

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ЦЕНТР СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО,
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

С. МАШАРИПОВ, И. ТИРКАШЕВ

ХИМИЯ

*Учебник для академических лицеев и
профессиональных колледжей*

ИЗДАТЕЛЬСКО-ПОЛИГРАФИЧЕСКИЙ ТВОРЧЕСКИЙ ДОМ
«O'QITUVCHI»
ТАШКЕНТ — 2006

К. СОБИРОВ — заведующий кафедрой «Общая химия» Ургенчского государственного университета, доцент;
Е. КАРШИЕВ — учитель академического лицея при Джизакском политехническом институте, кандидат химических наук, доцент.

Тематика данного учебника подобрана согласно учебной программе для академических лицеев и профессиональных колледжей, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан. Учебник состоит из двух частей и включает в себя неорганическую и органическую химию. В учебнике в полной мере раскрыта суть и значение каждой темы.

Учебник предназначен для учеников, учителей академических лицеев и школ, а также для всех интересующихся этой наукой.

„4306021500-179
 М — г — бл. **закаД - 2006**
 353 (04) -2006
 ISBN 978-9943-02-006-1 &.,<

® и п т д "O'qituvchi",
 перевод с узб., 2006 г.

Химия относится к числу естественных наук. Она изучает состав, строение, свойства веществ, а также изменения свойств и явления, которые происходят при изменении свойств различных веществ.

Одной из задач химии является изучение веществ и их свойств с целью целесообразного применения их в народном хозяйстве. Например, алюминию можно дать следующее определение. Алюминий — серебристый белый металл. Плавится при температуре 660° С, очень пластичный, по своей электропроводности занимает место после золота, серебра и меди.

Следующей задачей химии является получение веществ, имеющих большое значение в народном хозяйстве, например, разные виды пластмасс, минеральных удобрений (суперфосфат, аммиачная селитра и др.), лекарства (аспирин, стрептоцид и др.) и так далее. Эти вещества получают путем различных химических превращений. Таким образом, химия — наука о веществах, их свойствах, и о явлениях, происходящих при изменении свойств различных веществ.

Большое значение имеет химия в научно-техническом развитии, кроме того, химия вносит большой вклад практически во все отрасли народного хозяйства. Широко используются достижения химии в добыче полезных ископаемых, металлов, в создании и производстве столь необходимых народному хозяйству металлических сплавов. Производительность сельского хозяйства во многом связана с химической промышленностью. Минеральные удобрения, средства защиты растений от вредителей — продукция химической промышленности. В производстве строительных материалов, синтетических тканей, пластмасс, красок, моющих средств, лекарств также большую роль играет химия. Химия переплетается с такими естественными науками, как физика, геология и биология. На стыке химии и геологии появилась наука геохимия. На стыке химии и биологии образовались науки, изучающие процессы, протекающие в живых организмах, такие, как биохимия, бионеорганическая и биоорганическая химия. Учебник написан на основе программы, утвержденной Министерством высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан.

Авторы выражают свою благодарность доктору химических наук, профессору, академику М. А. Аскарову и доктору технических наук, профессору С. С. Касымовой за тесное сотрудничество при создании данного учебника.



1.1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ В ХИМИИ.
ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ

Основные правила атомно-молекулярного учения в середине XVII века были разработаны М. В. Ломоносовым, а в середине XIX века после введения английским химиком Д. Дальтоном понятия об атомных массах атомно-молекулярное учение было введено в науку.

Физические явления, происходящие с веществами, объясняет молекулярная теория, которая помогает разъяснить учение об атомах. Обе теории — молекулярная теория и учение об атомах — образуют атомно-молекулярное учение.

Сущность атомно-молекулярного учения можно сформулировать с помощью нескольких правил:

1. Молекулы находятся в непрерывном движении. Скорость движения молекул зависит от температуры. При повышении температуры повышается скорость движения молекул.

2. Молекулы состоят из атомов, которые тоже находятся в непрерывном движении.

3. Атомы одного вида отличаются от атомов другого вида по массе и свойствам.

4. Между молекулами действуют силы взаимного притяжения и взаимного отталкивания. Эти силы проявляются в твердых веществах в большей мере, а в газах — в меньшей.

5. Между молекулами существует промежуточное расстояние, величина которого зависит от агрегатного состояния и температуры, вещества. Достаточно большое расстояние между молекулами газа способствует их легкой сжимаемости. Жидкость сжать трудно, так как расстояние между молекулами жидкости довольно маленькое. Расстояние же между молекулами твердого вещества еще меньше, и поэтому они практически не сжимаются.

6. Существуют вещества молекулярного и немолекулярного строения.

7. У веществ, имеющих молекулярное строение, в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки располагаются молекулы. Связь между молекулами, располагающимися в узлах кристаллической решетки, бывает слабой и

при нагревании вещества прерывается. Поэтому обычно температура разжижения веществ, имеющих молекулярное строение, бывает низкой.

8. При физических явлениях молекулы сохраняются, а при химических — распадаются. При химических явлениях одни вещества переходят в другие, которые отличаются по своему составу и свойствам от первоначальных, и при этом происходит изменение состава их атомных ядер. Окисление на воздухе, горение, выделение металлов из руд, ржавость железа — все это химические явления. По-другому эти явления можно назвать химическими превращениями, химическими реакциями или химическим взаимодействием. Необходимо различать химические и физические явления.

При физических явлениях изменяется вид или физическое состояние веществ, или за счет изменения состава атомных ядер образуются новые вещества. Например, при взаимодействии газообразного аммиака с жидким азотом аммиак сначала переходит в жидкое состояние, а затем в твердое. Это не химическое явление, а физическое, потому что состав веществ (и аммиака, и азота) при этом не меняется. Некоторые явления, при которых образуются новые вещества, относятся к физическим, например, ядерные реакции, при которых из атомов одних элементов получаются атомы других элементов.

9. У веществ, имеющих немолекулярное строение, в узлах их кристаллической решетки располагаются атомы и другие частицы. Между этими частицами действует сильная химическая связь, и чтобы разорвать ее, требуется большая энергия. По этой причине температура плавления веществ, имеющих немолекулярное строение, бывает довольно высокой.

