солей происходит отщепление H_2S и осаждение сульфида $ЭS_2$.[77–88]

Несколько особняком в химии Ge, Sn и Pb стоят их *водородные* соединения. Для двухвалентных элементов они не характерны, а для четырехвалентных устойчивость их по ряду Ge — Sn — Pb уменьшается настолько быстро, что существование PbH_4 могло быть доказано, но свойства его не изучены. Все три гидрида образуются как незначительные примеси к водороду при разложении кислотами сплавов этих элементов с магнием. От водорода они могут быть отделены охлаждением смеси газов жидким воздухом.

Пространственная структура гидридов $ЭH_4$ отвечает тетраэдру с атомом Э в центре. По физическим свойствам GeH_4 и SnH_4 похожи на аналогичные соединения Si и C. Они также представляют собой бесцветные газы с низкими температурами плавления и кипения, как это видно из приводимого ниже сопоставления:

	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
Теплота образования, *ккал/моль*	+18	—8	—22	—39
d(ЭН), Å	1,09	1,48	1,53	1,70
Энергия связи Э—Н, *ккал/моль* . .	99	76	74	71
Температура плавления, °С	—184	—185	—166	—146
Температура кипения, °С	—161	—112	—88	—52

При хранении гидриды германия и олова постепенно разлагаются на элементы. Быстро такой распад GeH_4 идет около 350 °С, а SnH_4 — уже около 150 °С. Вода, а также разбавленные растворы кислот и щелочей разлагают их сравнительно медленно. Оба гидрида по ядовитости близки к мышьяковистому водороду.[89–103]

Дополнения

1) Германий был предсказан Д. И. Менделеевым в 1871 г., а открыт в 1886 г. (VI § 1). Олово и свинец принадлежат к наиболее давно известным человечеству элементам: египтяне умели выплавлять их из руд более чем за 3000 лет до н. э. В Индии свинец стал известен около 2500 лет, а олово — около 1500 лет до н. э. Выплавка олова производилась и в древнем Китае (рис. X-72).

2) Природный *германий* слагается из изотопов с массовыми числами 70 (20,5%), 72 (27,4), 73 (7,8), 74 (36,5), 76 (7,8); *олово* — 112 (0,9%), 114 (0,7), 115 (0,3), 116 (14,2), 117 (7,6), 118 (24,0), 119 (8,6), 120 (33,0), 122 (4,7), 124 (6,0); обычный *свинец* — 202 (следы), 204 (1,4%), 206 (25,2), 207 (21,7), 208 (51,7).

3) В основном состоянии атомы элементов подгруппы германия имеют строение внешних электронных оболочек $4s^24p^2$(Ge), $5s^25p^2$(Sn), $6s^26p^2$(Pb) и двухвалентны. Возбуждение четырехвалентных состояний Ge($4s4p^3$) и Sn($5s5p^3$) требует затраты

соответственно 120 и 113 *ккал/г-атом*. Последовательные энергии ионизации атомов всех трех элементов приводятся ниже (*эв*):

	I	II	III	IV
Ge	7,88	15,93	34,21	45,7
Sn	7,34	14,63	30,49	40,72
Pb	7,42	15,03	31,93	42,31

Сродство атома германия к электрону оценивается в 24 *ккал/г-атом*.

4) Богатые *германием* минералы — германит ($Cu_2S \cdot CuS \cdot GeS_2$) и аргиродит ($4Ag_2S \cdot GeS_2$) — встречаются редко. Напротив, следы германия были обнаружены во всех исследованных на него силикатах. Значительно большие количества этого элемента (до 1%) содержатся иногда в золе каменных и бурых углей. По германию и его соединениям имеются обзорные статьи * и монографии **.

Рис. X-72. Выплавка олова в древнем Китае.

5) Олово встречается почти исключительно в виде касситерита (иначе, оловянного камня). Разработка оловянных руд рентабельна (т. е. экономически выгодна) уже при содержании в них 0,2 вес.% Sn. Важнейшей рудой свинца является галенит (иначе, свинцовый блеск). Меньшее значение имеет минерал церуссит — $PbCO_3$.

6) Среднее содержание элементов подгруппы германия в живых организмах мало — порядка 10^{-6} вес.%. Однако некоторыми растениями свинец концентрируется настолько, что содержание его может доходить до 3 вес.%. Биологическая роль всех трех элементов неизвестна, но имеется указание на то, что германий стимулирует деятельность костного мозга и селезенки. Человеческий организм содержит около $2 \cdot 10^{-5}$ олова и $1 \cdot 10^{-4}$ вес.% свинца. Из отдельных частей тела наибольшее содержание Sn обнаруживается в языке, а Pb — в длинных костях. Считается, что средний суточный рацион человека включает в себя около 17 *мг* Sn и 0,3 *мг* Pb. Оба элемента выводятся из организма главным образом с калом.

7) Из содержащих германий природных материалов выделяют в конечном счете GeO_2, которую затем при температурах около 1000 °С восстанавливают водородом до металла. Простейшая схема промышленного получения свинца основывается на двух последовательных реакциях $2PbS + 3O_2 = 2SO_2 + 2PbO + 202$ *ккал* и затем $2PbO + PbS + 56$ *ккал* $= SO_2 + 3Pb$.

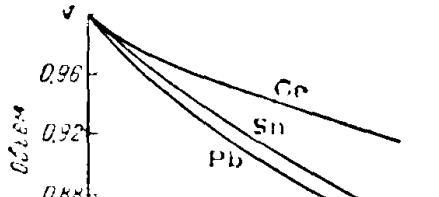


Рис. X-73. Сжимаемость элементов подгруппы германия.

8) Очистка свинца может быть удобно осуществлена путем электролиза. Электролитом служит при этом раствор $PbSiF_6$, в качестве анода берется пластина технического металла, а на катоде осаждается чистый свинец (99,99%).

9) Сжимаемость элементов подгруппы германия сравнительно невелика (рис. X-73). Их теплоты плавления и испарения имеют соответственно следующие значения: 7,6 и 80 (Ge); 1,7 и 69 (Sn), 1,2 и 43 *ккал/г-атом* (Pb). Пары олова и свинца состоят почти исключительно из одноатомных молекул, а у германия (при сравнительно низких температурах — 1600 ÷ 2000 °К) содержат также полимеры Ge_n, где $n = 2 \div 7$. Энергия связи GeGe

* Джонсон О., Успехи химии, 1956, № 1, 105. Новотный Х., Успехи химии, 1958, № 8, 997. Назаренко В. А., Андрианов А. М., Успехи химии, 1965, № 8, 1313.

** Давыдов В. И. Германий. М., «Металлургия», 1964. 136 с.
Таланаев И. В., Шпирт М. Я. Химия германия. М., «Химия», 1967. 451 с.
Самсонов Г. В., Бондарев В. Н. Германиды. М., «Металлургия», 1968. 220 с.

в Ge_2 составляет 65 *ккал/моль*. Для олова аналогичная величина оценивается в 46 *ккал/моль*. Теплоты атомизации при 25 °С равны (*ккал/г-атом*): 91 (Ge), 72 (Sn), 47 (Pb). Критические температуры олова и свинца оцениваются соответственно в 8800 и 5400 °К. Температуры плавления соединений $Mg_2Э$ по ряду Ge (915), Sn (778), Pb (550 °С) последовательно снижаются.

10) Элементарный германий имеет структуру алмаза (рис. X-6) с ядерным расстоянием d(GeGe) = 2,45 Å (электронная плотность в средней точке связи 0,18 $e/Å^3$). Энергия связи GeGe в металле равна 45 *ккал/моль*. Характерная для него концентрация проводящих электронов оценивается в $2 \cdot 10^{14}$ $см^{-3}$, что примерно соответствует одному электрону на 200 млн. атомов.

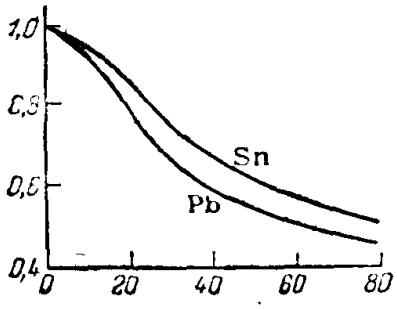


Рис. X-74. Влияние давления (тыс. *ат*) на относительное электросопротивление олова и свинца.

Под высокими давлениями германий может существовать в трех других аллотропических формах. Все они имеют различные кристаллические структуры, повышенную плотность (до 6,0 $г/см^3$) и значительно лучшую электропроводность. В обычных условиях эти модификации неустойчивы.

Выше 550 °С германий становится пластичным и поддается механической обработке. Плавление его сопровождается увеличением плотности (примерно на 5%) и электропроводности (примерно в 15 раз). В жидком германии каждый его атом имеет 8 ближайших соседей с d(GeGe) = 2,70 Å. По мере повышения давления температура плавления германия последовательно снижается и при 180 тыс. *ат* становится равной 347 °С. Электросопротивление чистого германия с повышением давления возрастает (но при 115 тыс. *ат* он приобретает свойства металла). Напротив, у олова и свинца оно уменьшается (рис. X-74).

11) Для обычной формы о л о в а характерна структура, в которой каждый его атом имеет четырех соседей на расстояниях 3,02 Å и еще двух на расстояниях 3,18 Å. Для с в и н ц а — структура, в которой каждый его атом имеет 12 равноотстоящих — на 3,50 Å — соседей. В отличие от германия температуры плавления обоих этих металлов с повышением давления возрастают (у свинца при 30 тыс. *ат* приблизительно до 520 °С). Как видно из рис. X-75, у олова при высоких давлениях возникает иная кристаллическая структура (объем которой составляет лишь 0,65 от обычной). Координаты тройной точки на рис. X-75 лежат при 34 тыс. *ат* и 318 °С.

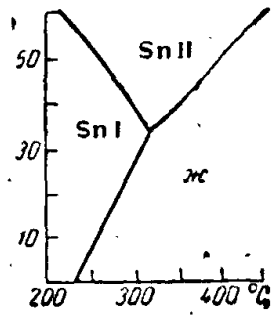


Рис. X-75. Диаграмма состояния олова при высоких давлениях (тыс. *ат*).

12) Сгибание оловянных палочек сопровождается характерным хрустом, обусловленным трением отдельных кристаллов друг о друга. При нагревании Sn выше 160 °С происходит укрупнение этих кристаллов (без изменения структуры), сопровождающееся резким ослаблением их сцепления друг с другом. В результате плотность металла падает (от 7,3 до 6,6 $г/см^3$), он становится очень хрупким и его можно легко растереть в мелкий порошок.

13) Кроме обычного олова известна устойчивая ниже +13 °С его аллотропическая форма, имеющая структуру алмаза [d(SnSn) = 2,81 Å] и представляющая собой серый порошок с плотностью 5,8 $г/см^3$. Теплота перехода в нее обычного олова составляет лишь 0,5 *ккал/г-атом*, а скорость перехода ничтожно мала. Поэтому такой переход, сопровождающийся превращением оловянного предмета в серый порошок, при охлаждении олова обычно не происходит. Однако он наблюдается на некоторых старинных сосудах и медалях из олова.

Скорость перехода в серую модификацию несколько зависит от природы примесей (например, Zn ее увеличивает, а Pb уменьшает) и сильно повышается с понижением температуры, достигая максимума при —33 °С (но при нахождении Sn в растворе его соли переход довольно быстро происходит уже около 0 °С). Превращение гораздо легче наступает при соприкосновении обычного олова с уже превращенным. Поэтому

возможно «заражение» оловянных предметов друг от друга и распространение таким образом «болезни», очень метко названной «оловянной чумой». Последняя нередко наблюдалась в средние века, когда домашняя посуда зажиточных слоев населения изготовлялась преимущественно из различных сплавов на основе олова. Чаще всего страдали делавшиеся из довольно чистого олова органные трубы. Вследствие разрушения паянных оловом сосудов с жидким топливом в 1912 г. погибла экспедиция Скотта к Южному полюсу. С оловянной чумой приходится особенно считаться при хранении запасов олова.

14) Кристаллы серого олова могут быть получены из его насыщенного раствора в ртути при —65 °С. Они обладают полупроводниковыми свойствами и характеризуются особой чувствительностью к инфракрасным лучам (до 15 *мк*). Добавкой 0,75% германия область практической устойчивости серого олова может быть повышена до +60 °С.

15) Германий является типичным полупроводником (*n*-типа) с шириной запрещенной зоны 0,75 *эв* и находит разнообразное использование в электротехнике. Наиболее широко он применяется для изготовления выпрямителей переменного тока. Применение это основано на униполярной проводимости (III § 8 доп. 11), возникающей при контакте между чистым германием и сплавом германия с индием. Ток (поток электронов) проходит в такой установке практически только от германия к сплаву, но не наоборот. Германиевые выпрямители характеризуются чрезвычайно высоким (порядка 98%) коэффициентом полезного действия и очень большим (при правильной эксплуатации) сроком службы. Основным недостатком таких выпрямителей является чувствительность к нагреванию — выше 70 °С их эффективность быстро падает.

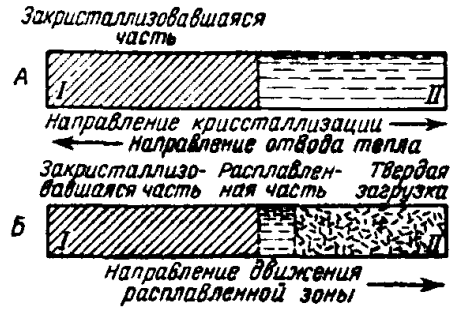


Рис. X-76. Схема очистительной кристаллизации.

16) Важной областью использования германия является инфракрасная оптика, так как лучи с длиной волны больше 2 *мк* он практически не задерживает. Напротив, в световом и близких к нему диапазонах (0,2 ÷ 2 *мк*) германий интенсивно поглощает энергию. Если блестящую металлическую поверхность (которая хорошо хранит тепло, но плохо нагревается) покрыть тонкой пленкой германия, то поверхность нагреется гораздо сильнее, чем без пленки. Сообщалось, что в подготовленном таким образом бачке под действием солнечного света можно получить кипяток.

17) Для применения германия в качестве полупроводника он должен быть очень чист. Например, содержание As не может превышать 10^{-7}%, т. е. одного атома As на миллиард атомов германия. Достижение столь высокой чистоты требует прежде всего тщательной очистки материала, из которого вырабатывается вещество полупроводника. Однако большей частью дополнительной очистке приходится подвергать и само это вещество.

18) Такая очистка обычно основана на том, что при частичной кристаллизации расплавленного вещества примеси неодинаково распределяются между твердой и жидкой фазами. Чаще они концентрируются в расплаве (на что и ориентировано даваемое ниже описание). Простейшие варианты применяемой методики схематически показаны на рис. X-76. Если находящийся в тугоплавкой лодочке расплав последовательно охлаждать с одной стороны (рис. X-76, *А*), то примеси оттесняются к концу, затвердевающему последним. Удалив затем этот конец слитка, получают вещество более чистое, чем оно было первоначально. При другом, более совершенном варианте — *зонной плавке* (рис. X-76, *Б*) — нагреву до плавления последовательно подвергаются отдельные участки помещенного в тугоплавкой лодочке вещества и перемещающаяся зона расплава несет с собой примеси в один конец слитка. Перед простой направленной кристаллизацией зонная плавка имеет то большое преимущество, что с одним и тем же слитком может быть повторяема многократно, причем процесс этот

легко поддается автоматизации. Оцениваемые электросопротивлением результаты одного из опытов очистки германиевого слитка от примеси мышьяка шестикратным повторением зонной плавки показаны на рис. X-77. Во избежание окисления очищаемого вещества кристаллизацию проводят в вакууме или инертной атмосфере.

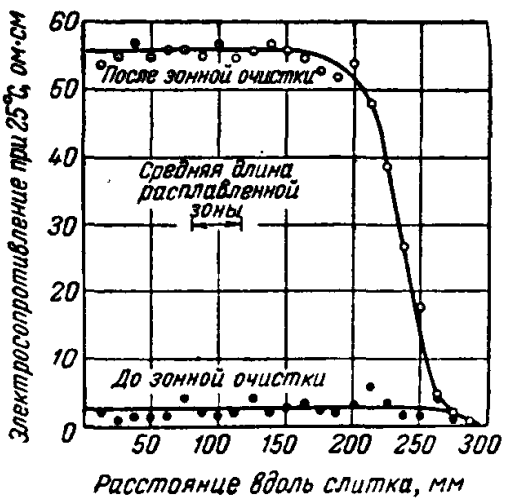


Рис. X-77. Результаты очистки германия зонной плавкой.

19) На том же принципе основан один из способов *выращивания монокристалла*. Для этого на поверхность расплава, нагретого чуть выше температуры плавления, помещают кристалл данного вещества, который затем медленно поднимают автоматическим устройством (рис. X-78). Таким путем может быть не только очищено исходное вещество, но и получен его монокристалл значительной величины (например, были получены образцы Ge диаметром 5 *см* и длиной 18 *см* или Si диаметром 2 *см* и длиной 24 *см*).

20) С помощью рассмотренных методик германий удавалось доводить до чистоты в 10 девяток (II § 6 доп. 10). Те же методики позволяют решать и очень важную обратную задачу — равномерно распределять в очищенном веществе нужное для успешной работы полупроводника (III § 8 доп. 9) заранее задаваемое количество определенных примесей.

21) *Олово* используется главным образом для лужения железа с целью предохранения его от ржавления («белая жесть» для консервной промышленности). Толщина таких оловянных покрытий очень мала — порядка микронов. В виде тонких листков (т. н. с т а н и о л я) олово потребляется для изготовления конденсаторов в электротехнической промышленности. *Свинец* применяется для изготовления аккумуляторных пластин, обкладок электрических кабелей, пуль и дроби, для защиты от рентгеновского излучения и γ-лучей, а также в химической промышленности (трубопроводы и т. д.). Очень большие количества олова и свинца расходуются на изготовление ряда технически важных сплавов.