Физические и химические явления объясняются атомно-молекулярным учением. Например, из курса физики известно, что явление диффузии объясняется способностью молекул (атомов, частиц) одного вещества проникать в пространство между молекулами (атомами, частицами) другого вещества. Причина этого явления заключается в том, что молекулы (атомы, частицы) находятся в непрерывном движении и между ними существует расстояние.

Сущностью химических реакций является разрыв химических связей между атомами одного вещества и в результате перегруппировки этих атомов образование другого вещества.

Атомы и молекулы. Еще 2500 лет назад древнегреческий философ Демократ высказал предположение, что все предметы состоят из очень мелких, невидимых, неделимых и находящихся в вечном движении частиц — атомов. Атом в переводе

де с греческого означает «неделимый». К середине XVII века учение об атомах и молекулах в основном было разработано русским ученым М. В. Ломоносовым. Он высказал предположение, что все природные тела состоят из корпускул (молекул), а корпускулы в свою очередь состоят из элементов (атомов). Ученый объяснял разнообразие веществ различным расположением и соединением атомов в молекулах. Учение об атомах и молекулах было частично представлено лишь в 1860 году на Всемирном съезде химиков в Карлсруэ. Существование атомов подтвердили многие химические реакции.

Молекулы — наименьшие частицы веществ, их строение и химические свойства являются аналогичными свойствам веществ, которые они составляют. Молекулы расщепляются при химических реакциях, т. е. они являются химически неделимыми веществами.

Атомы — химически неделимые, самые мелкие частицы вещества.

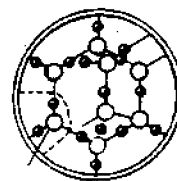
В этом определении необходимо разъяснить сущность выражения «химически неделимые», так как известно, что атомы также расщепляются и при этом выделяется энергия. В таких явлениях происходит переход одного вида атома в другой.

Твердые и газообразные вещества, состоящие из молекул, называются веществами, имеющими молекулярное строение. Типичный представитель таких веществ — вода. Кристаллическое строение воды показано на рисунке 1.1.

Отдельные частицы (молекулы, атомы) вещества в кристаллическом состоянии располагаются в определенной последовательности таким образом, что структура вещества напоминает решетку. Именно поэтому стали употреблять термин «кристаллическая решетка вещества». Как показано на рис. 1.1, вода в твердом состоянии имеет кристаллическую структуру. В узлах кристаллической решетки воды расположены молекулы воды. Значит, вода имеет молекулярное кристаллическое строение.

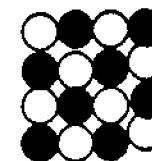
Известны многие вещества, в узлах кристаллической решетки которых расположены не молекулы, а атомы. Например, сульфид железа. В этом случае в узлах кристаллической решетки сульфида железа расположены атомы железа и серы (рис. 1.2). Значит, сульфид железа относится к ряду веществ, имеющих немoleкулярную структуру.

Чтобы расплавить кристаллическое вещество, необходимо разрушить его кристаллическую решетку. Оказалось, что в кристаллической решетке связь между молекулами намного слабее, чем связь между атомами.



молекула воды

Рис. 1.1. Кристалл льда: кристаллическое строение воды



○ атомы серы
● атомы железа

Рис. 1.2. Один слой кристалла сульфида железа

Поэтому обычно температура плавления у веществ, имеющих молекулярную структуру, более низкая, а у веществ, имеющих немoleкулярную структуру, температура плавления более высокая.

О молекулярном или немoleкулярном строении определенного вещества можно судить по его физическим свойствам. Вещества, имеющие молекулярную структуру, в обычных условиях — газы (кислород, водород, азот и др.), жидкости (вода, спирт, эфир и др.) или легкоплавкие твердые вещества (сера — температура плавления 113 °С, фосфор — температура плавления 44 °С и др.).

Химические элементы. Благодаря древним мыслителям и ученым в химию попало не только слово «атом», но и другое слово — «элемент». Оно означает «составная часть».

Химический элемент — это определенный тип атомов. Атомы кислорода представляют собой один тип атомов, один химический элемент — кислород. Атомы ртути представляют собой другой тип атомов, другой химический элемент — ртуть, и т. д. В настоящее время нам известно 109 типов атомов, или 109 химических элементов. Все космическое пространство состоит из этих химических элементов.

Необходимо различать понятия «химический элемент» и «простое вещество». Если мы будем нагревать кусок сахара, то в конце реакции получим твердый остаток — уголь. Отсюда можно сделать вывод, что в состав сахара входят атомы углерода. Но нельзя сказать, что в сахаре (растворяющемся в воде бесцветном веществе) содержится уголь (не растворяющееся в воде черное вещество). Для того чтобы атомы углерода образовали уголь, необходимо разорвать связи атомов углерода с атомами других элементов. Уголь образуется при образовании связей только между атомами углерода. Если расплавить сахар, произойдет именно такое явление. То же самое происходит с оставленной на огне посудой с пищей.

Уголь и углерод — это не одно и то же. Углерод — тип определенных атомов, или химический элемент. Он может

входить в состав каких-либо соединений и может быть выделен в свободное состояние. А уголь — простое вещество, в котором атомы углерода связаны между собой. В рассмотренном примере химический элемент называется углеродом, а подходящее ему простое вещество называется углем. В других случаях химические элементы и относящиеся к ним простые вещества называются одинаково. Поэтому слова «кислород», «железо» могут означать и химические элементы, и относящиеся к ним простые вещества. Следовательно, нужно научиться в любом случае различать эти понятия. Когда мы говорим, что «дышим кислородом», или «кислород — газ», то нужно понимать, что речь идет о простом веществе (другими словами — о молекулах кислорода). Когда говорят «оксид ртути (II) содержит кислород», то нужно понимать, что речь идет о кислороде как химическом элементе (другими словами — об атомах кислорода).

В выражениях «железо притягивается к магниту» или «из железа изготавливают гвозди» речь идет о железе — простом веществе. Когда говорят «в состав ржавчины входит железо», то здесь речь идет о железе — химическом элементе.

Обозначение химических элементов. В химии существует особый химический язык символов, помогающий описать состав веществ или химические реакции, происходящие между ними. Давайте познакомимся с обозначением химических элементов.

Каждый химический элемент имеет свое специальное обозначение (знак). Химическое обозначение элемента составляется из первой буквы латинского названия элемента или первой и одной из следующих букв латинского названия химического элемента.

Например, водород имеет химическое обозначение H, от латинского названия *Hydrogenium*, ртуть обозначается Hg, от своего латинского названия *Hidrargirum*, кислород обозначается буквой O, от латинского *Oxygenium*, и т. д.

Итак, H означает водород как элемент и один атом водорода. O означает химический элемент кислород, а также один атом кислорода. C означает элемент углерод, а также один атом углерода, и т. д.

Химические формулы. Выражение состава вещества с помощью обозначений (знаков) химических элементов называется *химической формулой вещества*. Химическая формула вещества показывает, из каких элементов состоит данное вещество и сколько атомов каждого элемента входит в состав его молекулы. Чтобы написать химическую формулу простого вещества, сначала пишется химический знак элемента, затем снизу справа пишется число атомов (индекс),

входящих в состав молекулы простого вещества. Например, молекулы кислорода и водорода состоят из двух атомов, поэтому их состав обозначается формулами O_2 , H_2 (читаются «о два», «аш два»).

Чтобы написать формулу сложного вещества, нужно знать, из каких химических элементов оно состоит и сколько атомов каждого элемента входит в состав молекулы данного вещества. Сначала пишутся обозначения химических элементов, затем справа под буквой элемента пишется индекс. Например, молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Формула воды пишется H_2O и читается «аш-два-о».

Молекула в веществе рассматривается как самая малая частица. Поэтому в твердых веществах, имеющих немoleкулярную структуру, относительное количество атомов в кристаллах принимается за молекулу. Например, самое простое сочетание атомов FeS принимается за молекулу.

По химической формуле вещества мы можем определить, простое оно или сложное, из каких элементов оно образовано и сколько атомов каждого элемента входит в молекулу данного вещества.

Относительная атомная масса элемента. Несмотря на то, что атомы — очень малые частицы, их массы определены. Если массы атомов выражать в обычно принятых единицах веса, то величины атомных масс будут составлять очень маленькие числа. Например, атомная масса углерода будет равна:

$$m_a(C) = 0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 02\ \text{г} = \\ = 2,0 \cdot 10^{-23}\ \text{г} = 2,0 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}.$$

Атомная масса кислорода равна:

$$m_a(O) = 2,66 \cdot 10^{-23}\ \text{г} = 2,66 \cdot 10^{-26}\ \text{кг}.$$

Пользоваться, запоминать и производить арифметические действия таким численным выражением атомных масс трудно. Поэтому введено понятие *атомная единица массы* (а. е. м.). 1 а. е. м. равна 1/12 части массы атома углерода, или $1,66 \cdot 10^{-24}$ г. Массы атомов элементов соотносятся с 1 а. е. м. и получаются целые числа. Они называются *относительными атомными массами*. Например, для кислорода:

$$A_r(O) = \frac{2,66 \cdot 10^{-23}\ \text{г}}{0,161 \cdot 10^{-23}\ \text{г}} = 16.$$

Таким способом определяются относительные атомные массы для всех химических элементов.

Отношение атомной массы элемента к 1/12 части массы атома углерода называется *относительной атомной мас-*

сой элемента и обозначается A_r , где r — первая буква слова «relative», которое переводится как «относительный». Это безразмерная величина. Необходимо различать безразмерную величину — относительную атомную массу от атомной массы, выражаемой в атомных единицах массы (а. е. м.).

Атомная масса элемента равна произведению относительной атомной массы на одну атомную единицу массы. Например,

$$m_a(\text{O}) = 16 \cdot 1 \text{ а. е. м.} = 16 \text{ а. е. м.}$$

Сравните следующие выражения:

$$m_a(\text{C}) = 12 \text{ а. е. м.}; \quad A_r(\text{C}) = 12$$

$$m_a(\text{S}) = 32 \text{ а. е. м.}; \quad A_r(\text{S}) = 32$$

$$m_a(\text{H}) = 1 \text{ а. е. м.}; \quad A_r(\text{H}) = 1$$

$$m_a(\text{Fe}) = 56 \text{ а. е. м.}; \quad A_r(\text{Fe}) = 56$$

Относительная молекулярная масса вещества. С помощью химической формулы вещества можно рассчитать его относительную молекулярную массу (M_r).

Отношение массы молекулы определенного вещества к $1/12$ части массы атома углерода называется *относительной молекулярной массой вещества*.

Относительная молекулярная масса вещества рассчитывается как сумма относительных атомных масс элементов, входящих в состав молекулы данного вещества, например:

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 2 + 16 = 18.$$

Соответственно находят молекулярную массу вещества (в а. е. м.):

$$m_b = (\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1 \text{ а. е. м.} + 16 \text{ а. е. м.} = 18 \text{ а. е. м.}$$

Если вещество имеет немолекулярное строение, то его относительная молекулярная масса определяется как сумма относительных атомных масс элементов, входящих в формулу данного вещества. При этом следует учитывать количество атомов элементов, входящих в формулу вещества. В этом случае формула вещества показывает условный состав молекулы вещества.

Если химические реакции рассматриваются с точки зрения количества частиц (атомов, молекул), участвующих в реакции, то в этом случае используется физическая величина, называемая «*количеством вещества*». Единицей количества вещества является моль.

Моль — это количество вещества, содержащее столько атомов, молекул, ионов, электронов и других структурных элементов, сколько атомов содержится в 12 г углерода.

Число частиц в одном моле вещества в настоящее время определено с большой точностью — $6,0249 \cdot 10^{23}$. В практических расчетах его принимают равным $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется *числом Авогадро*, или постоянной Авогадро, и обозначается буквой N_A :

$$N_A = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1 \text{ моль}} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Мольная масса вещества равна отношению массы вещества m к его количеству n : $M = \frac{m}{n}$. Например,

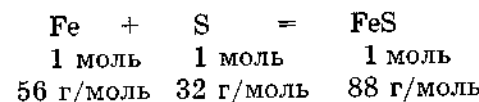
$$M(\text{H}_2\text{O}) = \frac{36 \text{ г}}{2 \text{ моль}} = \frac{18 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = \frac{9 \text{ г}}{0,5 \text{ моль}} = \frac{1,8 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 18 \text{ г/моль}.$$

Отсюда можно сделать вывод, что мольная масса вещества по количеству равна массе 1 моля вещества, или равна массе частиц $6,02 \cdot 10^{23}$ данного вещества.

Мольная масса вещества — это масса одного моля этого вещества.