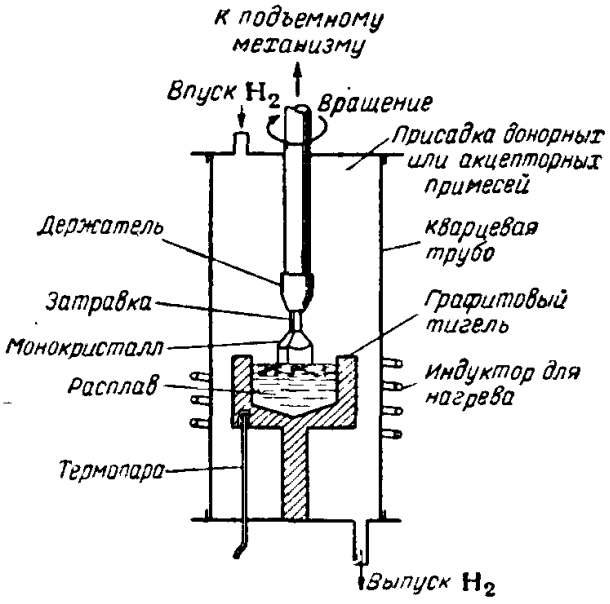


Рис. X-78. Схема установки для выращивания монокристалла германия.

22) Важнейшими из *сплавов* Sn и Pb являются различные б р о н з ы (сплавы Cu и Sn), сплавы для подшипников (б а б б и т ы, изготовляемые обычно на основе Pb или Sn и содержащие также Sb и Cu), т и п о г р а ф с к и е сплавы (5—30% Sn, 10—20% Sb, остальное Pb) и обычный «мягкий» п р и п о й (30—70% Sn, 70—30% Pb), важнейшие характеристики которого схематически показаны на рис. X-79. Его заменителем часто может служить более дешевый сплав состава 90% Pb, 6% Sn, 4% Sb. Большое значение имеют сплавы для подшипников приблизительного состава 98% Pb, 1% Ca, 1% Na.

23) Ежегодная мировая добыча германия составляет около 100 *т* (без СССР). Мировая добыча олова и свинца составляла соответственно (в тысячах тонн): 4 и 30 в 1800 г., 85 и 875 в 1900 г., 166 и 1750 в 1950 г. (без СССР). С тех пор она стабилизировалась примерно на том же уровне.

24) Летучие соединения свинца окрашивают бесцветное пламя газовой горелки в бледно-синий цвет. Будучи постоянно вводим в организм даже очень малыми дозами, он накапливается (частично замещая кальций костного скелета), причем ядовитое действие его постепенно усиливается. Свинцовое отравление иногда фигурирует как профессиональная болезнь лиц, постоянно имеющих дело со сплавами или препаратами свинца (например, типографских наборщиков). Первыми симптомами хронического отравления являются образование серой каймы на деснах и боли в области живота. В дальнейшем развиваются различные расстройства нервной системы. Максимально допустимое содержание Pb в воздухе производственных помещений составляет 0,00001 *мг/л*, а для воды водоемов — 0,1 *мг/л*. Острое отравление свинцовыми препаратами вызывает тяжелые поражения пищеварительного тракта. В качестве средства первой помощи при остром отравлении применяют разбавленный раствор H_2SO_4.

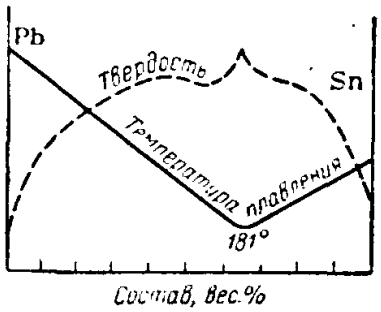


Рис. X-79. Характеристики мягкого припоя.

25) Отношение элементов подгруппы германия к отдельным кислотам существенно различно. Соляная кислота не действует на германий. Олово лишь очень медленно растворяется в разбавленной HCl, тогда как с концентрированной легко (особенно при нагревании) идет реакция по схеме: $Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$. Свинец при взаимодействии с HCl покрывается слоем труднорастворимого $PbCl_2$, препятствующим дальнейшему растворению металла. Аналогично идет взаимодействие свинца и с серной кислотой, однако лишь до тех пор, пока крепость ее не превышает 80%. При более высоких концентрациях H_2SO_4 образуется растворимая кислая соль $Pb(HSO_4)_2$ (или комплексная кислота $H_2[Pb(SO_4)_2]$), уже не защищающая свинец от дальнейшего действия серной кислоты. На германий разбавленная серная кислота не действует, на Sn — почти не действует. В горячей концентрированной H_2SO_4 оба элемента растворяются по схеме: $Э + 4H_2SO_4 = Э(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$. При действии на Ge азотной кислоты образуется осадок гидрата двуокиси — $xGeO_2 \cdot yH_2O$. Аналогично — по схеме $Sn + 4HNO_3 = SnO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$ — действует концентрированная азотная кислота и на олово. Напротив, в сильноразбавленной холодной HNO_3 олово медленно растворяется с образованием $Sn(NO_3)_2$. Водород при этом не выделяется, а идет на восстановление азотной кислоты. При действии HNO_3 на свинец по реакции $3Pb + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ образуется $Pb(NO_3)_2$. Соль эта нерастворима в концентрированной HNO_3 и предохраняет металл от дальнейшего действия кислоты. Напротив, в воде она хорошо растворима, и поэтому в разбавленной азотной кислоте свинец растворяется.

26) Растворы щелочей на германий почти не действуют (но при одновременном наличии H_2O_2 он легко растворяется). При отсутствии окислителей олово и свинец медленно растворяются в сильных щелочах по схеме: $Э + 2NaOH = Na_2ЭO_2 + H_2$ Растворимостью олова в щелочах пользуются для снятия его со старых консервных банок, после чего металл выделяют из раствора электролитически. Практически такое растворение (обычно — при добавке метанитробензойной кислоты) осуществляется по схеме: $Sn + 2NaOH + O_2 = Na_2SnO_3 + H_2O$. Ввиду высокой стоимости олова его регенерация (обратное получение) имеет большое экономическое значение.

27) На устойчивость свинца по отношению к воде сильно влияет содержание в последней растворенного углекислого газа. Небольшие его концентрации способствуют устойчивости свинца ввиду образования на его поверхности слоя практически нерастворимого $PbCO_3$. Напротив, при более высоких концентрациях CO_2 образуется кислый углекислый свинец $[Pb(HCO_3)_2]$, переходящий в раствор. Пользование содержащей его водой для питья ведет к постепенному развитию свинцового отравления. В древнем Риме, где для водопроводов применялись свинцовые трубы, такое отравление было, по-видимому, весьма распространенным. На это указывают результаты анализа останков древних римлян.

28) Отвечающие типичным валентным переходам германия и его аналогов окислительно-восстановительные потенциалы ($в$) сопоставлены ниже (левая часть отвечает кислой среде, правая — щелочной):

Значность	0	+2	+4	0	+2	+4
Ge	(0,0)	−0,12		←——1,0——→		
Sn	−0,14	+0,15		−0,91	−0,90	
Pb	−0,13	+1,68		−0,54	+0,28	

Ионные радиусы для $Э^{2+}$ и $Э^{4+}$ равны соответственно 0,98 и 0,44 (Ge), 1,02 и 0,74 (Sn), 1,32 и 0,84 Å (Pb). Для силовых констант простых связей ЭО даются значения 2,8 (Sn) и 1,9 (Pb).

29) Для теплот образования окислов ЭО из элементов даются значения (*ккал/моль*): 61 (Ge), 68 (Sn), 52 (Pb). Окись германия может быть получена по протекающей при 700 ÷ 900 °C реакции: $CO_2 + Ge = GeO + CO$. При этих температурах она летуча [μ(GeO) = 3,27] и осаждается на охлаждаемой поверхности в виде аморфного светло-желтого порошка. Двуокись германия (т. пл. 1116, т. кип. 1200 °C) является обычным исходным веществом при получении металлического германия. Напротив, SnO_2 (т. пл. 1630 °C) и PbO (т. пл. 886, т. кип. 1580 °C) готовят накаливанием металлов на воздухе. Окись олова получают нагреванием раствора $SnCl_2$ со щелочью. В твердом состоянии она имеет тенденцию к диспропорционированию по схеме $2SnO = SnO_2 + Sn$, но в жидком (т. пл. 1040 °C) и газообразном (т. кип. 1425 °C) устойчива. Помимо обычной черной известны метастабильные синяя и красная формы SnO. Для получения PbO_2 обычно применяется взаимодействие уксуснокислого свинца с белильной известью, протекающее по схеме: $Pb(CH_3COO)_2 + Ca(Cl)OCl + H_2O = PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2CH_3COOH$. При нагревании PbO_2 происходит последовательное образование низших окислов свинца: PbO_2 (290—320 °C) → Pb_2O_3 (390—420 °C) → Pb_3O_4 (530—550 °C) → → PbO.

30) Двуокись германия способна существовать в двух кристаллических формах, различающихся плотностью (6,3 или 4,3 *г/см*^{3}), температурами плавления (1086 или 1116 °C) и химической активностью. Наиболее устойчивая плотная (тетрагональная) форма нерастворима в воде, не взаимодействует с HCl или HF и лишь очень медленно растворяется в горячем растворе NaOH, тогда как обычно получаемая менее плотная (гексагональная) заметно растворима в воде (около 4 *г/л*), реагирует с HCl или HF, а в горячем растворе щелочи легко растворяется. Температура превращения одной формы в другую лежит при 1033 °C, но переход происходит крайне медленно. Сходные с гексагональной формой свойства имеет аморфная GeO_2 (с плотностью 3,7), получаемая, например, быстрым охлаждением ее расплава и являющаяся первичным продуктом дегидратации гидроокиси. Теплоты образования отдельных форм GeO_2 из элементов составляют 139, 133 и 128 *ккал/моль*.

Двуокись олова растворяется лишь при продолжительном нагревании с концентрированной H_2SO_4 и практически нерастворима в сильных щелочах (но может быть переведена в растворимое состояние сплавлением с ними). Несколько легче взаимодействует с кислотами и щелочами PbO_2. Низшие окислы рассматриваемых элементов (типа ЭО) плохо растворимы в щелочах, а растворимость их в кислотах облегчается по ряду Ge—Sn—Pb.

31) Двуокись германия имеет большое значение для промышленности оптического стекла, так как при частичной замене ею двуокиси кремния получаются очень прозрачные и сильно преломляющие свет стекла. Двуокись олова используется в керамической промышленности при изготовлении эмалей и глазурей, а также употребляется для полировки стекла. Стекло с поверхностным слоем из SnO_2 обладает полупроводниковой проводимостью. Двуокись свинца (иногда неправильно называемая перекисью) потребляется в спичечной промышленности. Окись олова применяется в стекольном производстве (для получения рубинового стекла) и при ситцепечатании (как

восстановитель). Окись свинца известна в двух модификациях: желтой («массикот») и красной («глет»). Ниже 489 °С устойчивой формой является глет. Теплота перехода составляет лишь 0,4 *ккал/моль*. Растворимость в воде глета (0,05 *г/л*) примерно вдвое меньше, чем массикота. Окись свинца находит медицинское использование (свинцовый пластырь) и потребляется рядом отраслей промышленности, а также для изготовления в смеси с глицерином замазки для металла, стекла и камня.

32) Для молекул ЭО даются следующие значения: k(ЭО) = 7,4, 5,5, 4,5; μ = 3,28, 4,32, 4,64. Энергии связей оцениваются соответственно в 156, 126 и 89 *ккал/моль*, т. е. по ряду Ge—Sn—Pb быстро уменьшаются.

33) Свинцово-глицериновая замазка готовится тщательным смешиванием хорошо высушенного при 300 °С глета с безводным глицерином (в весовом соотношении 5 : 1). Она схватывается через 30—40 минут и через несколько часов твердеет (вследствие образования глицератов свинца). Получающаяся твердая масса газо- и водонепроницаема, обладает высокой механической прочностью и выдерживает нагревание почти до 300 °С. Подлежащие соединению поверхности следует перед нанесением замазки протереть глицерином.

34) Приводившиеся в основном тексте гидратные формы — $Э(OH)_2$ и $Э(OH)_4$ — являются простейшими. В действительности осадки гидроокисей содержат переменные количества воды и их состав выражается более общими формулами $xЭО \cdot yH_2O$ и $xЭO_2 \cdot yH_2O$. Для некоторых гидратных форм известны отвечающие им комплексные соединения. Таковы, например, для гидрата $SnO_2 \cdot 4H_2O$ соли комплексной молибдооловянной кислоты типа $M_8[Sn(Mo_2O_7)_6]$, где M — одновалентный металл. Аналогичная гетерополикислота известна и для германия.

35) В процессе постепенной нейтрализации разбавленных (0,01—0,1 *М*) кислых растворов солей двухвалентных олова и свинца $Sn(OH)_2$ (ПР = $1 \cdot 10^{-26}$) и $Pb(OH)_2$ (ПР = $1 \cdot 10^{-15}$) начинают осаждаться соответственно при pH = 2 и pH = 6. Константа первой ступени основной диссоциации $Pb(OH)_2$ равна $1 \cdot 10^{-8}$, а кислотной — $1 \cdot 10^{-11}$, т. е. на каждую диссоциированную по кислотному типу молекулу приходится 100 млн. молекул, диссоциированных по основному типу. Константы второй ступени основной диссоциации ($ЭOH^+ \rightleftarrows Э^{++} + OH'$) для $Sn(OH)_2$ и $Pb(OH)_2$ равны соответственно $1 \cdot 10^{-13}$ и $2 \cdot 10^{-8}$. Производящиеся от двуокиси германия кислоты были охарактеризованы в двух формах — H_2GeO_3 ($K_1 = 1 \cdot 10^{-9}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-13}$) и $H_2Ge_5O_{11}$ ($K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-8}$), однако существование второй из них не бесспорно. Для гидрата двуокиси олова известно лишь значение первой константы кислотной диссоциации: $K_1 = 4 \cdot 10^{-10}$.

36) Гидрат двуокиси олова имеет характер геля. Свежеосажденный (например, действием NaOH на $SnCl_4$) он содержит много воды и при исследовании рентгеновскими лучами не показывает кристаллической структуры. При стоянии под раствором или нагревании происходит его постепенное старение. Процесс заключается, повидимому, в полимеризации молекул $xSnO_2 \cdot yH_2O$, идущей с отщеплением воды. В результате получаются все более крупные и бедные водой частицы. На известной стадии старения анализ при помощи рентгеновских лучей уже обнаруживает в геле микрокристаллическую структуру (отвечающую структуре SnO_2). Подобные гели с ясно выраженной внутренней кристаллической структурой могут быть получены и непосредственно — они образуются при действии концентрированной HNO_3 на металлическое олово.

По мере старения геля SnO_2 идет изменение не только его физических, но и химических свойств. Различие последних для двух крайних случаев — свежеосажденного геля и сильно состарившегося — столь велико, что их приходится рассматривать в отдельности. Свежеосажденную из солей форму называют обычно α-оловянной кислотой, а сильно состарившуюся (или полученную действием концентрированной HNO_3 на олово) — β-оловянной. Тогда как переход α-формы в β-форму постепенно идет самопроизвольно, обратный переход может быть осуществлен лишь сплавлением β-формы со щелочью и последующей обработкой сплава кислотой. Ниже сопоставлено отношение обеих форм к HCl и KOH.

α-Оловянная кислота	β-Оловянная кислота
При действии концентрированной HCl легко растворяется с образованием $SnCl_4$	Под действием концентрированной HCl заметных изменений с осадком не происходит. При последующем разбавлении водой осадок пептизируется и образуется прозрачный золь. Прибавление к последнему концентрированной HCl сопровождается коагуляцией и обратным выпадением β-оловянной кислоты в осадок.
При действии растворов KOH (как крепких, так и разбавленных) легко растворяется с образованием K_2SnO_3. Соль эта может быть получена и в кристаллическом состоянии ($K_2SnO_3 \cdot 3H_2O$).	В крепком растворе KOH не растворяется. При последующем сильном разбавлении водой осадок пептизируется и образуется прозрачный золь. Кристаллические соли из последнего получены быть не могут. Упаривание золя ведет к образованию геля SnO_2, содержащего адсорбированную щелочь.

Изоэлектрическая точка свежеосажденного геля $xSnO_2 \cdot yH_2O$ лежит около pH = 10. Гидроокись четырехвалентного свинца настолько легко теряет воду, что практически иацело переходит в PbO_2 уже при своем образовании.

37) Гидроокись двухвалентного германия может быть получена восстаиовлением фосфориоватистой кислотой раствора GeO_2 в крепкий HCl с последующим осаждением избытком аммиака. Все операции проводятся в атмосфере азота. Выделяется $Ge(OH)_2$ в внде рыхлого осадка, цвет которого (белый, желтый или красный) зависит от условий получения. Растворимость этой гидроокиси в HCl выше, чем в NaOH, т. е. основные ее свойства преобладают над кислотными. С помощью инфракрасной спектроскопии было показано, что структура сухой гидроокиси двухвалентиого германия действительно отвечает формуле $Ge(OH)_2$. Прн нагреванни до 350 °C оиа переходит в корнчиево-черный GeO.

38) Структура обоих промежуточных окислов свинца может быть обоснована результатами их взаимодействия с разбавленной азотной кислотой. Например, из сурика две трети всего свинца растворяются, переходя в $Pb(NO_3)_2$, тогда как остальная треть остается в виде PbO_2. Этим доказывается наличие в молекуле сурика двух атомов двухвалентного свинца и одиого атома четырехвалентного. Аналогично обосновывается и структура закись-окись.

39) Как закись-окись свинца, так и сурик могут быть получены смешиванием щелочных растворов $Pb(OH)_2$ и $Pb(OH)_4$. В присутствии небольших концентраций избыточной щелочи при этом выпадает закись-окись (в виде гидрата $Pb_2O_3 \cdot 3H_2O$), а при ее больших концентрациях — сурик. В технике последний получают нагреванием PbO на воздухе до 450—500 °C, причем происходит присоединение к PbO кислорода. Порошок сурика в смеси с льняным маслом иногда употребляется в качестве замазки для придания стыкам труб газо- и водоиепроницаемости.

40) Кроме солей мета-кислот, производных от гидратиой формы H_2EO_3 (т. е. $EO_2 \cdot H_2O$), для рассматриваемых элементов известны также соли, отвечающие ортокислотам H_4EO_4 (т. е. $EO_2 \cdot 2H_2O$) и комплексиым гексагидроксо-кислотам $H_2[E(OH)_6]$ (т. е. $EO_2 \cdot 4H_2O$). К солям последиего тнпа принадлежит, в частности, станнат натрия ($Na_2[Sn(OH)_6]$), равно как и многие другие станиаты. Этот тип соединений является основным (по крайней мере в растворе) также для плюмбатов и германатов. При нагреванни до 100—150 °C гидроксосоли обезвожниваются по схеме, например: $Na_2[E(OH)_6] = 3H_2O\uparrow + Na_2EO_3$. Образующиеся безводные соли, как правило, весьма тугоплавки (например, Na_2GeO_3 плавится при 1083 °C). Термическое разложение станиата калия (в токе сухого азота) протекает по схемам: $3K_2SnO_3 = 2K_2O\uparrow + K_2Sn_3O_7$ (выше 830 °C) и затем $K_2Sn_3O_7 = K_2O\uparrow + 3SnO_2$ (выше 900 °C). Аналогичные соли — K_2PbO_3 и $K_2Pb_3O_7$ — известны и для свинца. Так как термическая устойчивость многих плюмбатов гораздо выше, чем у PbO_2, они могут быть получены накаливаннем на воздухе смесн PbO с окислом (нли гидроокисью) соответствующего металла.