Мольная масса обычно выражается в граммах на моль (г/моль). Например, $M(\text{H}_2) = 2 \text{ г/моль}$; $M(\text{FeS}) = 88 \text{ г/моль}$; $M(\text{Fe}) = 56 \text{ г/моль}$; $M(\text{S}) = 32 \text{ г/моль}$.

Количественно мольная масса соответствует атомной и молекулярной массе (в а. е. м.), а также относительной атомной и относительной молекулярной массе. Например, из уравнения реакции железа и серы следует:



Пользуясь соотношением между массой и количеством вещества, можно решать практически значимые задачи.

Вычисление массы вещества по его определенному количеству. Например, в реакции с серой участвует 0,5 моля железа. Необходимо определить массу железа, требуемую для проведения реакции. Воспользуемся данной формулой:

$$\text{Решение: } M = \frac{m}{n}; \quad m = M \cdot n, \text{ т. е. } m = 56 \cdot 0,5 = 28 \text{ г.}$$

Ответ: 28 г железа.

Вычисление количества вещества по заданной массе вещества. Например, в результате реакции получено 22 г сульфида железа (II). Какое количество сульфида железа (II) соответствует данной массе?

Решение: $M(\text{FeS}) = 88 \text{ г/моль}$. Рассуждаем следующим образом: 88 г соответствует 1 молю FeS; 22 г соответствует x молям FeS. Находим: $88 \text{ г} : 22 \text{ г} = 1 \text{ моль} : x \text{ моль}$.

$$x = \frac{22 \cdot 1}{88} = 0,25.$$

$$x = 0,25 \text{ моль FeS.}$$

На основании химической формулы вещества можно рассчитать, сколько атомных единиц массы приходится на долю каждого элемента, составляющего вещество. Когда мы говорим о массовой доле элемента, то понимаем отношение атомной массы вещества к молекулярной. Обычно она выражается в долях единицы или в процентах.

Если масса молекулы воды равна 18 а. е. м., масса водорода в составе молекулы воды — 2 а. е. м., а кислорода — 16 а. е. м., то массовая доля водорода и кислорода в молекуле воды составит:

$$\frac{2 \text{ а. е. м.}}{18 \text{ а. е. м.}} = 0,11, \text{ или } 11\%; \quad \frac{16 \text{ а. е. м.}}{18 \text{ а. е. м.}} = 0,89, \text{ или } 89\%.$$

Любое количество воды содержит в своем составе 89 % кислорода и 11 % водорода. Таким образом, *химическая формула* показывает:

— качественный состав вещества: из каких химических элементов оно состоит;

— атомный состав молекулы вещества, т. е. количество атомов каждого элемента, составляющего молекулу вещества.

На основе химической формулы можно определить:

— относительную молекулярную массу вещества и молекулярную массу вещества в а. е. м.;

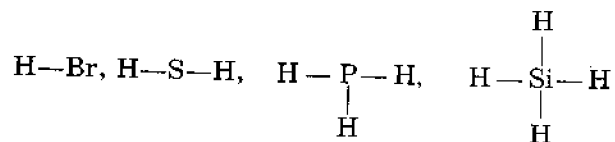
— массовые доли элементов вещества (в процентах).

Валентность атома элемента. Свойство атомов определенного элемента присоединять определенное количество атомов других элементов называется *валентностью данного элемента*.

Единицей измерения валентности принята валентность атома водорода. Атом водорода может соединиться только с одним атомом любого другого элемента. Поэтому валентность водорода принято считать единицей. Валентность других элементов выражается числом, которое показывает, какое количество атомов водорода может присоединить атом данного элемента.

Рассмотрим химические формулы соединений некоторых элементов с водородом: HBr , H_2S , PH_3 , SiH_4 .

Эти формулы можно записать следующим образом:



Здесь черточки обозначают связи между атомами. Такое выражение строения молекулы показывает, какие атомы связаны между собой, а какие — нет. Например, в молекуле воды оба атома водорода связаны с атомом кислорода. Из приведенных выше формул следует, что атомы некоторых элементов (хлор, бром) могут присоединять только по одному атому водорода (эти элементы одновалентные); атомы других элементов (кислород, сера) присоединяют по два атома водорода (эти элементы двухвалентные) и так далее.

Итак, валентность элементов в их соединениях с водородом определяется по числу атомов водорода, которое может присоединить к себе атом данного элемента.

В веществе, состоящем из двух элементов, исходя из его формулы и зная валентность одного элемента, можно определить валентность другого.

Закон сохранения массы веществ. В состав продукта любой реакции входят атомы веществ, которые первоначально участвовали в реакции. Атомы сохраняются в процессе реакции, значит, масса каждого отдельного атома, а также суммарная масса всех атомов также должна остаться неизменной. В таком случае масса продуктов любой реакции должна быть равна массе первичных веществ, участвовавших в реакции. С точки зрения атомно-молекулярного учения закон сохранения массы объясняется следующим образом: в результате химической реакции атомы не исчезают и не возникают из ничего, они перегруппируются. Вследствие того, что количество атомов до реакции и после остается неизменным, их общая масса также не изменяется.

Первоначально закон сохранения массы М. В. Ломоносов трактовал следующим образом: «Сущность всякого изменения в природе заключается в том, что уменьшение количества какого-либо тела, вещества влечет за собой увеличение количества другого тела, вещества ровно на столько же. Значит, уменьшение материи в одном месте приводит к увеличению материи в другом месте».

Из закона сохранения массы следует, что вещество не появляется из ничего и не исчезает абсолютно. Поэтому, если в процессе химической реакции мы наблюдаем, что вещество как будто исчезает или возникает из ничего, то нужно полагать, что мы не полностью учли все вещества, участвующие в реакции и получающиеся в результате ее.

Закон постоянства состава вещества. Закон постоянства состава вещества относится к ряду основных законов химии: любое чистое вещество, независимо от способа его получения, имеет постоянной качественной и количественный состав.

Например, рассмотрим состав оксида углерода (IV) CO_2 (карбонат ангидрид). Он состоит из углерода и кислорода (качественный состав). CO_2 состоит из 22,27 % углерода и 72,73 % кислорода (количественный состав). Атомно-молекулярное учение позволяет объяснить закон постоянства состава вещества. Так как атомные массы остаются неизменными, абсолютно неизменным является и состав массы вещества.