41) Крашенне тканей из естествеиных волокои осушествляется либо иепосредственно за счет прочной адсорбции краски на их поверхности, либо путем отложения частиц краскн внутри имеющихся в волокнах пор. Последнее достигается при

помощи различных методов. В одних случаях ткань пропитывают коллондиым раствором краски (каковым и является водиый раствор миогих органическнх красителей) и затем действием электролитов вызывают коагуляцию этого раствора внутри пор, в другнх — ткаиь пропитывают раствором того нли иного вещества, которое само ие являетси краской, ио путем соответствующей химической обработки (например, действием окислнтелей) может быть затем переведено в иерастворнмую краску, остающуюся заключениой внутри пор волокна. Однако довольио часто (особенио прн крашении хлопка) неприменимым оказывается ни одии из прнведеиных выше приемов. Тогда пользуются так иазываемым протравным крашением, при котором на ткани предварнтельно осаждаются вещества, прочно удерживаемые волокнами, с одной стороны, и хорошо адсорбирующие краски — с другой. Так как к подобиым веществам относятся многне гидраты окислов (в частности, $xSnO_2 \cdot yH_2O$), в качестве протрав применяют дающне их при гидролизе соли (например, $Na_2[Sn(OH)_6]$). Искусственные волокиа часто могут быть окрашиваемы в желаемый цвет уже прн их получеиин.

42) Образование истнниых перекисиых соедииений для элементов подгруппы германия иехарактерно, но извести некоторые продукты прнсоедииеиия кристаллизациоииой перекиси водорода. Например, взаимодействне коицентрированиого раствора K_2GeO_3 с 30%-ной H_2O_2 прн 0 °С ведет к образованию белого кристаллического осадка $K_2Ge_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot 2H_2O$ (который ранее счнтали солью надгерманиевой кислоты — $K_2Ge_2O_7 \cdot 4H_2O$). Подобная же соль — $K_2Sn_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$ — известна для олова. Сообщалось и о получении перекисей этого элемента состава $SnO_3 \cdot 2H_2O$ и $Sn_2O_7 \cdot 3H_2O$. Вероятио, оии также являются продуктами присоедииеиия перекиси водорода ($SnO_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ и $2SnO_2 \cdot 3H_2O_2$). Перекисиые производные свинца неизвестны.

43) Для предупреждеиия гидролиза станиитов растворы их должиы содержать нзбыток щелочн. Если концеитрация последней иевелнка, в растворе медлеино идет реакцня распада по схеме: $NaHSnO_2 = NaOH + SnO$. В результате раствор станнита при стоянии (быстрее — при нагреваннн) приобретает черную окраску. В присутствии большого избытка щелочи реакция распада идет по схеме: $2NaHSnO_2 = Na_2SnO_3 + Sn + H_2O$. Вследствие выделеиия мелкораздробленного олова раствор при этом направлении процесса также окрашивается в чериый цвет. Аиалогичная реакция характерна и для гермаиитов, ио в сильнощелочной среде преобладает их распад по схеме: $NaHGeO_2 + NaOH = Na_2GeO_3 + H_2$. Осиовиой формой существования германитов, стаиинтов и плюмбитов в растворах щелочей является, вероятио, $M[Э(OH)_3]$, где М — одиовалеитный металл. Некоторые стаинпты этого типа — $Na[Sn(OH)_3]$, $Ba[Sn(OH)_3]_2$ и др. — были выделены в кристаллическом состоянии. Вместе с тем сплавлеиием PbO с NaOH был получеи плюмбит состава Na_2PbO_2 (т. пл. 820 °С).

44) Для солей типа $MHЭO_2$ элементов четвертой группы возможиа, вообще говоря, таутомерия по схеме: $H—O—Э—O—M \rightleftarrows O=Э(H)—O—M$. В ряду элементов Pb—Sn—Ge—Si—C производиым Pb (плюмбитам) отвечает, по-видимому, первая из этих структур, производным С (солям муравьиной кислоты) — вторая. Из промежуточных элемеитов для Si также характерна вторая структура, тогда как для Ge и Sn вероятио налнчие равновесия обеих форм.

45) Некоторые физические свойства галндов $ЭГ_4$ сопоставлены ннже:

	GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeI_4	SnF_4	$SnCl_4$	$SnBr_4$	SnI_4	PbF_4	$PbCl_4$
Теплота образования, *ккал/моль*	284	129	83	34		126	97		225	79
Длина связи Э—Г, Å	1,67	2,11	2,29	2,50		2,28	2,44	2,64		2,43
Энергия связи Э—Г, *ккал/моль*		85	68	50		82	65	47		
Цвет	бесцв.	бесцв.	бесцв.	красн.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желт.	бесцв.	желт.
Точка плавления, °С	−15 (давл.)	−50	+26	147		−33	+30	145	600	−15
Точка кипения, °С	−37 (возг.)	+83	187	377 (разл.)	705 (возг.)	113	205	344		

В отличие от газообразного при обычных условиях GeF_4 [k(GeF) = 5,3], SnF_4 и PbF_4 представляют собой очень гигроскопичные кристаллические вещества. Молекулы остальных рассматриваемых соединений имеют строение правильных тетраэдров с показанными выше ядерными расстояниями. Связи GeCl и SnCl характеризуются силовыми константами 2,9 и 2,7.

46) Для германия и олова были получены некоторые смешанные галогениды, примерами которых могут служить GeF_3Cl (т. пл. —66, т. кип. —20 °C), GeF_2Cl_2 (т. пл. —52, т. кип. —4 °C) и $GeFCl_3$ (т. пл. —50, т. кип. +37 °C) или бесцветный $SnCl_3Br$ (т. пл. —1, т. кип. 50 °C) и желтый $SnClBr_3$ (т. пл. +1, т. кип. 73 °C). Они малоустойчивы, так как имеют сильно выраженную тенденцию к самопроизвольной симметризации (§ 4 доп. 99).

47) Германийтетрафторид имеет резкий (типа чесночного) запах и дымит на воздухе. Для него известен бесцветный, очень гигроскопичный кристаллогидрат $GeF_4 \cdot 3H_2O$. Германийтетрахлорид почти нерастворим в концентрированной HCl, но хорошо растворяется во многих органических растворителях (а также в жидкой SO_2). Водой он гидролизуется, а с сухим аммиаком реагирует по схеме: $GeCl_4 + 6NH_3 = 4NH_4Cl + Ge(NH)_2$. Красный цвет GeI_4 при охлаждении до —10°C изменяется на оранжевый, а при температуре жидкого воздуха — на бледно-желтый. Выше точки плавления начинается распад по схеме: $GeI_4 = GeI_2 + I_2$. Акцепторные свойства тетрагалидов германия выражены сильнее, чем у соответствующих тетрагалидов кремния.

48) Взаимодействием паров $GeCl_4$ с порошком металлического германия при 430 °C был получен бесцветный кристаллический Ge_2Cl_6 (т. пл. 41 °C). Его давление пара при обычных температурах составляет 3 *мм рт. ст.* Водой Ge_2Cl_6 разлагается на HCl и нелетучее белое вещество, вероятно, имеющее состав $(GeOOH)_2$ и аналогичное силикощавелевой кислоте (§ 4 доп. 76).

49) Наиболее практические важным из галогенидов $ЭГ_4$ является четыреххлористое олово, которое было впервые описано Либавием (I § 1). В технике его обычно получают обработкой использованных жестяных консервных банок сухим хлором. Последний не действует на железо, между тем как покрывающее его тонким слоем олово легко образует $SnCl_4$. Четыреххлористое олово дымит на воздухе (вследствие гидролиза за счет содержащейся в атмосфере влаги). Оно легко смешивается со многими малополярными растворителями и само является хорошим растворителем для многих неэлектролитов (I_2, P, S и др.). Из водного раствора четыреххлористое олово выделяется обычно (при температурах 19—56 °C) в виде бесцветного кристаллогидрата $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. Из различных продуктов присоединения к хлорному олову кристаллический $SnCl_4 \cdot 2OPCl_3$ (т. пл. 59, т. кип. 117 °C) интересен тем, что дополняющие координацию Sn до октаэдра (ср. рис. IX-63) атомы кислорода находятся в *цис*-положении друг к другу, т. е. обе молекулы хлорокиси фосфора располагаются рядом.

50) Фторид четырехвалентного свинца может быть получен действием фтора на PbF_2 при 250 °C. Он крайне чувствителен к влаге и на воздухе тотчас буреет (переходя в PbO_2). Четыреххлористый свинец образуется в результате взаимодействия PbO_2 и крепкой HCl при охлаждении. Он очень неустойчив и распадается на $PbCl_2$ и Cl_2 под действием света и в присутствии даже следов влаги. Бромид и иодид четырехвалентного свинца не получены.

51) Из производных рассматриваемых элементов, содержащих одновременно кислород и галоид, интересен аналогичный по составу фосгену оксохлорид германия ($GeOCl_2$). Вещество это представляет собой бесцветную, маслянистую нерастворимую в обычных растворителях жидкость (т. пл. —56 °C). Водой $GeOCl_2$ быстро разлагается, причем образуется не германиевая кислота, а $Ge(OH)_2$. Продуктами термического разложения $GeOCl_2$ являются хлор и окись германия. Последняя получается в виде желтой модификации, которая выше 650 °C переходит в обычную черную.

Следует отметить, что существование $GeOCl_2$ было недавно поставлено под сомнение. Вместе с тем имеется указание на возможность образования $GeOF_2$ (при взаимодействии GeF_2 с SO_3), а по схеме $ЭCl_4 + Cl_2O = 2Cl_2 + ЭOCl_2$ были получены оксохлориды олова и свинца. Лучше изученный $SnOCl_2$ представляет собой белый,

весьма гигроскопичный аморфный порошок, при 155 °С разлагающийся на SnO_2 и $SnCl_4$. По-видимому, этот оксохлорид тримерен и имеет циклическое строение. Известны также $SnOF_2$, $SnOBr_2$ и $SnOI_2$.

52) Аналогичный галидам цианид четырехвалентного германия был получен по схеме: $GeI_4 + 4AgCN = 4AgI + Ge(CN)_4$. Он представляет собой белое твердое вещество, при взаимодействии с водой или нагревании выше 80 °С разлагающееся. В растворе KCN могут, по-видимому, образовываться ионы $[Ge(CN)_6]''$.

53) И для германия, и для олова известны твердые роданиды $Э(NCS)_4$. Жидкий при обычных условиях (т. пл. —8 °С) цианат — $Ge(NCO)_4$ — получен для германия (и кремния), но не мог быть получен для олова. Напротив, азидное производное описано только для олова: оно было синтезировано по схеме $SnCl_4 + 6NaN_3 = 4NaCl + Na_2[Sn(N_3)_6]$ и представляет собой твердое вещество, лишь медленно гидролизующееся на воздухе. Получить $Sn(N_3)_4$ не удалось.

54) Образование в растворе кислот типа $H_2[ЭГ_6]$ обусловливает неполноту гидролиза галидов $ЭГ_4$. Поэтому уравнение гидролиза, например $SnCl_4$, имеет вид: $3SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows 2H_2SnCl_6 + Sn(OH)_4$. Таким образом, гидролизу подвергается лишь одна треть общего количества $SnCl_4$, но гидролиз этой трети идет до свободного основания, т. е. протекает практически нацело.

55) Для германия (как и для кремния) характерны германофтористоводородная кислота (H_2GeF_6) и ее соли, примером которых может служить термически устойчивый K_2GeF_6 (т. пл. 730, т. кип. 835 °С). Германийтетрахлорид не проявляет кислотных свойств в жидком хлористом водороде (сходство с $SiCl_4$ и отличие от $SnCl_4$), но соли H_2GeCl_6 с Rb, Cs и объемистыми органическими катионами могут быть получены (отличие от $SiCl_4$ и сходство со $SnCl_4$).

56) У олова аналогичные соли получены для всех галидов $ЭГ_4$, тогда как существование производных $H_2[PbBr_6]$ и $H_2[PbI_6]$ находится под сомнением. Некоторые из подобных соединений устойчивы даже при умеренном нагревании, например желтый комплекс $(NH_4)_2[PbCl_6]$ разлагается лишь выше 225 °С. Соль эта выделяется при добавлении NH_4Cl к насыщенному хлором при 0 °С раствору $PbCl_2$ в концентрированной HCl. В отличие от аналогичной оловянной соли водой она разлагается с выделением PbO_2. Устойчивость комплексных галидов олова по ряду F—Cl—Br—I уменьшается.

57) Ядерные расстояния Э—Г в некоторых ионах $[ЭГ_6]^{2-}$ сопоставлены ниже (А):

Ge—F	Ge—Cl	Sn—Cl	Sn—Br	Sn—I	Pb—Cl
1,77	2,35	2,42	2,59	2,84	2,50

Все они существенно больше, чем у соответствующих тетрагалидов (доп. 45). Для силовых констант связей в ионах $ЭГ_6^{2-}$ получены значения: 4,4 (SnF), 2,0 (SnCl), 1,7 (PbCl). В виде кристаллогидратов были выделены и некоторые свободные комплексные кислоты, например $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$ (т. пл. 20 °С). Для Sn и Pb известны также производные кислот типа $H_4[ЭF_6]$, например $(NH_4)_4SnF_6$. Однако было установлено, что в некоторых из этих соединений истинное координационное число центрального атома равно не восьми, а лишь шести. Так, кристаллы кислых солей типа $K_3HЭF_8$ слагаются из ионов K^+, $ЭF_6^{2-}$ и HF_2^-. Вместе с тем и для олова и для германия были получены кристаллические производные состава $4XeF_6 \cdot ЭГ_4$, для которых вероятна структура $(XeF_5)_4ЭF_6$.

58) Сульфат четырехвалентного олова $[Sn(SO_4)_2]$ образуется при взаимодействии Sn с горячей крепкой H_2SO_4. Из раствора он выделяется в виде бесцветных игл состава $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$. Константа диссоциации по схеме $Sn(SO_4)_2 \rightleftarrows SnSO_4^{\bullet\bullet} + SO_4''$ равна $5 \cdot 10^{-3}$. Желтый кристаллический порошок $Pb(SO_4)_2$ может быть получен электролизом 80%-ной H_2SO_4 со свинцовыми электродами. С сульфатами K, Na и некоторых других металлов он образует желтые двойные соли состава $M_2[Pb(SO_4)_3]$. Водой $Pb(SO_4)_2$ полностью гидролизуется с выделением PbO_2. Аналогичный гидролиз претерпевает $Ge(SO_4)_2$, который может быть получен нагреванием смеси $GeCl_4$ с SO_3 в запаянной трубке.

59) Взаимодействием $SnCl_4$ с N_2O_5 был получен и т р а т четырехвалентного олова — $Sn(NO_3)_4$. Он представляет собой большие прозрачные кристаллы (т. пл. 91 °С), способные возгоняться в вакууме. Судя по данным инфракрасной спектроскопии, связь $Sn—NO_3$ осуществляется д в у м я атомами кислорода. Водой $Sn(NO_3)_4$ тотчас гидролизуется, в CCl_4 растворяется без разложения, а углеводороды окисляет. Также используемая для получения этой соли реакция по схеме $SnCl_4 + 4ClNO_3 = 4Cl_2 + Sn(NO_3)_4$ интересна как пример взаимодействия разно поляризованных (отрицательно в $SnCl_4$ и положительно в $ClNO_3$) атомов хлора. Из комплексных нитратов Sn^{IV} описаны $Sn(NO_3)_4 \cdot 2Py$ и $Cs_2[Sn(NO_3)_6]$. Связь $Sn—NO_3$ осуществляется в них одним атомом кислорода.

60) Т е т р а а ц е т а т свинца $[Pb(CH_3COO)_4]$ образуется при действии теплой уксусной кислоты и хлора на сурик по реакции: $Pb_3O_4 + 8CH_3COOH + Cl_2 = PbCl_2\downarrow + 2Pb(CH_3COO)_4 + 4H_2O$. При охлаждении раствора $Pb(CH_3COO)_4$ кристаллизуется в виде белых игл (т. пл. 175 °С). Подобный же характер имеют кристаллы $Ge(CH_3COO)_4$ (т. пл. 156 °С) и $Sn(CH_3COO)_4$ (т. пл. 253 °С). Для четырехвалентного свинца известны соли и ряда других органических кислот. При взаимодействии $Pb(CH_3COO)_4$ и HIO_3 в безводной CH_3COOH образуется желтая комплексная кислота $H_2[Pb(IO_3)_6]$.

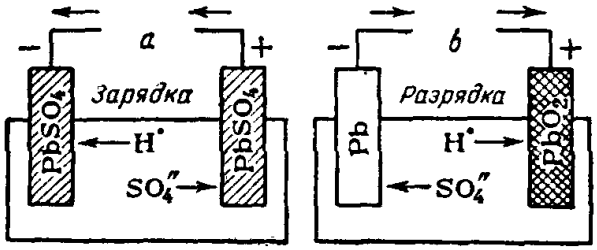


Рис. X-80. Схема работы свинцового аккумулятора.

61) С в и н ц о в ы й а к к у м у л я т о р составляется из решетчатых свинцовых пластин, заполненных пастой из PbO и воды и опущенных в 30%-ную серную кислоту (с плотностью 1,2 *г/см*^{3}). По реакции $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$ на поверхности пластин образуется слой труднорастворимого сернокислого свинца. Если теперь через всю систему пропускать постоянный электрический ток в направлении, показанном стрелкой (рис. X-80, *А*), то у пластин идут следующие реакции (п р о ц е с с ы п р и з а р я д к е):

отрицательный электрод

$$PbSO_4 + 2e + 2H^+ = Pb + H_2SO_4$$
$$(Pb^{\bullet\bullet} + 2e = Pb)$$

положительный электрод

$$PbSO_4 + SO_4'' - 2e = Pb(SO_4)_2$$
$$(Pb^{\bullet\bullet} - 2e = Pb^{\bullet\bullet\bullet\bullet})$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 2H_2SO_4$$

Таким образом, при зарядке аккумулятора отрицательные пластины превращаются в губчатую массу металлического свинца, положительные — в PbO_2, а концентрация серной кислоты в растворе повышается.

Если оба электрода не соединены друг с другом проводником, аккумулятор может в заряженном виде сохраняться весьма долго. Напротив, при включении их в цепь через последнюю начинает идти электрический ток в направлении, показанном стрелкой (*Б*, рис. X-80). Возникновение тока обусловлено следующими реакциями у электродов (п р о ц е с с ы п р и р а з р я д к е):

отрицательный электрод

$$Pb + SO_4'' = PbSO_4 + 2e$$
$$(Pb^{\bullet} = Pb^{\bullet\bullet} + 2e)$$

положительный электрод

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$$
$$Pb(SO_4)_2 + 2e + 2H^+ = PbSO_4 + H_2SO_4$$
$$(Pb^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 2e = Pb^{\bullet\bullet})$$

Процессы эти обратны имевшим место при зарядке аккумулятора. Если в ее основе лежала идущая с поглощением энергии передача электронов от одного Pb^{2+} другому, то при разрядке осуществляется самопроизвольно протекающее оттягивание электронов ионом Pb^{4+} с нейтрального атома свинца. Получаемый при разрядке свинцового аккумулятора электрический ток имеет напряжение около 2 *в*. Соединением ряда таких ак-

кумуляторов друг с другом могут быть образованы батареи, достаточно мощные для обеспечения работы электровозов и т. д.

62) Интересна реакция плюмбодиоксида с хлорноватистой кислотой, протекающая по схеме: $2PbO_2 + 4HOCl = 2PbCl_2 + 2H_2O + 3O_2$. В щелочной среде окислительные свойства PbO_2 проявляются лишь под действием веществ, способных достаточно легко окисляться. Примером может служить реакция по уравнению: $2Cr(OH)_3 + 3PbO_2 + 10KOH = 2K_2CrO_4 + 3K_2PbO_2 + 8H_2O$.

63) Некоторые свойства галоидных солей Sn^{2+} и Pb^{2+} сопоставлены ниже:

	SnF_2	$SnCl_2$	$SnBr_2$	SnI_2	PbF_2	$PbCl_2$	$PbBr_2$	PbI_2
Теплота образования, *ккал/моль*		79	62	35	162	86	68	42
Длина связи Э—Г, Å	2,06	2,43	2,55	2,78	2,13	2,46	2,60	2,81
Цвет	бесцв.	бесцв.	желт.	красн.	бесцв.	бесцв.	бесцв.	желт.
Точка плавления, °С	215	247	232	320	822	501	370	412
Точка кипения, °С		623	638	718	1290	954	914	872

В парах SnF_2, помимо мономеров, обнаружено наличие димеров и тримеров, а плюмбодифторид имеет в парах тенденцию к диспропорционированию по схеме: $2PbF_2 = PbF_4 + Pb$. Галиды олова хорошо растворимы в воде (кроме SnI_2), галиды свинца — плохо. По ряду Cl—Br—I растворимость и тех и других уменьшается. Интересно, что галиды $PbГ_2$ растворимы в формамиде (§ 2 доп. 83) лучше, чем в воде, и ход их растворимости обратный (I > Br > Cl). Константы диссоциации ионов $ЭГ^+$ в водных растворах имеют следующие значения: $1 \cdot 10^{-3}$ (SnF^+), $9 \cdot 10^{-2}$ ($SnCl^+$); $2 \cdot 10^{-1}$ ($SnBr^+$), $3 \cdot 10^{-2}$ ($PbCl^+$), $2 \cdot 10^{-2}$ ($PbBr^+$), $1 \cdot 10^{-2}$ (PbI^+).

64) Расплавом безводного $SnCl_2$ пользуются иногда для освобождения чернового олова от свинца (по реакции $SnCl_2 + Pb = PbCl_2 + Sn$). Оно растворимо в ацетоне (приблизительно 1:2 по массе) и некоторых других органических растворителях (спирт, эфир), а из водных растворов выделяется в виде бесцветного, плавящегося при 40 °С кристаллогидрата $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ («оловянная соль»). Фтористое олово является, по-видимому, наиболее эффективной фторирующей добавкой в зубные пасты. Смешанные соли свинца типа PbFГ (растворимость которых имеет порядок 10^{-3} *моль/л* и по ряду Cl—Br—I несколько возрастает) используются иногда для количественного определения фтора.

65) Общим способом образования галидов двухвалентного германия является реакция по схеме $GeГ_4 + Ge = 2GeГ_2$. Теплоты образования их молекул из элементов равны (*ккал/моль*): 113 (F), 42 (Cl), 16 (Br); —18 (I), а для средних энергий связей даются значения 94 (Cl) и 82 (Br) *ккал/моль*. Галиды $GeГ_2$ представляют собой бесцветные (кроме желтого GeI_2) твердые вещества, весьма склонные к диспропорционированию на $GeГ_4$ и Ge. По ряду F—Cl—Br—I устойчивость их возрастает. Водой они очень сильно гидролизуются.

66) Термическим разложением $GeCl_4$ около 1000 °С был получен коричневый (после очистки — желтый) субхлорид германия состава GeCl (точнее, $GeCl_{0,9}$). Это микрокристаллическое вещество устойчиво в вакууме до 360 °С, а при дальнейшем нагревании подвергается диспропорционированию на Ge и $GeCl_4$.

67) Частичное образование аналогичных субгалидов Sn и Pb является вероятной причиной растворимости этих металлов в их расплавленных галидах $ЭГ_2$. Такая растворимость возрастает по ряду галоидов Cl—Br—I и при повышении температуры. Например, она составляет (в мольных долях) для Sn при 500 °С в $SnCl_2$ 0,003 и в $SnBr_2$ 0,07, а для Pb в $PbCl_2$ — 0,02 при 600 °С, 0,05 при 700 °С и 0,12 при 800 °С.

68) Подобно галидам $ЭГ_4$, галоидные соли двухвалентных Ge, Sn и Pb способны образовывать комплексные соединения, которые, однако, значительно менее устойчивы. Тенденция к такому комплексообразованию изменяется у олова по ряду F > Cl > Br > I, а у свинца — по обратному ряду. Характерны для них комплексы типов $M[ЭГ_3]$ и $M_2[ЭГ_4]$. В разбавленных водных растворах все они почти нацело разложены на соответствующие простые ионы. Напротив, в более крепких растворах (или при избытке

иона Г) образуются заметные количества комплексных ионов. Этим обусловлена лучшая растворимость галоидных солей свинца в крепких растворах галоидоводородных кислот или их солей по сравнению с чистой водой. По структуре интересна двойная соль состава $2SnF_2 \cdot NaF$. Ее кристаллы содержат анионы $[F(SnF_2)_2]^-$ с фторными мостиками [d(FSn) = 2,22 Å] между двумя молекулами SnF_2 [d(SnF) = 2,07 Å].

69) Почти бесцветный в безводном состоянии $KPbI_3$ (т. пл. 349 °С), или раствор его в ацетоне, является чувствительным реактивом на влагу, так как под действием воды тотчас желтеет вследствие разложения с выделением PbI_2. Константа нестойкости иона $[PbI_3]'$ равна $2 \cdot 10^{-6}$.

70) Белые игольчатые кристаллы $SnSO_4$ хорошо растворимы в воде (около 1 : 2 по массе). Их термическое разложение по схеме $SnSO_4 = SnO_2 + SO_2$ идет (в атмосфере азота) выше 360 °С. Термическое разложение оксалата олова (по схеме $SnC_2O_4 = CO_2 + CO + SnO$) может служить методом получения его окиси.

71) Как нитрат, так и ацетат свинца [«свинцовый сахар» — $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, т. пл. 58 °С] получают обычно растворением свинца в соответствующих кислотах. Первая из этих солей применяется главным образом как исходный материал для получения других соединений Pb, вторая — в красильном деле и медицине («свинцовая примочка» и др.). Нитрат свинца в растворе довольно сильно диссоциирован (константа диссоциации иона $PbNO_3^+$ равна 0,7), а молекула $Pb(CH_3COO)_2$ малодиссоциирована ($K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 4 \cdot 10^{-3}$). Пропитанная раствором ацетата свинца и затем высушенная бумага при поджигании не горит, а тлеет, как трут. Расплавленный $PbCl_2$ обладает значительной электропроводностью, а при застывании образует роговидную массу («роговой свинец»).

72) На галиды двухвалентного свинца похожи по свойствам бесцветные $Pb(CN)_2$ и $Pb(NCS)_2$. Очень малая растворимость в воде PbI_2, $PbSO_4$ и $PbCrO_4$ используется при химических анализах. Хромовокислый свинец применяется также в качестве желтой минеральной краски («хромовая желтая»). Цианамид свинца (PbNCN) находит использование в составах для антикоррозионных покрытий. При нагревании выше 250 °С (в отсутствие воздуха) соль эта разлагается по схеме $2PbNCN = 2Pb + (CN)_2 + N_2$.

73) Ниже приводятся данные о растворимости некоторых свинцовых солей при 20 °С (*г* безводной соли на 100 *г* воды):

Анион	NO_3'	CH_3COO'	Cl'	Br'	NCS'	F'	I'	SO_4''	CO_3''	CrO_4''
Растворимость соли	34	31	1	0,8	0,5	0,07	0,06	0,004	0,0003	0,000005

Константа диссоциации $PbSO_4$ равна $2 \cdot 10^{-4}$, т. е. соль эта может рассматриваться как слабый электролит. При медленном охлаждении горячего насыщенного (лучше — слегка подкисленного) раствора PbI_2 соль эта выделяется в виде очень красивых золотых листочков. Интересным свойством иодистого свинца является его светочувствительность: во влажном воздухе он постепенно разлагается на свету с образованием PbO и I_2.

74) Практически важной основной солью двухвалентного свинца долгое время был карбонат приблизительного состава $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, служивший для изготовления белой масляной краски — *свинцовых белил*. Последние применялись как самостоятельно, так и в смеси с другими красками. Процесс получения основного карбоната свинца детально описан в «Трактате о камнях» Теофраста (315 г. и. э.). Имеется указание на возможность использования этого вещества как исходного сырья для производства искусственного перламутра.

Достоинством свинцовых белил является их большая кроющая способность, серьезным недостатком — постепенное потемнение окрашенных предметов на содержащем следы H_2S воздухе (каков, в частности, воздух городов) вследствие перехода белого основного карбоната в черный PbS. Из-за ядовитости свинцовых белил применение их в настоящее время запрещено.

75) Как свинцовые белила, так и другие масляные краски приготовляются путем растирания тех или иных окрашенных твердых веществ с высыхающими на воз-

духе растительными маслами (обычно — льняным или конопляным). Высыхание этих масел обусловлено их окислением кислородом воздуха. Оно значительно ускоряется, если в масле присутствуют небольшие количества некоторых окислов (PbO, MnO_2 и др.), служащих катализаторами. Содержащее такие окислы («сиккативы») высыхающее растительное масло называется о л и ф о й.

Приготовленная на олифе цветная масляная краска, кроме придающих ей ту или иную окраску веществ («пигментов»), всегда содержит какой-либо тонкий белый порошок, сообщающий краске непрозрачность и не допускающий образования пор при высыхании масла. Такой «основой» может служить, в частности, основной карбонат свинца. Он придает краске большую кроющую способность, что позволяет довольствоваться нанесением на предмет очень тонкого ее слоя.

76) Почти все картины старых мастеров писаны красками, приготовленными на основе свинцовых белил. Вследствие потемнения с течением времени многие из этих картин уже утратили первоначальные оттенки. Последние часто могут быть восстановлены путем осторожной обработки картин разбавленным раствором перекиси водорода, так как под ее действием черный PbS переходит в белый $PbSO_4$, почти не отличающийся по цвету от основного карбоната свинца.

77) Для теплот образования кристаллических сульфидов и их аналогов из элементов даются следующие значения (*ккал/моль*):

GeS_2	$GeSe_2$	GeS	GeSe	GeTe	SnS_2	$SnSe_2$	SnS	SnSe	SnTe	PbS	PbSe	PbTe
37	15	17	9	8	20	20	26	22	15	24	24	16

78) В то время как сернистый аммоний на SnS (т. пл. 880, т. кип. 1230 °C) не действует, а на GeS (т. пл. 615, т. кип. 827 °C) почти не действует, м н о г о с е р н и с т ы й окисляет их (за счет своей избыточной серы) до сульфидов $ЭS_2$, которые затем и переходят в раствор. Т и о с т а н н а т ы известны двух типов — M_2SnS_3 и M_4SnS_4 (где M — одновалентный металл). При подкислении их растворов осаждается SnS_2. В противоположность SnS (и GeS) сернистый свинец ($ПР = 8 \cdot 10^{-28}$) не растворяется и в многосернистом аммонии. Это обстоятельство важно для аналитической химии, так как позволяет отделять SnS и PbS друг от друга.

79) Кристаллы PbS (т. пл. 1114 °C) имеют решетку типа NaCl. Подобно металлическому германию (доп. 16), вещество это интенсивно поглощает энергию в световом и близких к нему диапазонах, но практически прозрачно для теплового излучения. Аналоги сернистого свинца — PbSe (т. пл. 1065 °C) и PbTe (т. пл. 924 °C) — обладают полупроводниковыми свойствами, причем селенид свинца очень чувствителен к инфракрасным лучам. Известны и аналогичные соединения олова — SnSe (т. пл. 860 °C) и SnTe (т. пл. 800 °C). Для германия были получены селениды — коричневый GeSe (т. пл. 667 °C) и желтый $GeSe_2$ (т. пл. 707 °C), а также селеносоли типа $M_6[Ge_2Se_7] \cdot 9H_2O$, где M—Na или K. Известен и теллурид двухвалентного германия — GeTe (т. пл. 725 °C). Для молекул рассматриваемых соединений (в парах) даются следующие значения дипольных моментов:

GeS	SnS	PbS	GeSe	SnSe	PbSe	GeTe	SnTe	PbTe
2,0	3,3	3,8	1,6	2,8	3,3	1,1	2,2	2,7

80) Непосредственное применение из рассмотренных сульфидов находит главным образом кристаллическое SnS_2, порошок которого под названием «мусснвного золота» входит в состав красок для золочения. Выработку его ведут обычно путем постепенного нагревания до 300 °C смеси амальгамы олова с серным цветом и NH_4Cl, причем SnS_2 получается в виде золотисто-желтых пластинок. Наиболее древнее дошедшее до нас описание мусснвного золота содержится в сочинениях китайского химика Ко Хуна (I § 1 доп. 4).

Термическая диссоциация SnS_2 начинается выше 520 °C (а GeS_2 — около 800 °C). Полученный сухим путем дисульфид олова нерастворим в HCl, тогда как осажденный из раствора кристаллогидрат $SnS_2 \cdot 2H_2O$ в достаточно крепкой (выше 5 н.) соляной кислоте растворяется по схеме: $SnS_2 + 2HCl = SnCl_2 + H_2S + S$.

81) Нерастворимый в воде и органических растворителях красно-коричневый PbS_2 может быть получен взаимодействием органических соединений свинца состава $Pb(SR)_2$ с серой в бензольном растворе. Сульфид этот медленно разлагается уже при обычных условиях. Так как под действием крепкой HCl он отщепляет H_2S_2, его следует считать производным двусернистого водорода с двухвалентным свинцом.

82) Для двухвалентных свинца и олова известны малоустойчивые на воздухе производные циклопентадиенила — $(C_5H_5)_2Э$. Они имеют обычное для «ценов» (§ 2 доп. 34) сэндвичевое строение с $d(PbC) = 2{,}78$ и $d(SnC) = 2{,}71$ А.

83) Соединения с азотом из всех элементов рассматриваемой подгруппы наиболее характерны для германия. Его серый *нитрид* (Ge_3N_4) может быть получен действием NH_3 на металлический германий (или GeO_2) при 700 °С. Вода, щелочи и разбавленные кислоты на нитрид германия не действуют, а распад его на элементы идет лишь около 800 °С. Аналогичный по составу коричневый нитрид олова (Sn_3N_4) распадается на элементы уже при 360 °С.

84) Помимо описанного выше, для Ge (и Sn) известен нитрид состава Ge_3N_2, являющийся производным двухвалентного германия. Он представляет собой темно-коричневый порошок, легко подвергающийся гидролизу. Распад Ge_3N_2 на элементы начинается около 500 °С. Как и для кремния (§ 4 доп. 32), для германия был получен двойной нитрид с литием — Li_5GeN_3.

85) Нитриды Pb неизвестны. Оранжево-красный имид свинца (PbNH) может быть получен взаимодействием $Pb(NO_3)_2$ и KNH_2 в жидком аммиаке. Вещество это крайне неустойчиво и легко взрывается при нагревании или контакте с жидкой водой. Водяным паром оно разлагается на $Pb(OH)_2$ и аммиак. Известны продукты замещения в PbNH водорода на металл, а также нитрохлорид свинца — PbNCl.

86) При взаимодействии $GeCl_4$ с жидким аммиаком в виде белого аморфного порошка образуется диимид германия, нагревание которого до 150 °С и затем до 300 °С ведет к следующим переходам: $Ge(NH)_2 \rightarrow HN(GeN)_2 \rightarrow Ge_3N_4$. Имидное производное двухвалентного германия (GeNH) может быть получено в виде желтого порошка действием жидкого аммиака на GeI_2. Водой это соединение легко гидролизуется до $Ge(OH)_2$ и NH_3, а при нагревании до 250 °С распадается по схеме: $3GeNH \rightarrow NH_3 + Ge_3N_2$.

87) Имид двухвалентного олова (SnNH) представляет собой коричневое аморфное вещество, при нагревании (в вакууме до 340 °С) отщепляющее аммиак с образованием Sn_3N_2. Для четырехвалентного олова характерно протекающее в жидком аммиаке по реакции $SnI_4 + 6KNH_2 = 4KI + K_2[Sn(NH_2)_6]$ образование комплексного амидостаната калия. Последний выделяется в виде микрокристаллического осадка.

88) Из фосфидов германия был получен только GeP. Кристаллы его имеют структуру типа NaCl. Для олова установлено наличие Sn_3P_4 и был синтезирован SnP. Последний по механическим свойствам похож на графит. Для свинца отмечалось существование Pb_3P_2. Более сложными фосфидами являются Li_5GeP_3 (известен также Li_5GeAs_3) и смешанные полифосфиды свинца состава $MPbP_{12}$ (где M—Zn, Cd, Hg). Эти серые кристаллические вещества не проводят электрический ток и химически довольно инертны (но во влажном воздухе медленно окисляются). Взаимодействием AsH_3 со спиртовым раствором $SnCl_2$ был получен арсеинд олова Sn_3As_2, обладающий полупроводниковыми свойствами.