Химия — наука развивающаяся. Со временем было обнаружено, что наряду с соединениями, имеющими **неизменный состав**, существуют соединения, имеющие **изменяющийся состав**. Н. С. Курнаков предложил соединения, имеющие неизменный состав, называть **дальтонидами** (в честь английского химика и физика Дальтона), а соединения, имеющие изменяющийся состав, называть **бертоллидами** (в честь французского химика Бертолле, предсказавшего существование таких веществ). Состав дальтонилов выражается посредством обычных формул со стехиометрическими индексами в виде целых чисел. Например, H_2O , HJ , CCl_4 , CO_2 . Состав бертоллидов меняется и не соответствует стехиометрическим соотношениям. Например, состав оксида урана (VI) обычно выражается формулой UO_3 . В действительности же его состав колеблется от $\text{UO}_{2,5}$ до UO_3 . В зависимости от способа получения состав оксида ванадия (II) колеблется от $\text{VO}_{0,9}$ до $\text{VO}_{1,3}$.

В связи с тем, что существуют соединения с изменяющимся составом, необходимо внести ясность в современное определение закона постоянства состава вещества.

Состав соединений, имеющих молекулярную структуру, независимо от способа их получения, остается неизменным. Состав соединений, имеющих немолекулярную структуру (атомную, ионную и металлическую решетку), не бывает постоянным и зависит от способа их получения. Например, состав оксида ванадия (II) зависит от температуры и давления кислорода, используемого в процессе синтеза оксида ванадия (II). Также нужно учитывать состав изотопов элементов. Например, в обычной воде содержится 11,19 % водорода, а в тяжелой воде — 20 % водорода.

Закон Авогадро. Мольный объем газов. Итальянский ученый А. Авогадро, обратив внимание на одинаковую сжимаемость газов (закон Бойля-Мариотта), на одинаковый термический коэффициент расширения газов (закон Гей-Люссака) и другие аналогичные свойства газов, а также опираясь на свои собственные наблюдения, в 1811 году вывел следующий закон:

Одинаковые объемы различных газов при одинаковых условиях имеют одинаковое количество молекул.

Учение Авогадро в общих чертах было представлено на съезде химиков в Карлсруэ в 1860 году, что явилось основой его развития.

При одинаковых условиях в различных газах расстояние между отдельными молекулами бывает приблизительно одинаковое. Объем самих молекул по отношению к расстоянию между ними является очень маленьким. Отсюда следует вывод, что в одинаковых объемах различных газов (при одинаковых условиях) должно содержаться одинаковое число молекул. Значит, если при одинаковых условиях равные объемы различных газов содержат одинаковое количество молекул, то масса различных газов, содержащих одинаковое количество молекул, занимает одинаковый объем.

Нам известно, что мольная масса и пропорциональная ей масса газов равны. Например, в 2 граммах водорода и 32 граммах кислорода содержится одинаковое количество молекул, то есть $6,02 \cdot 10^{23}$ (постоянная Авогадро). 2 грамма водорода и 32 грамма кислорода (в нормальных условиях) занимают одинаковый объем — 22,4 л. Это доказано экспериментально. Значит: **при нормальных условиях 1 моль газа занимает объем 22,4 л.** Этот объем называется **мольным объемом газа**.

Отношение объема, занимаемого веществом, к его количеству называется **мольным объемом вещества**:

$$V_m = \frac{V}{n}.$$

Здесь V — объем вещества (в л), n — количество вещества (в молях). На основании закона Авогадро определяются мольные массы газообразных веществ. Масса газов, занимающих одинаковый объем, зависит от массы молекул, составляющих эти газы. В равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое количество молекул, и их мольные количества равны. Отсюда следует, что массы двух газов, взятых в одинаковых объемах, должны относиться друг к другу, как их молекулярные массы или как численно равные их мольные массы.

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2$$

Здесь m_1 — масса объема первого газа, m_2 — масса точно такого же объема второго газа, M_1 и M_2 — мольные массы первого и второго газов.

Отношение массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объеме и при тех же условиях, называется относительной плотностью первого газа ко второму (обозначается буквой D):

$$\frac{M_1}{M_2} = D, \text{ отсюда } M_1 = M_2 \cdot D_{M_2}.$$

Обычно плотность различных газов определяют по отношению к водороду, как самому легкому из всех газов (обозначается D_{H_2}). Мольная масса водорода равна 2 г/моль, кислорода — 16 г/моль. Отсюда следует $M = 2 \cdot D_{H_2}$.

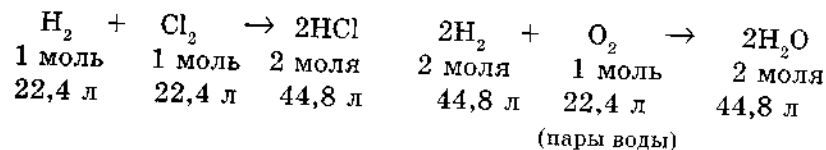
Молекулярная масса газообразного вещества равна его плотности по отношению к водороду, умноженной на 2.

В большинстве случаев плотность газа определяется относительно воздуха. Хотя воздух является смесью газов, можно рассчитать его среднюю молекулярную массу. Если принять, что воздух состоит из 4 объемов азота (мольная масса 28 г/моль) и 1 объема кислорода (мольная масса 32 г/моль), то есть $4N_2 + O_2$, тогда можно рассчитать его среднюю мольную

$$\text{массу: } M_r = \frac{4 \cdot 28 + 1 \cdot 32}{4 + 1} = 28,8 \text{ г/моль (округленно 29 г/моль)}$$

Мольная масса определяется из следующего выражения: $M = 29 \cdot D_x$. Определение молекулярных масс показало, что молекулы простых газов состоят из двух атомов (H_2, F_2, Cl_2, O_2, N_2), молекулы благородных газов состоят из одного атома (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Для благородных газов понятия «молекула» и «атом» имеют идентичный смысл. Но молекулы некоторых других простых веществ состоят из трех и более атомов. Например, озон O_3 , тетрафосфор P_4 .

Необходимо помнить, что коэффициенты, стоящие перед химическими знаками или формулами, обозначают не только количество атомов и молекул, но и количество молей вещества, участвующих в реакции. Поэтому уравнение реакции между газообразными веществами можно записать следующим образом:



Если объемы газов, участвующих в реакции и образующихся в результате реакции, сократить на 22,4, то объемное отношение газов можно выразить в обычных целых числах: в первой реакции — 1 : 1 : 2, во второй реакции — 2 : 1 : 2.