89) Образование станометана (SnH_4) может происходить в жестяных консервных банках за счет действия на их полуду органических кислот содержимого. Возможно, что с этим связаны имеющие иногда место случаи тяжелых отравлений при употреблении в пищу давно изготовленных консервов. Предельно допустимое содержание в них олова составляет 0,02%.

90) Средняя энергия связи SnH оценивается в 62 *ккал/моль*. Реакция разложения SnH_4 является аутокаталитической (катализатором служит образующееся при распаде металлическое олово). Энергия активации этой реакции (на олове) равна 9 *ккал/моль*, и она медленно идет уже при обычных температурах. Однако до первого появления

катализатора наблюдается более или менее длительный период, когда реакция не идет («индукционный период»).

91) Из гомологов SnH_4 в очень небольших количествах был получен лишь крайне неустойчивый Sn_2H_6, но свойства его не описаны. То же относится к Sn_2Cl_6, разлагающемуся на $SnCl_4$ и $SnCl_2$ уже выше —65 °С. Гораздо устойчивее $Sn_2(CH_3COO)_6$, который представляет собой белый кристаллический порошок, разлагающийся лишь выше 300 °С.

92) Моногерман (GeH_4) может быть получен обработкой Mg_2Ge раствором бромистого аммония в жидком аммиаке. По отношению к растворам кислот и щелочей он значительно устойчивее силана. Реакция термического разложения моногермана, как и SnH_4, является аутокаталитической. Однако энергия ее активации гораздо больше (51 в объеме и 41 *ккал/моль* на германии). Поэтому с заметной скоростью реакция протекает лишь при повышенных температурах (примерно с 220 °С). Термическим разложением моногермана могут быть получены тонкие пленки германия на стекле и других изоляторах, что используется при изготовлении высокоомных электрических сопротивлений.

93) Ближайшие гомологи моногермана образуются при обработке кислотами Mg_2Ge одновременно с GeH_4, от которого могут быть отделены фракционной перегонкой (под уменьшенным давлением). Таким путем были получены жидкие при обычных условиях Ge_2H_6 (т. пл. —109, т. кип. +31 °С), Ge_3H_8 (т. пл. —105, т. кип. 111 °С), Ge_4H_{10} (т. кип. 177 °С) и Ge_5H_{12} (т. кип. 234 °С). Для последних двух гидридов отмечалось существование изомерных форм. Было также показано, что в жидкости, образующейся под действием тихого разряда на GeH_4 (при —78 °С и под уменьшенным давлением), содержатся и высшие германы (по-видимому, вплоть до Ge_9H_{20}), но количество их по мере возрастания молекулярного веса быстро уменьшается. Все эти соединения менее устойчивы, чем GeH_4. Для Ge_2H_6 определены следующие параметры: $d(GeH) = 1{,}54$, $d(GeGe) = 2{,}40$ Å, $\angle HGeH = 106°$. Энергия связи GeH оценивается в 74 *ккал/моль*. Потенциальный барьер вращения по связи GeGe составляет 1,5 *ккал/моль*.

94) Подобно силанам, гидриды германия способны последовательно замещать свои водородные атомы на галоид при взаимодействии с галоидоводородами. Исключение представляет иодистый водород, реагирующий с моногерманом по схеме: $GeH_4 + 2HI = GeI_2 + 3H_2$. Взаимодействием Ge_2H_6 с элементарным иодом при —63 °С был получен устойчивый лишь в твердом состоянии Ge_2H_5I (т. пл. —17 °С).

95) Наиболее интересным из водородногалоидных производных германия является германохлороформ ($GeHCl_3$), который удобно получать по протекающей при 40 °С с выделением тепла реакции: $HCl + GeCl_2 = GeHCl_3$. Молекула этого вещества имеет структуру искаженного тетраэдра с атомом германия около центра [$d(GeH) = 1{,}55$, $d(GeCl) = 2{,}11$ Å, $\angle ClGeCl = 108°$]. Силовая константа связи Ge—H характеризуется значением $k = 2{,}7$.

Германохлороформ представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. —71, т. кип. 75 °С). С иодом он реагирует по схеме $GeHCl_3 + I_2 = GeCl_3I + HI$ (что может быть использовано для его количественного определения), а при действии воды разлагается с выделением осадка гидроокиси двухвалентного германия. Последнее обстоятельство, а также существование таких солей, как $MGeCl_3$ (где M—Cs, Rb, K, NH_4), указывает на то, что германохлороформу отвечает комплексная формула $H[GeCl_3]$. Вместе с тем по строению молекулы и физическим свойствам он очень похож на хлороформ, в котором углерод четырехвалентен. Таким образом, германохлороформ представляет собой как бы промежуточное звено между молекулами с малополярными связями ($CHCl_3$, $SiHCl_3$) и типичными комплексными соединениями — $H[SnCl_3]$, $H[PbCl_3]$.

96) Было получено довольно много разнообразных производных одновалентного радикала гермила — GeH_3 (сродство которого к электрону оценивается в 32 *ккал/моль*). Простейшим примером может служить гермилхлорид (GeH_3Cl). Молекула его полярна ($\mu = 2{,}13$) и характеризуется параметрами $d(GeCl) = 2{,}15$, $d(GeH) = 1{,}52$ Å, $\angle HGeH = 111°$. Вещество это представляет собой очень летучую бесцветную жидкость (т. пл. —52, т. кип. +28 °С). Производные гермила менее

устойчивы, чем аналогичные соединения силила, и обычно не обнаруживают характерных для последних аномалий строения (§ 4 доп. 101). Однако у $(GeH_3)_3N$ была найдена плоская конфигурация группировки NGe_3 [с d(GeN) = 1,84 Å]. Интересно, что в молекулах эфиров $(EH_3)_2O$ угол ЭОЭ изменяется по ряду C (112°) — Si (144°) — Ge (127°), т. е. германий более похож на углерод, чем кремний. Известен и ряд смешанных германо-силаиов, простейшим из которых является газообразный при обычных условиях H_3GeSiH_3 (т. пл. —120, т. кип. +7 °C). Его молекула почти неполярна ($\mu = 0{,}1$), а связь GeSi характеризуется длиной 2,36 Å и барьером вращения 1,1 *ккал/моль*. Для олова производные радикала станнила (SnH_3) нехарактерны: помимо CH_3SnH_3 (барьер вращения 0,7 *ккал/моль*) был получен только нестойкий хлорид — SnH_3Cl.

97) Интересным производным гермила и гидрокарбонила маргаица (§ 1 доп. 85) является бесцветный летучий $H_3GeMn(CO)_5$ (т. пл. 24 °C), содержащий прямую валентную связь GeMn. Структурно изучено подобное же красное соединение олова — $ClSn[Mn(CO)_5]_3$ (т. пл. 177 °C). Его молекула содержит атом Sn в центре искаженного тетраэдра с d(SnCl) = 2,43 и d(SnMn) = 2,74 Å [при d(MnC) = 1,81 Å].

98) В отличие от CH_4 и SiH_4 моногерман сравнительно легко образует продукты замещения водорода на металл. Так, действием GeH_4 на раствор металлического натрия (или калия) в жидком аммиаке может быть получен натрийгерманил — $NaGeH_3$. Он представляет собой белое твердое вещество, хорошо растворимое в жидком аммиаке с частичной диссоциацией на Na^+ и GeH_3^-. При —33 °C натрийгерманил постепенно желтеет, а дальнейшее его нагревание вызывает распад по схеме: $2NaGeH_3 = 2NaGe + 3H_2$. В форме желтовато-серого аммиаката $LiGeH_3 \cdot 2NH_3$ получено и аналогичное производное лития.

99) Из других реакций замещения атомов водорода GeH_4 на металл интересно взаимодействие его с раствором $AgNO_3$, протекающее по уравнению $GeH_4 + 4AgNO_3 = GeAg_4 + 4HNO_3$. Раствор $AgNO_3$ разлагает и SnH_4. Разрушение последнего быстро протекает также при соприкосновении его с твердыми щелочами и концентрированной H_2SO_4.

100) Аналогичное натрийгерманилу производное олова — $NaSnH_3$ — образуется подобным же образом и имеет сходные свойства. Однако натрийстаннил значительно менее устойчив и после удаления аммиака разлагается (на NaSn и H_2) даже при —63 °C.

101) Несколько особияком от рассмотренных выше стоят гидриды германия состава $(GeH_2)_n$ и $(GeH)_n$. Первый из них образуется при разложении германида кальция (CaGe) разбавленной HCl. Он представляет собой весьма реакционноспособное твердое вещество желтого цвета, при нагревании распадающееся на элементы. Известно также белое соединение того же состава, растворимое в жидком NH_3, но имеющее тенденцию к дисмутации по схеме $3GeH_2 = GeH_4 + 2GeH$ даже при низких температурах. Гидрид $(GeH)_n$ может быть получен в виде твердой коричневой массы действием раствора NH_4Br в жидком аммиаке на германид натрия (NaGe). Известна и менее устойчивая желтая форма этого вещества. При нагревании оно разлагается на элементы. Вместе с тем оказалось, что при температурах более 1000 °C летучесть германия в атмосфере водорода значительно выше, чем в атмосфере инертного газа. Повышение летучести было объяснено образованием $(GeH)_n$.

102) Будучи по атомной структуре непосредственными аналогами C и Si, элементы подгруппы германия дают в общем соединения тех же типов. Однако свойства этих соединений более или менее закономерно изменяются в связи с изменением химического характера самих элементов.

В частности, по ряду C—Pb уменьшаются энергии связей Э—Э: 83 (C—C), 53 (Si—Si), 45 (Ge—Ge), 37 *ккал/моль* (Sn—Sn). С другой стороны, по тому же ряду увеличиваются координационные числа элементов. Например, у фтористых соединений максимальное координационное число углерода составляет четыре (в CF_4), кремния и германия — шесть (в солях H_2EF_6), олова и свинца — восемь (в солях H_4EF_8). По отношению к более объемистым галоидам максимальное координационное число кремния (и углерода) не превышает четырех, у Ge оно возрастает до шести только для хлора, а у Sn и Pb — даже для иода. Как уменьшение устойчивости связей

Э—Э, так и повышение координационного числа по ряду C—Pb обусловлены увеличением в том же ряду размеров соответствующих атомов и ионов.

103) Одинаковость значений валентности и координационного числа углерода имеет большое значение для химии его соединений, так как ведет к повышению химической устойчивости многих из них. Последнее стоит в связи с тем обстоятельством, что при химических процессах (особенно между молекулами с малополярными связями) первой стадией часто является присоединение одной из реагирующих частиц к другой и лишь вслед за тем идет обмен атомами (или ионами) с образованием новых соединений. Очевидно, что в тех случаях, когда координационное число элемента совпадает с его валентностью, внутренняя сфера уже заполнена и присоединение к центральному атому какой-либо посторонней молекулы (или иона) затруднено. Комплексообразователь оказывается экранированным, т. е. как бы «защищенным» окружающими его атомами от внешних воздействий, что и ведет к медленности протекания всего процесса в целом или даже к практически полному его отсутствию, несмотря на то, что по сути дела он должен был бы иметь место. Именно так следует, по-видимому, понимать многие характерные отличия соединений углерода от аналогичных им производных Si, например большую устойчивость CCl_4 по отношению к воде, растворам щелочей и другим реактивам, легко разлагающим $SiCl_4$. Несомненно, что и химическая инертность насыщенных углеводородов в известной степени обусловлена равенством валентности и координационного числа углерода.

§ 7. Подгруппа титана. На долю *титана* приходится около 0,2% от общего числа атомов земной коры, т. е. он является одним из весьма распространенных в природе элементов. Доля *циркония* составляет $3 \cdot 10^{-3}$ и *гафния* — $5 \cdot 10^{-5}$%.

Хотя содержание в земной коре даже гафния больше, чем, например, иода или ртути, однако и титан, и его аналоги еще сравнительно плохо освоены практикой и иногда трактуются как «редкие» элементы. Обусловлено это прежде всего их распыленностью, вследствие чего пригодные для промышленной разработки месторождения встречаются лишь в немногих пунктах земного шара. Другой важной причиной является трудность выделения рассматриваемых элементов из их природных соединений.[1–5]

В свободном состоянии элементы подгруппы титана обычно получают путем восстановления их хлоридов магнием по схеме

$$ЭCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Э$$

Реакция проводится при нагревании исходных веществ до 900 °C в атмосфере аргона (под давлением).[6]

По физическим свойствам элементы подгруппы титана являются типичными металлами, имеющими вид стали. Характеризующие их константы сопоставлены ниже:

	Ti	Zr	Hf
Плотность, $г/см^3$	4,5	6,5	13,3
Температура плавления, °C	1670	1855	2220
Температура кипения, °C	3170	4330	5690
Электропроводность (Hg = 1)	2	2	3

Чистые металлы хорошо поддаются механической обработке. Однако даже незначительные примеси некоторых элементов (H, O, N, C и др.) сообщают им хрупкость.[7,8]

В виде чистых компактных металлов все три элемента обладают высокой стойкостью по отношению к различным химическим воздействиям. Более реакционноспособны они в мелкораздробленном

состоянии, но и тогда при обычных температурах из всех кислот легко взаимодействуют лишь с HF. Лучшим растворителем для них является смесь плавиковой и азотной кислот, реагирующая по схеме

$$3Э + 18HF + 4HNO_3 = 3H_2[ЭF_6] + 4NO + 8H_2O$$

При высоких температурах Ti, Zr и Hf становятся химически очень активными. В этих условиях они энергично соединяются не только с галоидами, кислородом и серой, но также с углеродом и азотом. Порошки их способны поглощать большие количества водорода.[9–13]

Практическое значение Ti и Zr особенно велико для металлургии специальных сталей. Оба металла используются и в качестве самостоятельных конструкционных материалов. Их соединения находят применение в различных отраслях промышленности. Гафний и его соединения пока почти не используются.[14–17]

В своих важнейших и наиболее характерных производных элементы подгруппы титана четырехвалентны. Сам титан сравнительно легко образует малоустойчивые соединения, в которых он трехвалентен. Производные двухвалентного титана немногочисленны и весьма неустойчивы. То же относится к производным трех- и двухвалентного циркония, а также гафния, соединения которого по химическим свойствам очень близки к соответствующим соединениям циркония. Таким образом, по ряду Ti — Zr — Hf идет понижение устойчивости низших валентностей, т. е. явление, обратное тому, которое имело место в подгруппе германия.[18]

При накаливании элементов подгруппы титана в атмосфере кислорода они сгорают с образованием белых *двуокисей* ($ЭO_2$). Последние очень тугоплавки и практически нерастворимы ни в воде, ни в разбавленных растворах кислот и щелочей. При нагревании с концентрированной серной кислотой они переходят в раствор лишь медленно, но легко могут быть переведены в растворимое состояние действием HF или сплавлением со щелочами.

Двуокиси Ti и Zr находят разнообразное практическое применение. В частности, двуокись титана служит для изготовления очень хорошей белой масляной краски («титановые белила»).[19–28]

Отвечающие двуокисям $ЭO_2$ *гидроокиси* $Э(OH)_4$, которые могут быть получены действием щелочей на соединения типа $ЭCl_4$, представляют собой белые студенистые осадки, почти нерастворимые в воде (но легко образующие коллоидные растворы). Гидрат двуокиси титана имеет амфотерный характер, причем и основные, и особенно кислотные его свойства выражены весьма слабо. При переходе к Zr и Hf кислотные свойства еще более ослабевают, а основные усиливаются. В связи с преобладанием у гидроокисей $Э(OH)_4$ основных свойств все они растворимы в сильных кислотах, тогда как разбавленные щелочи почти не действуют даже на $Ti(OH)_4$.[29, 30]

Соли гидратов двуокисей с металлами — титанаты, цирконаты и гафнаты получают обычно сплавлением двуокисей с окислами металлов или щелочами. Для образующихся солей наиболее характерны типы $M_2ЭO_3$ и $M_4ЭO_4$ (где M — одновалентный металл). Большинство их нерастворимо в воде, а растворимые подвергаются полному гидролизу.[31–34]

Так как основные свойства гидроокисей Ti^{IV} и его аналогов выражены сильнее кислотных, по отношению к воде соли бесцветных катионов $Э^{4+}$ устойчивее титанатов, цирконатов и гафнатов. Все же гидролиз этих солей очень значителен и даже в крепких растворах ведет к

образованию двухвалентных радикалов титанила ($TiO^{••}$), цирконила ($ZrO^{••}$) и гафнила ($HfO^{••}$) по схеме:

$$Э^{''''} + H_2O = ЭO^{••} + 2H^{•}$$

Многие соли титана и его аналогов являются производными именно этих радикалов, а не ионов $Э^{4+}$. Таковы $(TiO)SO_4 \cdot 2H_2O$, $ЭOCl_2 \cdot 8H_2O$ (где Э—Zr или Hf) и др. Дальнейший их гидролиз идет в меньшей, но все же сильной степени (особенно производных титана).[35–44]

Из других производных Ti, Zr и Hf наибольшее значение имеют *галогениды* типа $ЭГ_4$. Получают их обычно накаливанием смеси двуокиси с углем в атмосфере галоида. Реакция идет по схеме

$$ЭO_2 + 2C + 2Г_2 = 2CO + ЭГ_4$$

Характер галогенидов при переходе от Ti к Zr существенно изменяется. Например, $TiCl_4$ представляет собой при обычных условиях жидкость, а $ZrCl_4$ является типичной солью. За исключением ZrF_4 (и HfF_4) галогениды $ЭГ_4$ хорошо растворимы в воде.[45–53]

Для всех рассматриваемых соединений очень характерно комплексообразование с соответствующими галоидоводородными кислотами и особенно их солями. Наиболее типичны комплексные производные общей формулы $M_2[ЭГ_6]$ (где M — одновалентный металл). Они хорошо кристаллизуются и подвергаются гидролизу гораздо менее, чем исходные галогениды $ЭГ_4$. Это указывает на устойчивость комплексных ионов $[ЭГ_6]''$ в растворе.[54–73]

Несмотря на то что элементы подгруппы титана по своей атомной структуре не являются аналогами кремния, производные их характеристической валентности хорошо укладываются в один ряд с соответствующими кремневыми. В частности, весьма закономерно изменяются при переходе от Si к Hf свойства высших окислов. Напротив, в ряду Si—Pb эта закономерность не имеет места, как то видно, например, из сопоставления теплот образования $ЭO_2$ (*ккал/моль*):

Pb	Sn	Ge	Si	C	Si	Ti	Zr	Hf
66	139	139	218	94	218	225	263	270

Дополнения

1) Цирконий открыт в 1789 г., титан — в 1791 г. Открытие гафния последовало лишь в 1923 г. Элемент № 104 был, по-видимому, впервые (1964 г.) синтезирован Г. Н. Флеровым и сотрудниками. В СССР для него было предложено название курчатовий (Ku), в США — резерфордий (Rf). Известно несколько изотопов этого элемента, из которых наибольшей средней продолжительностью жизни атома (около 2 *мин*) обладает имеющий массовое число 261. На немногих атомах было показано, что с химической стороны курчатовий действительно подобен гафнию. По титану и цирконию имеются монографии *.

2) Природный *титан* слагается из изотопов с массовыми числами 46 (8,0), 47 (7,3), 48 (73,9), 49 (5,5), 50 (5,3%); *цирконий* — 90 (51,5), 91 (11,2), 92 (17,1), 94 (17,4), 96 (2,8%); *гафний* — 174 (0,2), 176 (5,2), 177 (18,6), 178 (27,1), 179 (13,7), 180 (35,2%).

3) В основном состоянии атомы элементов подгруппы титана имеют строение внешних электронных оболочек $3d^24s^2$ (Ti), $4d^25s^2$ (Zr), $5d^26s^2$ (Hf) и двухвалентны.

* Макквиллен А. Д., Макквиллен М. К. Титан. Пер. с англ., под ред. С. Г. Глазунова. М., Издатинлит, 1958. 458 с.

Орощенко Я. Г. Химия титана. Киев, «Наукова думка», 1970. 415 с.

Лучинский Г. П. Химия титана. М., «Химия», 1971. 471 с.

Миллер Г. Л. Цирконий. Пер. с англ., под ред. С. Г. Глазунова и А. А. Кнселева. М., Издатинлит, 1955. 392 с.

Блюменталь У. Б. Химия циркония. Пер. с англ., под ред. Л. Н. Комиссаровой и В. И. Спицына. М., Издатинлит, 1963. 341 с.

Возбуждение четырехвалентных состояний Ti ($3d^34s$), Zr ($4d^35s$) и Hf ($5d^36s$) требует затраты соответственно 19, 14 и 40 *ккал/г-атом*, т. е. осуществляется гораздо легче, чем у элементов подгруппы германия. Последовательные энергии ионизации рассматриваемых элементов приводятся ниже (*эв*):

	I	II	III	IV
Ti	6,82	13,57	27,47	43,24
Zr	6,84	13,13	22,98	34,33
Hf	7	14,9	(20,5)	(30,8)

4) Скопления *титана* встречаются в виде минералов ильменита ($FeTiO_3$) и рутила (TiO_2). Значительные количества титана содержат также некоторые железные руды, в частности уральские титаномагнетиты. *Цирконий* встречается главным образом в виде минералов циркона ($ZrSiO_4$) и баддалеита (ZrO_2). Для *гафния* отдельные минералы пока не найдены. В виде примеси (порядка 1 атомн. %) он всегда содержится в рудах Zr. По методам разделения циркония и гафния имеются обзорные статьи *.

5) Ничтожные количества титана постоянно содержатся в организмах растений и животных, но его биологическая роль не ясна. Установлено, что титан и его аналоги не токсичны.

6) Восстановление хлоридов титана и его аналогов магнием сопровождается значительным выделением тепла: 127 (Ti) и 77 (Zr) *ккал/г-атом*. Другим иногда применяемым их восстановителем является металлический натрий, реакции с которым еще более экзотермичны (приблизительно на 85 *ккал/г-атом*). Наиболее чистые образцы Ti, Zr и Hf были получены путем термического разложения раскаленной вольфрамовой проволокой паров тетрайодидов под уменьшенным давлением (ср. VII § 4 доп. 19).

7) Для обычных форм металлических Ti, Zr и Hf характерны кристаллические структуры, в которых каждый атом имеет 6 близких (на расстояниях соответственно 2,90; 3,18 и 3,13 Å) и 6 несколько более удаленных соседей (2,95; 3,23; 3,19 Å). При температурах соответственно 882, 870 и 1750 °C происходит переход к структурам, в которых каждый атом имеет 8 ближайших соседей на равных расстояниях: 2,86 (Ti) и 3,13 Å (Zr).

8) Теплоты плавления и испарения элементов подгруппы титана имеют соответственно следующие значения: 3,7 и 103 (Ti), 4,0 и 139 (Zr), 5,2 и 158 (Hf) *ккал/г-атом*. Для теплот атомизации при 25 °C даются следующие оценки: 113 (Ti), 146 (Zr), 160 (Hf) *ккал/г-атом*.

9) При общей высокой устойчивости чистых компактных металлов к различным химическим воздействиям элементы подгруппы титана проявляют и некоторые индивидуальные особенности. Например, по отношению к соляной или серной кислоте цирконий значительно устойчивее титана, а по отношению к влажному хлору или царской водке — наоборот, титан значительно устойчивее циркония. Под действием HF титан переходит в трехвалентное состояние, цирконий и гафний — в четырехвалентное. При наличии ионов F^- все три металла постепенно реагируют даже со слабыми кислотами. Концентрированной HNO_3 титан (подобно олову) окисляется до нерастворимой титановой кислоты. В крепких растворах сильных щелочей порошок его растворяется с выделением водорода и образованием соли титановой кислоты. Цирконий и гафний по отношению к щелочам очень устойчивы.

10) Взаимодействие титана с фтором наступает уже около 150 °C, с другими галоидами — при 300—400 °C. В кислороде порошок титана загорается выше 500 °C, в азоте — выше 800 °C. Порошок циркония воспламеняется на воздухе уже около 250 °C. Сжиганием его в кислороде может быть получена температура до 4650 °C!

11) Обычно поверхность металлического циркония и титана покрыта очень тонкой, но плотной пленкой окисла, полностью изолирующей металл от внешних воздействий. При некоторых условиях (например, контакте Zr с очень влажным воздухом) пленка

* Комиссарова Л. Н., Плющев В. Е., Успехи химии, 1956, № 10, 1197. Виноградов И. В., Успехи химии, 1967, № 7, 1244.

может стать толстой, рыхлой и легко отделяющейся в результате того или иного случайного воздействия (например, сотрясения). Внезапно освобожденная от нее металлическая поверхность начинает энергично реагировать с кислородом и влагой воздуха, что иногда ведет даже к самовозгоранию металла. Следует отметить, что горящий на воздухе цирконий потушить практически невозможно.

12) Каждый грамм-атом Ti, Zr или Hf способен сорбировать до 2 *г-атом* водорода, но быстро эта сорбция осуществляется лишь при высоких температурах (приблизительно с 400 для Ti и с 700 °C для Zr). Значительно легче устанавливается равновесие, если металл был предварительно прокален в атмосфере H_2. Простейшим методом синтеза этих гидридов является достаточное нагревание и затем медленное охлаждение металла в атмосфере водорода под тем или иным его давлением. При малом содержании сорбированного водорода внешний вид металла существенно не изменяется, но при большом он превращается в серый или черный порошок (с плотностью 3,8 для TiH_2 и 5,5 *г/см*^{3} для ZrH_2). Образование гидридов EH_2 из элементов идет с довольно значительным выделением тепла: около 30 (Ti) или 40 *ккал/моль* (Zr). В обычных условиях эти гидриды устойчивы на воздухе (но при поджигании загораются). Они довольно инертны также по отношению к большинству веществ, не являющихся сильными окислителями. Все это указывает, как будто, на образование при сорбции водорода определенных химических соединений. Однако подобные соединения должны быть чрезвычайно неустойчивы, так как поглощаемое металлом количество водорода меняется в зависимости от его давления и последовательно уменьшается при нагревании. Интересно, что образование гидрида титана наблюдалось также при длительном действии на металл крепкой соляной кислоты (по-видимому, основная реакция может быть описана уравнением: $4Ti + 6HCl = 2TiCl_3 + 2TiH_2 + H_2$).

Гидрид титана является хорошим катализатором некоторых реакций гидрирования органических соединений. Он находит использование также в порошковой металлургии (как раскислитель). Гидрид циркония представляет интерес для ядерной энергетики (как замедлитель нейтронов). Термическим разложением обоих гидридов могут быть получены тонкие пленки соответствующего металла на различных материалах, что важно для ряда областей техники.

13) При нагревании Ti и Zr способны сорбировать также кислород (до 30 ат.%), причем поглощение сопровождается лишь очень небольшим увеличением объема металлов. В меньших количествах могут сорбироваться ими и другие газы (N_2 и пр.).

14) В металлургии титаном и цирконием пользуются в виде сплавов с железом — ферротитана и ферроциркония, содержащих 15—50% Ti или Zr. Выработка этих сплавов производится обычно путем накаливания природных минералов Ti или Zr с углем в присутствии железной руды.

15) Добавка к стали уже 0,1% титана придает ей твердость и эластичность, что делает такую сталь очень хорошим материалом для изготовления рельсов, вагонных осей и колес и т. д. Введение в сталь уже 0,1% Zr сильно повышает ее твердость и вязкость, что особенно ценно для изготовления броневых плит и щитов. Как Ti, так и Zr нередко вводят также в различные сплавы Cu и Al.

16) Как конструкционный материал титан имеет очень благоприятное отношение прочности к массе в сочетании с высокой термической и коррозионной стойкостью. Он используется, в частности, при строительстве самолетов. Цирконий (освобожденный от примеси гафния) является одним из важнейших конструкционных материалов при сооружении ядерных реакторов. Порошок металлического циркония применяется иногда в составах для патронных запалов. Этот же порошок в смеси с нитратом циркония используется для изготовления световых сигналов, дающих при сгорании много света почти без дыма. Титан иногда применяется и качестве катализатора при различных реакциях, протекающих с участием свободных азота и водорода. При трении титана о стекло на последнем отлагается очень тонкая и плотная пленка металла, что может быть использовано в электропромышленности для изготовления высокоомных сопротивлений. В обычных условиях титан не смачивается ртутью. Поверхность металлического циркония гидрофобна и не смачивается водой или водными растворами, что

важно для конденсационных установок. Гафний находит использование главным образом в электронной технике (катоды телевизионных трубок и др.) и ядерной энергетике (как поглотитель нейтронов). Для пайки титана и циркония (в атмосфере аргона) наиболее пригодно чистое серебро.

17) Ежегодная мировая выработка титана оценивается сотнями тысяч тонн. Для циркония она имеет порядок десятков тысяч, а для гафния — лишь сотен тонн.

18) Суммарным переходам по схеме $Э^{+4} + 4e = Э$ отвечают следующие значения нормальных окислительно-восстановительных потенциалов в кислой среде: —0,86 (Ti), —1,43 (Zr) и —1,57 *в* (Hf). Эффективные радиусы ионов Ti^{4+}, Zr^{4+} и Hf^{4+} равны соответственно 0,64, 0,87 и 0,86 Å.

19) Нагревание TiO_2 (т. пл. 1870 °С) выше 2200 °С ведет к частичному отщеплению кислорода с образованием синего Ti_3O_5 (т. е. $TiO_2 \cdot Ti_2O_3$) и затем темно-фиолетового Ti_2O_3. В стекольной промышленности двуокись титана применяется при изготовлении тугоплавких стекол, в керамической — часто вводится в состав эмалей, глазурей и фарфоровой массы. Искусственно получаемые в электрической печи прозрачные кристаллы рутила имеют больший показатель преломления (2,6), чем алмаз (2,4), и в шесть раз более высокую дисперсию света. Поэтому вырабатываемые из них драгоценные камни по красоте превосходят бриллианты. Двуокись титана служит также хорошим катализатором при некоторых органических реакциях. Ежегодная мировая выработка TiO_2 составляет около 1 млн. *т*.

20) Очень тугоплавкая (т. пл. 2850 °С) и в сплавленном состоянии чрезвычайно устойчивая по отношению к различным химическим воздействиям двуокись циркония применяется главным образом для изготовления огнеупорных изделий (тигли для плавки кварца и т. п.). Проводящие электрический ток путем переноса ионов O^{2-} твердые растворы в ZrO_2 некоторых других окислов (например, Y_2O_3) используются как твердые электролиты при конструировании высокотемпературных топливных элементов. Введение ZrO_2 в эмаль сообщает последней большую крепость и эластичность, а также высокую устойчивость по отношению к температурным и химическим воздействиям. Содержащие ZrO_2 стекла являются особенно устойчивыми по отношению к действию щелочей. Двуокись гафния еще более тугоплавка (т. пл. 2900 °С), чем ZrO_2.

21) Для всех членов подгруппы титана были получены (взаимодействием элементов при нагревании) аналогичные по составу высшим окислам сульфиды, селениды и теллуриды (кроме $HfTe_2$). Цвет их, как правило, коричневый (кроме желтого TiS_2 и черного $TiTe_2$). Термическая устойчивость этих веществ падает по ряду S — Se — Te, и при 600—700 °С могут проходить соответствующие реакции вытеснения. Опытами на спрессованных порошках установлено, что по рядам Ti — Zr — Hf и Te — Se — S уменьшается металлический и возрастает солеобразный характер соединений. Производные титана и $ZrTe_2$ обладают металлической электропроводностью, $ZrSe_2$, ZrS_2, $HfSe_2$ являются полупроводниками, а HfS_2 — изолятором.

22) Довольно характерны для элементов подгруппы титана и производные состава $ЭX_3$, где X — S, Se, Te, которые также могут быть получены непосредственным взаимодействием элементов при нагревании. Из них известны оранжевые ZrS_3, HfS_3 и черные TiS_3, $ZrSe_3$, $ZrTe_3$, $HfSe_3$. Давление пара серы в 100 *мм рт. ст.* достигается над TiS_3 лишь около 540, а над ZrS_3 — около 815 °С.

23) По отношению к воздуху и воде сульфиды, селениды и теллуриды элементов подгруппы титана устойчивы. При нагревании на воздухе они сгорают с образованием двуокисей входящих в них элементов. Хлор уже ниже 300 °С переводит их в соответствующие хлориды $ЭCl_4$ (и SCl_2, $SeCl_4$ или $TeCl_4$). Устойчивость этих веществ к действию концентрированной HCl уменьшается по ряду S — Se — Te. Крепким раствором NaOH или концентрированной H_2SO_4 они при нагревании разлагаются, а концентрированной HNO_3 — окисляются со взрывом.

24) Из смешанных сульфидных производных следует отметить твердые при обычных условиях оксосульфид циркония и сульфохлорид титана. Желтый ZrOS может быть получен накаливанием ZrO_2 в токе H_2S, а черный $TiSCl_2$ — взаимодействием с H_2S паров $TiCl_4$.

25) При высоких температурах элементы подгруппы титана соединяются с углеродом, образуя *карбиды* типа ЭС. Реакции идут с выделением тепла: 46 (Ti), 48 (Zr) и 52 *ккал/моль* (Hf). Карбиды Ti, Zr и Hf представляют собой металлического вида кристаллы со структурой типа NaCl, очень твердые и тугоплавкие (т. пл. соответственно 3250, 3735 и 3890 °С). Сплав состава $HfC \cdot 4TaC$ является самым тугоплавким из всех известных веществ (т. пл. 3990 °С). В противоположность карборунду рассматриваемые карбиды хорошо проводят электрический ток (лишь немного хуже соответствующих свободных металлов), с чем связано использование карбида титана при изготовлении дуговых ламп. Карбид этот часто вводят в состав керметов, используемых для изготовления разнообразных термостойких конструкций (лопаток газовых турбин и др.). Ввиду своей высокой твердости TiC и ZrC иногда применяются в качестве шлифовального материала. При достаточном нагревании карбиды титана и его аналогов реагируют с галоидами, кислородом и азотом.

26) Близко родственны карбидам и похожи на них по свойствам силициды элементов подгруппы титана. Наиболее типичными формами являются ЭSi и $ЭSi_2$.

27) Аналогично взаимодействию с углеродом идет при высоких температурах соединение элементов подгруппы титана с азотом. Получающиеся при этом металлического вида желтые *нитриды* Ti, Zr и Hf имеют состав, отвечающий общей формуле ЭN, и структуру типа NaCl. Они образуются из элементов со значительным выделением тепла (соответственно 80, 87 и 88 *ккал/моль*) и представляют собой очень твердые, тугоплавкие (т. пл. 2930, 2950 и 2980 °С) и при обычных условиях химически инертные вещества, проводящие электрический ток значительно лучше соответствующих свободных металлов. Нагреванием до красного каления $ZrCl_4$ в токе аммиака может быть получен коричневый нитрид состава Zr_3N_4 [промежуточными продуктами при этом являются $ZrCl_4 \cdot 4NH_3$ и $Zr(NH_2)_4$]. Титан в тех же условиях образует TiN (энергия диссоциации газообразной молекулы которого оценивается в 114 *ккал/моль*). Ввиду своей чрезвычайной твердости нитрид титана применяется иногда (вместо алмазной пыли) для шлифовки драгоценных камней и т. д. Взаимодействие его с горячим раствором щелочи протекает по уравнению: $2TiN + 4KOH + 2H_2O = 2K_2TiO_3 + 2NH_3 + H_2$. Известен и двойной нитрид Li_5TiN_3, аналогичный производным кремния и германия.

28) Для аналогичных нитридам фосфидов титана и его аналогов характерны типы $Э_3P$, ЭР, $ЭP_2$. Они представляют собой твердые серые вещества, термически устойчивые и не реагирующие с HCl, H_2SO_4 или HNO_3 (но растворяющиеся в смеси $HF + HNO_3$). Известны также двойные соединения состава Li_5TiP_3 и Li_5TiAs_3.

29) Для титана известны две формы его гидрата двуокиси — α и β, отношения между которыми таковы же, как и в случае олова (§ 6 доп. 36). Получаемый путем гидролиза солей на холоду α-гидрат двуокиси титана имеет аморфный характер и легко растворяется в кислотах. При стоянии (быстрее при нагревании) он подвергается старению и постепенно переходит в β-форму, имеющую микрокристаллическую структуру и растворимую лишь в HF или в горячей концентрированной H_2SO_4. Явления старения характерны также для гидратов двуокисей циркония и гафния. Нагревание α-форм гидроокисей сопровождается наступающим в определенный момент внезапным самораскаливанием массы, обусловленным переходом ее из аморфного в кристаллическое состояние.