Таким образом, реакции между газообразными веществами подчиняются определенным законам:

При неизменном давлении объемы газов, вступающих в реакцию и образующиеся в результате реакции, соотносятся друг с другом посредством маленьких целых чисел.

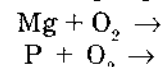
В уравнениях реакций коэффициенты показывают количество объемов веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции.

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И УРАВНЕНИЯ. ВАЖНЕЙШИЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

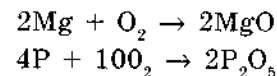
Условное написание химической реакции с помощью химических знаков и формул называется *химическим уравнением*.

По химическому уравнению реакции можно судить о веществах, вступающих во взаимодействие друг с другом и веществах, которые образуются в результате этого взаимодействия. Уравнения реакций составляются следующим образом:

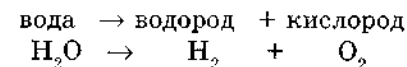
1. С левой стороны уравнения пишутся формулы веществ, вступающих в реакцию, затем ставится стрелка; при этом необходимо помнить, что молекулы простых газообразных веществ всегда состоят из двух атомов (O_2, H_2, Cl_2 и т. д.):



2. С правой стороны уравнения (после стрелки) пишутся формулы веществ, образующихся в процессе реакции:

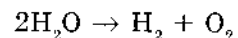


3. Уравнение реакции составляется на основании закона сохранения массы веществ, то есть с левой и с правой сторон уравнения должно быть одинаковое количество атомов. Для этого перед формулами веществ ставятся коэффициенты. Чтобы составить уравнение реакции, например, реакции расщепления воды, с левой стороны записывают формулу вещества, взятого для реакции (если для реакции требуется несколько веществ, записывают формулы всех этих веществ), а с правой — формулы продуктов реакции:

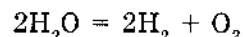


Теперь нужно поставить перед формулами веществ коэффициенты таким образом, чтобы количество атомов любого элемента с правой и левой стороны было одинаковым. Это даем следующим образом. Чтобы образовалась одна молеку-

ла кислорода, нужно два атома кислорода. Для этого должны расщепиться две молекулы воды. Значит, перед формулой H_2O надо поставить коэффициент 2:



Теперь с правой и левой стороны количество атомов кислорода стало равным. Но количество атомов водорода осталось разным. При расщеплении двух молекул воды образуются четыре атома водорода или две молекулы водорода. Значит, с правой стороны уравнения, перед формулой H_2 нужно поставить коэффициент 2. Итак, в правой и левой части уравнения количество атомов водорода стало равным, и можно поставить вместо стрелки знак равенства:



Составленное уравнение читается следующим образом: «два — аш — два — о равно два — аш — два плюс о — два».

Данная реакция показывает, что из двух молекул воды образуется две двухатомные молекулы водорода и одна двухатомная молекула кислорода.

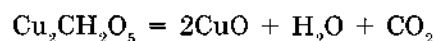
Если в химическом уравнении, отличие от алгебраических уравнений, поменять местами правую и левую части, то полностью изменится сущность уравнения реакции. Если уравнение $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ записать как $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, то последнее уравнение будет выражать абсолютно другую реакцию, происходящую при других условиях.

Коэффициенты, которые ставятся перед формулами веществ в химических уравнениях, называются **стехиометрическими коэффициентами**.

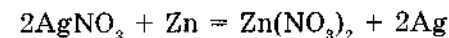
Коэффициенты в обеих частях уравнения могут быть равно увеличены или равно уменьшены. По изменению количества начальных и конечных веществ реакции подразделяются на следующие виды: реакции **присоединения**, **расщепления**, **замещения** и **обмена**.

Реакции, в которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество, называются **реакциями присоединения**. Например, взаимодействие серного ангидрида с водой: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ или образование оксида кальция из простых веществ: $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$.

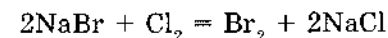
Реакции, в которых из одного вещества образуется несколько новых веществ, называются **реакциями разложения**. Например, разложение бертолетовой соли: $4\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{KClO}_4$; образующиеся при нагревании малахита три новых вещества — оксид меди (II), вода и карбонат ангидрид:



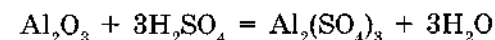
Если в процессе взаимодействия простого и сложного вещества атомы простого вещества замещают один из элементов сложного вещества, то такая реакция называется **реакцией замещения**. Например, замещение атомов серебра атомами цинка в нитрате серебра:



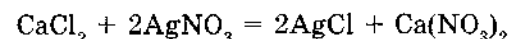
или замещение брома хлором:



Реакции, в которых два вещества обмениваются своими составными частями и при этом образуются два новых вещества, называются **реакциями обмена**. Например, взаимодействие оксида алюминия с серной кислотой:



или взаимодействие хлорида кальция с нитратом серебра:

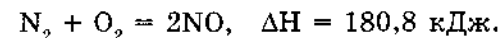


В процессе некоторых реакций выделяется или поглощается некоторое количество теплоты.

Реакции, которые сопровождаются выделением тепла, называются **экзотермическими**. Например, реакция образования хлорида водорода из водорода и хлора:



Реакции, которые сопровождаются поглощением из внешней среды некоторого количества тепла, называются **эндотермическими**. Например, реакция образования оксида азота из азота и кислорода протекает при высокой температуре:



Поглощенное или выделенное в процессе реакции количество теплоты называется **тепловым эффектом реакции**. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты различных процессов, называется **термохимией**. Химические уравнения, в которых указано количество выделяющейся или поглощаемой теплоты, называются термохимическими уравнениями.