30) Переход $Zr(OH)_4$ ($ПР = 1 \cdot 10^{-54}$) и $Hf(OH)_4$ к более бедной водой форме $ЭO(OH)_2$ осуществляется для Zr при 140 °С, а для Hf — при 155 °С. Растворение обеих гидроокисей в крепких растворах сильных щелочей ведет к образованию ионов $[Э(OH)_5]'$ (при концентрации NaOH до 10 н.) или $[Э(OH)_6]''$ (выше 10 н.). Из 15 н. раствора NaOH был выделен гафнат $Na_2[Hf(OH)_6]$.

31) Из титанатов, цирконатов и гафнатов наиболее интересен $BaTiO_3$. Соль эта является сегнетоэлектриком (§ 2 доп. 90). Как видно из рис. X-81, она обладает сверхвысокой диэлектрической проницаемостью в широком интервале температур (с максимумом при 120 °С). Сегнетоэлектрические свойства $BaTiO_3$ обусловлены возможностью смещения ионов Ti^{4+} от их средних положений в кристаллической решетке (ср. рис. XII-36). Такое смещение ведет к возникновению внутренних дипольных мо-

менто, способных ориентироваться по внешнему полю. В меньшей степени сегнетоэлектрические свойства характерны также для некоторых других титанатов и цирконатов (например, $PbZrO_3$ имеет максимальное значение $\varepsilon = 330$ при 284 °С).

Титанат бария используется для получения электрических конденсаторов исключительно большой емкости и генерации мощных ультразвуковых волн. В принципе, с его помощью механическая энергия (например, океанских волн) может быть непосредственно превращаема в электрическую.

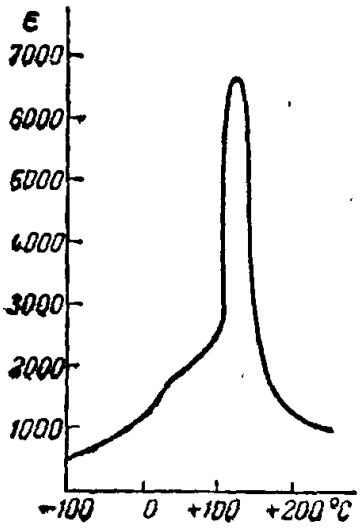


Рис. X-81. Зависимость диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ от температуры (в слабых полях).

32) Кроме приведенных в основном тексте типов, путем сплавления были получены многочисленные титанаты состава $nM_2O \cdot mTiO_2$ (при $m > n$), производные от различных изополикислот титана. Из них следует отметить $K_2Ti_6O_{13}$ (т. пл. 1370 °С), синтезированный в виде бесцветных волокнистых кристалликов (со средним сечением волокон 1 *мк* и длиной до 1 *см* и даже более). Известны также соли гетерополикислот титана и его аналогов, в частности металлические производные кислот $H_8[Ti(Mo_2O_7)_6]$ и $H_8[Zr(Mo_2O_7)_6]$.

33) Для элементов подгруппы титана характерны *перекисные* соединения, легко образующиеся при действии H_2O_2 и щелочей на растворы солей. В свободном состоянии перекисные гидраты представляют собой студенистые осадки желтого цвета для Ti, белого — для Zr и Hf. По составу они отвечают формуле $Э(OH)_3OOH$, т. е. гидратам двуокисей, в которых один гидроксил заменен на группу — OOH. При достаточном избытке щелочи такая замена может быть проведена и далее, причем образующиеся перекисные соли (известные только для Ti и Zr) почти не подвергаются гидролизу. Гидроперекиси Ti и Zr являются, следовательно, типичными надкислотами. Некоторые их соли были получены и в твердом состоянии. Таковы, например, соли типа $K_4Э(O_2)_4 \cdot 6H_2O$, являющиеся производными от не полученных в свободном состоянии пероксогидратов $Э(OOH)_4$.

Интересно, что присоединение к бесцветному Ti^{4+} одной пероксидной группы вызывает появление желтой или оранжевой (при $pH < 2$) окраски, а присоединение второй сопровождается обесцвечиванием. Все перекисные соединения элементов подгруппы титана являются сильными окислителями и ведут себя подобно перекиси водорода.

34) Перекись титана даже в ничтожных концентрациях сообщает водному раствору интенсивно желтую окраску. Ее образованием (в сильнокислой среде) пользуются поэтому как чрезвычайно чувствительной реакцией и на титан и на перекись водорода. Ответственным за окраску является, по-видимому, ион TiO_2^{**}, содержащий пероксидную группу в трехчленном цикле с титаном. Отвечающий ему сульфат был выделен в виде красного кристаллогидрата $TiO_2SO_4 \cdot 3H_2O$. Связь между устойчивым в кислой среде пероксокатионом и устойчивым в щелочной среде пероксоанионом может быть представлена уравнением: $TiO_2^{**} + 3H_2O_2 = TiO_8^{''''} + 6H^*$. Содержащий кристаллизационную перекись водорода $TiO(ClO_4)_2 \cdot H_2O_2$ бесцветен.

35) Сульфат четырехвалентного титана $[Ti(SO_4)_2]$ образуется при взаимодействии $TiCl_4$ с SO_3 в SO_2Cl_2. Он представляет собой бесцветное, чрезвычайно гигроскопичное вещество. Его термическое разложение (в атмосфере сухого аргона) идет с отщеплением SO_3 и образованием $TiOSO_4$ (выше 150) или TiO_2 (выше 430 °С). В водной среде может быть получен только сульфат титанила — $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$.

36) Сульфаты четырехвалентных циркония и гафния известны и в безводном состоянии и в виде кристаллогидратов $Э(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Интересно, что при электролизе их растворов к катоду идет водород, тогда как металл вместе с SO_4^{2-} передвигается к аноду. Это говорит в пользу строения рассматриваемых сульфатов, как комплексных кислот — $H_2[ЭO(SO_4)_2] \cdot 3H_2O$. Строение аналогичного типа имеют, по-видимому, также некоторые другие соли Zr и Hf.

37) В образуемых сульфатами Ti, Zr и Hf комплексах с другими серпокислыми солями максимальное координационное число центрального атома при переходе от Ti к Zr и Hf повышается. Так, комплексы типа $M_2[Э(SO_4)_3]$ известны для всех трех элементов, а типа $M_4[Э(SO_4)_4]$ — только для Zr и Hf. Для них же получены оксалатные комплексы состава $K_4[Э(C_2O_4)_4]\cdot 5H_2O$. Все три элемента образуют комплексы типа $M_2[ЭO(SO_4)_2]$. Интересны перекисные комплексные сульфаты состава $K_2[Э(SO_4)_2O_2]\cdot 3H_2O$, представляющие собой продукты замещения на группу —O—O— одного из SO_4^{2-} в комплексах типа $M_2[Э(SO_4)_3]$.

38) При одновременном наличии избытка KNCS сульфат титанила медленно растворяется в жидком аммиаке. Из образующегося красного раствора был выделен комплексный роданид состава $K_2[TiO(NCS)_4]\cdot 2NH_3$, а действием на него KNH_2 получен бурый амид титанила — $TiO(NH_2)_2$, медленно гидролизующийся во влажном воздухе. Под действием избытка KNH_2 он переходит в оранжево-коричневый $TiO(NHK)_2$, вспыхивающий при соприкосновении с воздухом или водой. Нагревание $TiO(NH_2)_2$ сопровождается отщеплением аммиака и образованием сине-черного нитрида титанила — $(TiO)_3N_2$. Последний не взаимодействует с водой и разбавленными растворами кислот или щелочей, а при нагревании на воздухе переходит в TiO_2. Были также описаны коричнево-красный $TiO(NCS)_2\cdot 2H_2O$, красный $K_2[TiO(NCS)_4]\cdot H_2O$ и темно-красный $K_2[Ti(NCS)_6]\cdot CH_3CN$, теряющий молекулу ацетонитрила при нагревании в вакууме до 95 °C. Для аналогов титана получены фиолетовый (Zr) или розовый (Hf) комплексы типа $[N(C_2H_5)_4]_2[Э(NCS)_6]$. Известен также роданид $K_2[Zr(NCS)_6]$.

39) Нитрат четырехвалентного титана был получен при —80 °C по реакции: $TiCl_4 + 4ClNO_3 = 4Cl_2 + Ti(NO_3)_4$. Он представляет собой бесцветное кристаллическое вещество (т. пл. 58 °C), в высоком вакууме при 40 °C возгоняющееся. Как и в случае олова (§ 6 доп. 59), связь $Ti—NO_3$ осуществляется двумя атомами кислорода [$d(TiO) = 2{,}07$ Å]. На воздухе нитрат титана разлагается с образованием белого оксонитрата $TiO(NO_3)_2$, который при нагревании переходит в TiO_2. Оба соединения очень гигроскопичны и гидролитически разлагаются водой.

40) Безводные $Zr(NO_3)_4$ и $ZrO(NO_3)_2$ по большинству свойств аналогичны соответствующим производным титана. Однако водой нитраты циркония разлагаются значительно менее. Для них известны кристаллогидраты $ZrO(NO_3)_2\cdot 2H_2O$ и $Zr(NO_3)_4\cdot 5H_2O$. Последняя соль легко отщепляет часть азотной кислоты и переходит в нитрат цирконила. Для гафния известны кристаллогидраты $HfO(NO_3)_2$ с 2 и 6 молекулами воды и летучий аддукт $Hf(NO_3)_4\cdot N_2O_5$. Были получены также комплексные нитраты циркония и гафния состава $[N(CH_3)_4]_2[Э(NO_3)_6]$. При нагревании они начинают распадаться с отщеплением окислов азота около 130 и 230 °C.

41) Перхлораты $ЭO(ClO_4)_2$ известны в виде кристаллогидратов (с $6H_2O$ для Ti и $8H_2O$ для Zr). Интересно, что соль титанила, плохо растворимая в воде, бензоле, CCl_4 и диоксане, хорошо растворима в спирте и ацетоне. Хорошо растворима в них и соль цирконила. Для первой константы ее диссоциации в водном растворе по схеме $ZrO(ClO_4)_2 \rightleftarrows ZrOClO_4^+ + ClO_4^-$ было найдено значение $K = 2\cdot 10^{-3}$. При нагревании до 145 °C кристаллогидрат $Zr(ClO_4)_2\cdot 8H_2O$ плавится, затем при 210 °C отщепляет $6H_2O$, при 240 °C еще $2H_2O$ и при 320 °C полностью разлагается до ZrO_2.

42) Из производных других кислородных кислот для Zr и Hf особенно типичны фосфаты $Э(HPO_4)_2$. Они отличаются тем, что практически нерастворимы в кислотах (кроме HF) и поэтому могут быть осаждены в сильнокислой среде. Это дает возможность отделять Zr и Hf от всех других металлов (кроме Pa). Малорастворимы в кислотах и иодаты обоих элементов.

43) Для Zr и Hf довольно характерны производные ионов дицирконила $(Zr_2O_3^{2+})$ и дигафнила $(Hf_2O_3^{2+})$. Примерами могут служить $Zr_2O_2(NO_3)_2\cdot 5H_2O$ и $Hf_2O_3Cl_2\cdot 5H_2O$.

44) Для титана и его аналогов известны алкоголяты, образующиеся по схеме: $ЭCl_4 + 4ROH + 4NH_3 = 4NH_4Cl + Э(OR)_4$. Эти алкоголяты представляют собой жидкие или твердые летучие вещества, растворимые в бензоле, но гидролитически разлагающиеся водой. При растворении в соответствующих спиртах они сно-

собны образовывать комплексные кислоты типа $H_2[Э(OR)_6]$. Интересно, что в твердом состоянии $Ti(OC_2H_5)_4$ тетрамерен, а в бензольном растворе тримерен.

45) Некоторые свойства *галогенидов* титана сопоставлены ниже:

	TiF_4	$TiCl_4$	$TiBr_4$	TiI_4
Теплота образования, *ккал/моль* . .	393	192	163	122
Цвет	бесцв.	бесцв.	желт.	темно-красн.
Температура плавления, °С		−23	+39	150
Температура кипения, °С	283	136	231	377

По физическим константам галогениды титана близки к соответствующим соединениям Si, Ge и Sn. Молекулы их имеют структуру правильного тетраэдра с атомом титана в центре [d(TiCl) = 2,18, d(TiBr) = 2,31 Å, $к$(TiCl) = 3,1; $к$(TiBr) = 2,5]. Энергия связи Ti—Cl оценивается в 102 *ккал/моль*. Как растворитель неорганических соединений $TiCl_4$ характеризуется тем, что лучше всего растворяет вещества с типичной молекулярной структурой. Растворимость в нем солеобразных соединений, как правило, тем выше, чем больше размеры аниона.

46) Описаны два желтых порошкообразных фторохлорида титана — TiF_2Cl_2 и TiF_3Cl. Первый из них выше 125 °С диспропорционирует на TiF_4 и $TiCl_4$. Данные инфракрасной спектроскопии этого соединения говорят за то, что связи TiF в нем ослаблены, а связи TiCl усилены по сравнению с соответствующими симметричными тетрагалогенидами. Второй фторохлорид на воздухе легко гидролизуется до желтого $TiOF_2$. Последний при прокаливании разлагается на TiF_4 и TiO_2. Аналогичный оксохлорид — $TiOCl_2$ — был получен двумя различными путями: по реакциям $TiCl_4 + Cl_2O = 2Cl_2 + TiOCl_2$ и $3TiCl_4 + As_2O_3 = 2AsCl_3 + 3TiOCl_2$. Он представляет собой желтое, очень гигроскопичное кристаллическое вещество, разлагающееся на $TiCl_4$ и TiO_2 при 180 °С (желтый $TiOBr_2$ претерпевает аналогичную диспропорционирование при 146 °С, а коричневый $TiOI_2$ разлагается уже выше 105 °С). Известны продукты присоединения к $TiOCl_2$ других веществ, в том числе комплексные оксохлориды типа $M_2[TiOCl_4]\cdot H_2O$ (где M — Cs, Rb).

47) При постепенном добавлении $TiCl_4$ к жидкому аммиаку образуется желтый осадок аммиаката $TiCl_4\cdot 6NH_3$. По-видимому, в действительности этот аммиакат представляет собой смесь состава $Ti(NH_2)_3Cl + 3NH_4Cl$, так как при промывании его жидким аммиаком NH_4Cl удаляется и остается красный $Ti(NH_2)_3Cl$. Нагревание последнего в вакууме сопровождается отщеплением NH_3 с образованием в остатке зеленовато-голубого нитрохлорида NTiCl. Продуктами термического разложения аммиакатов $TiBr_4$ и TiI_4 являются соответственно NTiBr и NTiH. Последний выше 400 °С переходит в TiN. Взаимодействие $Ti(NO_3)_4$ с KNH_2 в жидком аммиаке ведет к образованию коричневого $Ti(NH_2)_4$, который легко переходит во взрывчатый $Ti(NH)_2$.

48) Некоторые свойства галогенидов циркония и гафния сопоставлены ниже. Для них характерен переход при нагревании непосредственно из твердого в парообразное состояние, поэтому их температуры возгонки (под давлением 760 *мм рт. ст.*) лежат ниже температур плавления (определяемых лишь под давлением).

	ZrF_4	$ZrCl_4$	$ZrBr_4$	ZrI_4	HfF_4	$HfCl_4$	$HfBr_4$
Теплота образования, *ккал/моль*	457	235	182	116	461	237	
Температура возгонки, °С	903	332	357	431		313	322
Температура плавления, °С	912	437	450	499	1025	432	420

Плотности паров отвечают простым молекулярным весам. Молекулы $ЭГ_4$ имеют структуру тетраэдров с атомом Э в центре [d(ZrF) = 1,94, d(ZrCl) = 2,32, d(HfCl) = = 2,33 Å]. Единственным окрашенным соединением из перечисленных выше является красно-коричневый ZrI_4. Молекулы HfI_4 (т. возг. 392 °С) в парах димеризованы. По фторидам циркония и гафния имеется монография *.

49) Взаимодействие $ZrCl_4$ с жидким аммиаком (в отличие от $TiCl_4$) сопровождается замещением на аминогруппу только одного атома хлора. Продукт отвечает составу $ZrCl_3NH_2\cdot xNH_3$. При нагревании в вакууме до 100 °С остается $ZrCl_3NH_2\cdot NH_3$.

* Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. М., «Наука», 1971. 112 с.

50) Как и для титана, для циркония известны нитрогалиды NZrГ. Так, в результате взаимодействия ZrI_4 с NH_3 при 500 °С образуется желтый NZrI, имеющий слоистую структуру, образованную цепочками —Zr—N—Zr—N—[d(ZrN) = 2,16 Å] и —Zr—I—Zr—I—[d(ZrI) = 2,95 Å]. Взаимодействием $ZrBr_4$ с KNH_2 были получены $Zr(NH)_2$, $Zr(NH)NK$ и $Zr(NK)_2 \cdot 2NH_3$.

51) Гидролиз галидов $ЭГ_4$ протекает в основном по схемам: $ZrГ_4 + H_2O \rightleftarrows \rightleftarrows ZrOГ_2 + 2HГ$ и $TiГ_4 + 2H_2O \rightleftarrows TiO_2 + 4HГ$. Образующийся в результате гидролиза гидрат двуокиси титана начинает осаждаться уже при pH = 1,5. Исключением являются фториды, образующие с водой комплексные кислоты типа $H_2[ЭOF_4]$ и поэтому почти не подвергающиеся гидролизу даже при нагревании растворов, из которых могут быть выделены кристаллогидраты $TiF_4 \cdot 2H_2O$ и $ZrF_4 \cdot 3H_2O$. В последнем из них установлено наличие димерных молекул с фторными мостиками по типу $F_3ZrFFZrF_3$.

52) Оксохлориды циркония и гафния выделяются из раствора в виде кристаллогидратов $ЭOCl_2 \cdot 2H_2O$. Около 150 °С хлорид цирконила обезвоживается, а выше 250 °С разлагается по схеме $2ZrOCl_2 = ZrCl_4 + ZrO_2$. Прямым синтезом безводный хлорид цирконила был получен при —15 °С в CCl_4 по схеме: $ZrCl_4 + Cl_2O = 2Cl_2 + ZrOCl_2$. Он представляет собой белое кристаллическое вещество, нерастворимое в неполярных растворителях и сильно гидролизуемое водой. Его кристаллическая решетка слагается, по-видимому, из полимеризованных путем образования связей —Zr—O—Zr—O— анионов $[ZrOCl_4]^{2-}$ и катионов $[ZrO]^{2+}$.

53) Весьма характерным свойством большинства галогенидов $ЭГ_4$ является сильно выраженная у них склонность к реакциям присоединения. Общим для всех трех элементов подгруппы титана примером могут служить желтые (Ti) или бесцветные (Zr, Hf) двойные соединения состава $ЭCl_4 \cdot POCl_3$ и $ЭCl_4 \cdot 2POCl_3$, плавящиеся соответственно при 104 и 105 °С (Ti), 205 и 185 °С (Zr) или 222 и 198 °С (Hf). Были получены также продукты присоединения состава $TiCl_4 \cdot SCl_4$, $TiCl_4 \cdot 2HCN$, $ZrCl_4 \cdot 2NOCl$ и др. Подобно $SnCl_4$ (и в отличие от $GeCl_4$), четыреххлористый титан образует комплексы с эфирами, примером которых может служить желтый $TiCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Интересно, что комплексы его с S-донорами, например $TiCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2S$, по-видимому, прочнее, чем с соответствующими O-донорами (отличие от кремния и, вероятно, сходство с оловом). В ацетонитрильном растворе $TiCl_4$ сильно сольватирован и частично диссоциирован по схеме: $2TiCl_4(CH_3CN)_2 \rightleftarrows [TiCl_3(CH_3CN)_3]^+ + [TiCl_5(CH_3CN)]^-$.

54) В то время как почти все комплексные соли Zr и Hf бесцветны, окраска производных титана сильно зависит от природы входящего в них галоида:

Комплексная кислота . .	$H_2[TiF_6]$	$H_2[TiCl_6]$	$H_2[TiBr_6]$	$H_2[TiI_6]$
Цвет солей	бесцветный	желтый	красный	темно-красный

Устойчивость солей комплексных кислот типа $H_2ЭГ_6$, в общем, возрастает по ряду Ti—Zr—Hf и уменьшается по ряду галоидов F—Cl—Br—I. Ядерные расстояния Э—Г в ионах TiF_6^{2-}, $TiCl_6^{2-}$ и $ZrCl_6^{2-}$ равны соответственно 1,92; 2,35 и 2,45 Å. Для константы нестойкости иона ZrF_6'' дается значение $1 \cdot 10^{-36}$. Отвечающая ему свободная кислота была выделена в виде кристаллогидрата $H_2ZrF_6 \cdot H_2O$. Интересно, что растворимость $(NH_4)_2ZrF_6$ в разбавленной плавиковой кислоте по мере роста концентрации HF уменьшается, а K_2ZrF_6 — возрастает.

55) Кроме основного типа $M_2[ZrF_6]$, для ZrF_4 были получены и другие комплексные фториды. Примером может служить $(NH_4)_3ZrF_7$. Анион этой соли по строению аналогичен иону $[NbF_7]^{2-}$ (рис. IX-67) с расстоянием d(ZrF) = 2,10 Å. Нагревание ее ведет к последовательному распаду по схеме: $(NH_4)_3ZrF_7$ (297 °С) → $(NH_4)_2ZrF_6$ (357 °С) → NH_4ZrF_5 (410 °С) → ZrF_4. Аналогичная по составу соль калия — K_3ZrF_7 — плавится при 922 °С без разложения. В расплавах системы LiF—ZrF_4 образуются три соединения: Li_2ZrF_6 (т. пл. 570 °С), Li_3ZrF_7 (т. пл. 640 °С) и Li_4ZrF_6 (т. пл. 464 °С с разл.). Для комплексного фторида титана K_3HTiF_8 было установлено строение, аналогичное соответствующим солям Sn и Pb (§ 6 доп. 57).

56) Кристаллические «цены» (§ 2 доп. 34) общего типа $(C_5H_5)_2ЭГ_2$ (где Г — Cl, Br) известны и для титана (красные), и для циркония (бесцветные). Для хлорида

титана даются $d(TiC) = 2{,}38$, $d(TiCl) = 2{,}24$ Å и $\mu = 6{,}3$ (в бензоле). Аналогичное производное циркония имеет в тех же условиях $\mu = 5{,}9$. Бромиды плавятся соответственно при 314 (Ti) и 260 °C (Zr). Получен и $Ti(C_5H_5)_4$.

57) Как уже отмечалось в основном тексте, производные *трехвалентных* элементов более или менее характерны лишь для титана. Темно-фиолетовый окисел Ti_2O_3 (т. пл. 1820 °C) может быть получен накаливанием TiO_2 до 1200 °C в токе водорода. В качестве промежуточного продукта при 700—1000 °C образуется синий Ti_3O_5. Теплоты образования из элементов Ti_3O_5 и Ti_2O_3 равны соответственно 587 и 363 *ккал/моль*. При сильном накаливании Ti_2O_3 подвергается диспропорционированию на TiO_2 и TiO.

В воде Ti_2O_3 практически нерастворим. Гидрат этого окисла образуется в виде темно-коричневого осадка при действии щелочей на растворы солей трехвалентного титана. Он начинает осаждаться из кислых растворов при pH = 4, имеет только основные свойства и в избытке щелочи не растворяется. Однако производящиеся от $HTiO_2$ титаниты металлов (Li, Na, Mg, Mn) были получены сухим путем. Известна также синие-черная «титановая бронза» (ср. VIII § 5 доп. 44) состава $Na_{0,2}TiO_2$.

58) Наиболее характерна для $Ti(OH)_3$ его чрезвычайно легкая окисляемость кислородом воздуха. Если в растворе нет других способных окисляться веществ, одновременно с окислением $Ti(OH)_3$ идет образование перекиси водорода. В присутствии $Ca(OH)_2$ (связывающего H_2O_2) реакция протекает по уравнению: $2Ti(OH)_3 + O_2 + 2H_2O = 2Ti(OH)_4 + H_2O_2$. Азотнокислые соли $Ti(OH)_3$ восстанавливает до аммиака.

59) Фиолетовый порошок $TiCl_3$ может быть получен пропусканием смеси паров $TiCl_4$ с избытком водорода сквозь нагретую до 650 °C трубку. Нагревание вызывает его возгонку (с частичным образованием димерных молекул Ti_2Cl_6) и затем диспропорционирование по схеме: $2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$. Для энергии связи Ti—Cl в $TiCl_3$ дается значение 109 *ккал/моль*. Интересно, что $TiCl_4$ уже при обычных условиях постепенно восстанавливается металлической медью, образуя черное соединение состава $CuTiCl_4$ (т. е. $CuCl \cdot TiCl_3$). Подобным же образом протекает его взаимодействие с триметиламином: первоначально образующийся $TiCl_4 \cdot N(CH_3)_3$ при избытке триметиламина переходит в $TiCl_3 \cdot 2N(CH_3)_3$.

Треххлористый титан образуется также при действии на $TiCl_4$ водорода в момент выделения (Zn + кислота). При этом бесцветный раствор окрашивается в характерный для ионов $Ti^{\cdots}$ фиолетовый цвет, и из него может быть выделен кристаллогидрат состава $TiCl_3 \cdot 6H_2O$. Известен и малоустойчивый зеленый кристаллогидрат того же состава, выделяющийся из насыщенного HCl раствора $TiCl_3$. Структурам обеих форм, равно как и аналогичных кристаллогидратов $CrCl_3$ (VIII § 5 доп. 59), отвечают, по-видимому, формулы $[Э(OH_2)_6]Cl_3$ и $[Э(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. При стоянии в открытом сосуде раствор $TiCl_3$ постепенно обесцвечивается ввиду окисления $Ti^{\cdots}$ до $Ti^{\cdot\cdot}$ кислородом воздуха (по схеме: $4TiCl_3 + O_2 + 2H_2O = 4TiOCl_2 + 4HCl$). Ион $Ti^{\cdots}$ является одним из очень немногих восстановителей, довольно быстро восстанавливающих (в кислой среде) перхлораты до хлоридов. В присутствии платины $Ti^{\cdots}$ окисляется водой (с выделением водорода).

60) Теплоты образования галогенидов трехвалентного титана из элементов равны: 335 (TiF_3), 171 ($TiCl_3$), 131 ($TiBr_3$), 80 *ккал/моль* (TiI_3). Наиболее устойчив из них TiF_3, синие кристаллы которого нерастворимы в воде, а при нагревании разлагаются лишь выше 950 °C (на TiF_4 и Ti). Черные $TiBr_3$ и TiI_3 по свойствам похожи на $TiCl_3$. Для всех галогенидов трехвалентного титана известны комплексные соли, примерами которых могут служить $K_3[TiF_6]$ (т. возг. 840 °C в вакууме), $K_3[TiCl_6]$ (т. пл. 783) и $K_3[TiBr_6]$ (т. пл. 662 °C). Известны также производные типов $MTiГ_4$ и $M_2TiГ_5$. При получении из растворов соли последнего типа выделяются с одной молекулой внутрисферной воды, т. е. в виде $M_2[TiГ_5(OH)_2]$. Легкость отщепления этой молекулы при нагревании зависит от природы катиона. Так, в случае хлоридных производных цезия, рубидия и калия она удаляется соответственно при 270, 212 и 112 °C. Из оксигалидов описан красно-коричневый TiOBr.

61) С жидким аммиаком $TiCl_3$ дает белый кристаллический аммиакат $TiCl_3 \cdot 6NH_3$, легко переходящий в $TiCl_3 \cdot 2NH_3$. Были описаны также амидные и

имидные производные трехвалентного титана состава $Ti(NH_2)_3$ и $K[Ti(NH)_2]$. Известны и продукты присоединения к титантрихлориду некоторых органических веществ, имеющие общую формулу $TiCl_3 \cdot 3X$, где X — пиридин, ацетонитрил, тетрагидрофуран и др. Примером подобных производных несколько иного типа может служить $[TiCl_2((Dipy)_2]Cl$. Из «ценов» получены фиолетовый $C_2H_5TiCl_2$, очень чувствительный даже к следам кислорода, и димерный $[(C_5H_5)_2TiCl]_2$.

62) Взаимодействием $TiCl_3$ с металлическим магнием и N_2 в тетрагидрофуране был получен черный кристаллический комплекс состава $[TiNMg_2Cl_2 \cdot ТГФ]$, при гидролитическом разложении которого выделяется NH_3. Общим результатом является фиксация молекулярного азота при обычных условиях, т. е. принципиальная аналогия с бактериальными процессами (IX § 4). Известны и другие химические системы, работающие подобным образом.

63) Хотя роданид трехвалентного титана неизвестен, комплексные соли типа $M_3[Ti(NCS)_6] \cdot 6H_2O$ (где M—K или NH_4) получены. В освобожденной от растворенного кислорода водной среде был синтезирован $K_3[Ti(CN)_6]$. С избытком цианистого калия он образует синий осадок состава $K_4[Ti(CN)_7]$.

64) Безводный $Ti_2(SO_4)_3$ имеет зеленый цвет. В воде он не растворяется, а раствор его в разбавленной H_2SO_4 имеет обычную для солей $Ti^{...}$ фиолетовую окраску. От сульфата трехвалентного титана производятся комплексные соли, главным образом типов $M[Ti(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ (где M — Cs или Rb) и $M^I[Ti_3(SO_4)_5]$ (с переменным в зависимости от природы катиона содержанием кристаллизационной воды). Трехвалентен титан и в аналогичных окислу черных производных S, Se, Te (термическая устойчивость их уменьшается по данному ряду). Получены и фосфаты трехвалентного титана.

65) Теплоты образования галогенидов трехвалентного циркония из элементов равны: 350 (ZrF_3), 208 ($ZrCl_3$), 174 ($ZrBr_3$), 128 *ккал/моль* (ZrI_3). В зависимости от состава и способа получения (частичным восстановлением галогенидов $ЭГ_4$) они описываются как коричневые, синие или зеленые твердые вещества, нерастворимые в воде, но постепенно разлагающиеся ею. Легкость восстановления возрастает по ряду F—Cl—Br—I. Подобным же образом, но несколько труднее, восстанавливаются до $HfГ_3$ галогениды $HfГ_4$. Так, нагревание смеси $ZrCl_4 + HfCl_4$ с порошком металлического циркония ведет к образованию $ZrCl_3$, тогда как $HfCl_4$ не изменяется. Все тригалиды являются чрезвычайно сильными восстановителями. Например, четырехвалентный титан может быть восстановлен ими до двухвалентного, а $ZrBr_3$ в жидком аммиаке выделяет из KNH_2 металлический калий. При нагревании тригалиды склонны к диспропорционированию по схеме: $2ЭГ_3 = ЭГ_4 + ЭГ_2$. Легче всего она осуществляется, по-видимому, у иодидов. Для трехвалентных циркония и гафния известны также сульфиды, селениды и теллуриды типа $Э_2X_3$, представляющие собой твердые вещества черного цвета (кроме желто-коричневого Hf_2S_3). Вода не действует на них даже при кипячении.

66) Соединения *двухвалентных* элементов подгруппы титана еще плохо изучены. Теплота образования TiO (т. пл. 1750 °C) составляет 124 *ккал/моль*. Он может быть получен в виде золотисто-желтой компактной массы нагреванием в вакууме до 1700 °C спрессованной смеси $TiO_2 + Ti$. Интересным способом его образования является термическое разложение (в высоком вакууме при 1000 °C) нитрида титанила. Кристаллизуется TiO по типу NaCl, а в разбавленной серной кислоте растворяется с выделением водорода. Похожий по виду на металл, темно-коричневый TiS получен накаливанием TiS_2 в токе водорода (первоначально при этом образуются сульфиды промежуточного состава, в частности Ti_2S_3). Известны также TiSe, TiTe и силицид состава Ti_2Si.

67) Для теплот образования из элементов черных галогенидов $ЭГ_2$ даются следующие значения (*ккал/моль*):

TiF_2	$TiCl_2$	$TiBr_2$	TiI_2	ZrF_2	$ZrCl_2$	$ZrBr_2$	ZrI_2
198	123	97	64	230	124	100	68

Все они (равно как и черный самовоспламеняющийся на воздухе $HfBr_2$) образуются при нагревании соответствующих галогенидов $ЭГ_3$ без доступа воздуха за счет их разложения по схеме: $2ЭГ_3 = ЭГ_4 + ЭГ_2$. При несколько более высоких температурах

галогениды $ЭГ_2$ сами подвергаются дисмутации по схеме: $2ЭГ_2 = ЭГ_4 + Э$ (например, дисмутация ZrI_3 идет при 310, а ZrI_2 — при 430 °С).

68) Двухлористый титан может быть получен также восстановлением $TiCl_4$ водородом при 700 °С. Энергия связи Ti—Cl для него оценивается в 120 *ккал/моль*. При сплавлении $TiCl_2$ с хлоридами цезия и рубидия образуются комплексные соли — $CsTiCl_3$ (т. пл. 932 °С), $RbTiCl_3$ (т. пл. 852), а также менее устойчивые Cs_2TiCl_4 (т. пл. 747 с разл.) и Rb_2TiCl_4 (т. пл. 732 °С с разл.).

Титан-дихлорид хорошо растворим в воде (и спирте), а с жидким аммиаком дает серый аммиакат $TiCl_2 \cdot 4NH_3$. Раствор $TiCl_2$ может быть получен восстановлением $TiCl_4$ при помощи амальгамы натрия. В результате окисления кислородом воздуха бесцветный раствор $TiCl_2$ быстро буреет, затем становится фиолетовым ($Ti^{...}$) и, наконец, вновь обесцвечивается ($Ti^{...}$). Получаемый действием щелочи на раствор $TiCl_2$ черный осадок $Ti(OH)_2$ исключительно легко окисляется.

69) Для двухвалентного титана описано циклопентадиенильное производное — $(C_5H_5)_2Ti$. Оно образуется при взаимодействии $TiCl_2$ с C_5H_5Na в тетрагидрофуране и представляет собой темно-зеленые кристаллы, при хранении на воздухе разлагающиеся. Его частичным окислением могут быть получены соли катиона $(C_5H_5)_2Ti^+$, например коричневый $(C_5H_5)_2TiCl$ (т. пл. 283 °С).

70) Степени окисления два для титана отвечает и его смешанное циклопентадиенильно-карбонильное производное $(C_5H_5)_2Ti(CO)_2$. Оно было получено взаимодействием $(C_5H_5)_2TiCl_2$ с C_5H_5Na в бензоле под высоким давлением CO и представляет собой темно-красные кристаллы (т. пл. 90 °С с разл.), самовоспламеняющиеся при контакте с воздухом. Получить аналогичное соединение циркония не удалось.

71) На возможность существования собственно карбонильных производных титана и его аналогов имеется указание лишь в патентной литературе. Запатентован метод извлечения Ti, Zr, Hf, Ce и Th (а также разделения Zr и Hf) путем образования карбонилов этих металлов типа $Э(CO)_7$ и их последующего термического разложения. Сообщается, что синтез — из порошков металлов (с небольшой примесью углерода) и CO — хорошо идет при давлении 4—8 *атм* и температуре около 400 °С. При условиях синтеза карбонилы находятся в жидком состоянии. Температуры их кипения и диссоциации повышаются с увеличением молекулярного веса. Более конкретно свойства карбонилов $Э(CO)_7$ не описаны. Возможно, что в действительности они и не были получены, а патентная заявка основана на предположительной схеме. Было бы весьма желательно подвергнуть эту схему экспериментальной проверке.

72) Интересным производным формально *одновалентного* циркония является графитоподобное вещество состава ZrCl («цирхлор»), которое может быть получено электролизом расплавленных хлоридов с циркониевым анодом. Оно имеет небольшую плотность (4,0 *г/см*^{3}), довольно хорошо проводит электрический ток, при 400—600 °С проявляет термопластические свойства и до 1000 °С является лучшим смазывающим материалом, чем графит.

73) *Нулевую* степень окисления Ti и Zr имеют в их комплексных дипиридильных производных $[ЭDipy_3]$, которые были получены восстановлением хлоридов $ЭCl_4$ металлическим литием в тетрагидрофуране при наличии избытка дипиридила. Оба вещества представляют собой фиолетовые кристаллы, неустойчивые на воздухе и нерастворимые в воде (но растворяющиеся в бензоле). Их восстановление ведет к образованию анионов $[ЭDipy_3]^-$, отвечающих степени окисления —1 для Ti и Zr. Черный $Li[TiDipy_3]$ был выделен в твердом состоянии. Он устойчив в атмосфере азота, но окисляется на воздухе (и при взаимодействии с водой). Дальнейшим восстановлением этого соединения металлическим литием был получен зеленый $Li_2[Ti(Dipy)_3] \cdot 5{,}7ТГФ$ (теряющий кристаллизационный ТГФ при 230 °С) со степенью окисления титана —2.

Борис Владимирович Некрасов

ОСНОВЫ ОБЩЕЙ ХИМИИ. ТОМ I