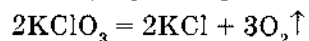
В таких уравнениях коэффициенты перед формулами веществ показывают мольное количество данных веществ, поэтому эти коэффициенты могут быть также в виде дробных чисел. В термохимических уравнениях может быть указано также состояние веществ: кристалл (к), жидкость (ж), газ (г), раствор (р) и др. Принято обозначать тепловой эффект ΔH (читается «дельта аш»), выражать его килоджоулем (кДж). В эндотермических процессах (тепло поглощается, $\Delta H > 0$) тепловой эффект реакции считается положительным, а в эк-

зотермических процессах (тепло выделяется, $\Delta H < Q$) знак теплового эффекта — отрицательным. Для экзотермических реакций знак минуса перед тепловым эффектом ΔH означает, что энергетический запас продуктов реакции меньше, чем энергетический запас первоначальных веществ, вступающих в реакцию. Знак плюс перед значением теплового эффекта ΔH в эндотермических реакциях означает, что продукты реакции, поглотив энергию из внешней среды, имеют энергетический запас больше, чем у веществ, первоначально вступающих в реакцию.

В школьных учебниках и во многих других учебных пособиях по химии тепловой эффект реакции обозначается буквой Q . При выделении тепла тепловой эффект Q имеет положительный знак, а при поглощении тепла — отрицательный. Очевидно, что $\Delta H = -Q$. Необходимо пользоваться обозначением теплового эффекта в приведенном нами варианте, так как такое обозначение принято в термодинамике.

Судя по тому, как первоначально вступающие в реакцию вещества преобразуются в конечные продукты реакции (полностью или не полностью), реакции делятся на обратимые и необратимые.

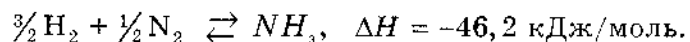
Реакции, протекающие в одном направлении, при которых вещества, вступающие в реакцию, полностью преобразуются в конечный продукт, называются **необратимыми**. Примером такой реакции может служить разложение хлората калия (бертолетовой соли) при нагревании:



После того, как хлорат калия полностью преобразовывается в хлорид калия и кислород, реакция прекращается. Необратимых реакций не так уж много. Большинство реакций являются обратимыми.

Реакции, в которых два процесса протекают одновременно и взаимонаправленно, называются **обратимыми**.

В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставятся две взаимопротивоположные стрелки. Примером такой реакции является реакция синтеза аммиака из водорода и азота:



В процессе некоторых реакций происходит окисление атомов элементов, входящих в состав вещества.

По степени окисления атомов веществ, участвующих в реакции, реакции делятся на окислительно-восстановительные и на реакции, в которых степень окисления атомов не меняется.

Реакции, в процессе которых изменяется степень окисления атомов, называются **реакциями окисления-восстановления**.

Итак, химические реакции подразделяются на следующие виды: *реакции присоединения, реакции разложения, реакции замещения, реакции обмена, экзотермические и эндотермические реакции, обратимые и необратимые, реакции окисления и восстановления.*

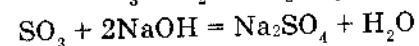
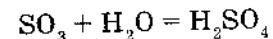
Важнейшие классы неорганических соединений. Оксиды. Вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород, называются **оксидами**. Почти все химические элементы образуют оксиды. К настоящему времени всего для трех элементов из благородных газов — неона, гелия и аргона — не получено оксидов.

Согласно международной номенклатуре, название оксидов составляется из латинского корня названия более электроотрицательного элемента с окончанием -ид и русского названия менее электроотрицательного элемента в родительном падеже. Если элемент имеет свойство образовывать несколько разных оксидов, то в этом случае в названии оксида в скобках римскими цифрами указывается степень окисления вещества.

Например: FeO — оксид железа (II), Fe_2O_3 — оксид железа (III), P_2O_3 — оксид фосфора (III), P_2O_5 — оксид фосфора (V), P_4O_6 — гексаоксид тетрафосфора, P_4O_{10} — декаоксид тетрафосфора, Cu_2O — оксид меди (I).

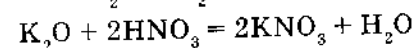
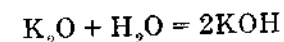
По своим химическим свойствам оксиды разделяются на **основные, кислотные и амфотерные**.

Кислотными называются оксиды, которые при взаимодействии с водой образуют кислоты, а при взаимодействии с основаниями образуют соли. Такие оксиды не вступают в реакцию с кислотами. Например, SO_2 , SO_3 , N_2O_5 , Cl_2O_7 , P_2O_5 и др.

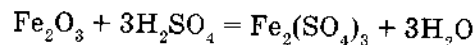
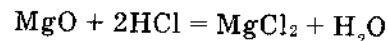


Кислотные оксиды образуют неметаллы и некоторые металлы, проявляющие меняющуюся высокую валентность. Например, CrO_3 , Mn_2O_7 и др.

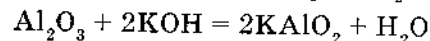
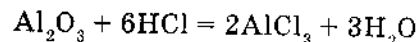
Оксиды, которые при взаимодействии с водой образуют соответствующий гидроксид, а при взаимодействии с кислотой образуют соли, называются **основными оксидами**. Такие оксиды не вступают в реакцию с основаниями. Например: K_2O , MgO , BaO , CaO .



Оксиды MgO , B_2O_3 , Fe_2O_3 не растворяются в воде и не участвуют в реакциях получения оснований. Но они нейтрализуют кислоты, поэтому они называются основными.



Оксиды, при различных условиях проявляющие свойства и кислот и оснований, называются **амфотерными**. Амфотерные оксиды не вступают в реакцию с водой, но они могут взаимодействовать и с кислотами, и с основаниями. Например:



метаалюминат калия

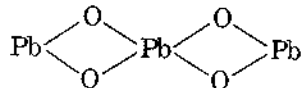
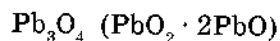
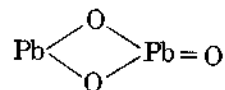
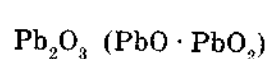
Кроме того, существуют индифферентные и смешанные оксиды.

Индифферентные оксиды (нейтральные). Оксиды, не вступающие в реакцию с кислотами и основаниями и не образующие солей, называются **индифферентными оксидами**. В качестве примера можно привести следующие вещества:

CO — оксид углерода (II); NO — оксид азота (II)

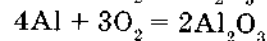
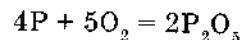
N_2O — оксид азота (I); SiO — оксид кремния (II)

К **смешанным оксидам** относятся Rb_2O_3 , Pb_3O_4 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 . В настоящее время их называют солеобразными оксидами, так как их можно рассматривать и как соли. Их формулы можно записать следующим образом:

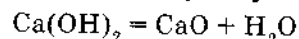
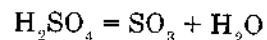


Способы получения. Оксиды образуются в результате множества реакций.

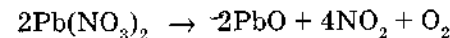
1. При непосредственном горении элементов или сложных веществ в присутствии кислорода:



2. При разложении кислот или гидроксидов:

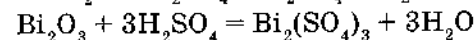
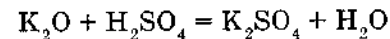


3. При разложении некоторых солей при нагревании:

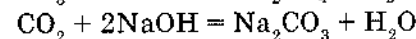
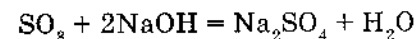


Химические свойства. Важнейшие свойства оксидов определяются по их способности вступать во взаимодействие с кислотами и основаниями.

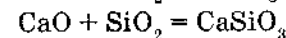
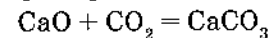
1. Основные оксиды вступают во взаимодействие с кислотами, образуя при этом соль и воду. Например:



2. Кислотные оксиды, вступая во взаимодействие с основаниями, образуют соль и воду. Например:



3. При взаимодействии основных и кислотных оксидов образуются соли. Например:



Кислоты. Сложные вещества, в составе которых ионы водорода могут быть заменены на ионы металла, и при этом образуются соли, называются **кислотами**.

В растворах кислоты разлагаются на ионы. Ионы водорода при этом имеют положительный заряд, а ионы кислотного остатка — отрицательный. По химическому составу различают кислоты бескислородные и кислородсодержащие. Как следует из их названия, в составе кислородсодержащих кислот имеются атомы кислорода (например, H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), в составе бескислородных кислот атомы кислорода отсутствуют (например, HCl , HBr , HJ , H_2S).

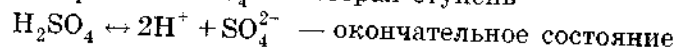
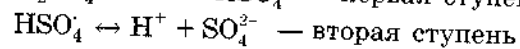
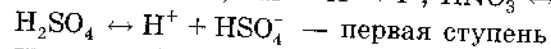
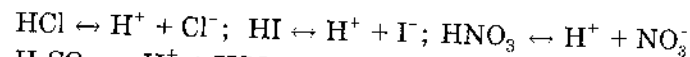
Номенклатура кислот. Названия бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например, CN — циан) соединительную гласную «о» и слово «водород». Например: HCl — хлороводород, H_2Se — селеноводород, HCN — циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот образуются также от русских названий соответствующих элементов с добавлением слова «кислота». Например: HNO_3 — азотная кислота; H_2SO_4 — серная кислота; H_3PO_4 — фосфорная кислота.

Одному и тому же кислотному оксиду (например, P_2O_5) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO_3 и

H_3PO_4). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка «мета», а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода, — приставка «орто». Например: HPO_3 — метафосфорная кислота, H_3PO_4 — ортофосфорная кислота; HBO_2 — метаборная кислота, H_2SiO_3 — метакремниевая кислота, H_3BO_3 — ортоборная кислота, H_4SiO_4 — ортокремниевая кислота.

Количество атомов водорода, способных замещаться металлами с образованием солей, определяет основность кислоты. Различают кислоты одноосновные (HNO_3 , HCl), двухосновные (H_2SO_4 , H_2S), трехосновные (H_3PO_4), четырехосновные ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$). Многоосновные кислоты в растворах диссоциируют (расщепляются на ионы) ступенчато:



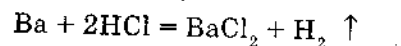
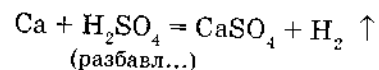
При диссоциации многоосновных кислот образуются кислые соли. По количеству ионов водорода, образующихся при диссоциации молекул кислоты, определяется валентность кислотного остатка. Хлороводород (соляная кислота, HCl) и азотная кислота (HNO_3) образуют только одновалентные кислотные остатки (Cl^- , NO_3^-), серная кислота (H_2SO_4) образует одновалентный и один двухвалентный кислотные остатки (HSO_4^- , SO_4^{2-}), а фосфорная кислота (H_3PO_4) образует три кислотных остатка (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Свойства. Кислоты бывают жидкими (H_2SO_4 , HNO_3 и др) и твердыми (H_3PO_4 и др) веществами. Большинство кислот хорошо растворяется в воде. Их растворы бывают кислыми на вкус, они разъедают растительные и животные ткани. Лакмус в кислой среде меняет свой синий цвет на красный.

Важнейшими свойствами кислот являются следующие:

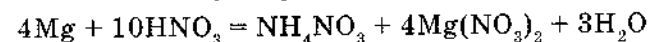
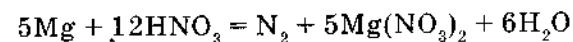
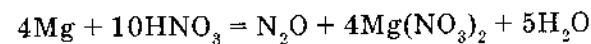
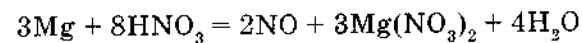
1. Действие кислот на металлы:

а) разбавленная серная кислота H_2SO_4 , концентрированная и разбавленная соляная кислота HCl вступают в реакцию с большинством металлов, стоящих в активном ряду (Н. Бекетов) слева от водорода. При этом металлы вытесняют водород из молекул кислоты.

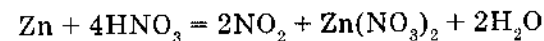


б) металлы, стоящие в ряду активности с прямой стороны от водорода, не вступают в реакцию с разбавленной соляной кислотой HCl , серной кислотой H_2SO_4 и концентрированной соляной кислотой;

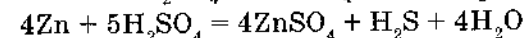
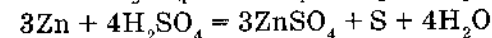
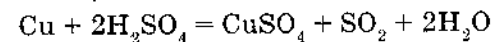
в) разбавленная азотная кислота вступает во взаимодействие с металлами, стоящими в ряду активности до водорода и после него до ртути. При этом, в зависимости от температуры и условий реакции ион NO_3^- восстанавливается до NO , N_2O , N_2 и NH_3 .



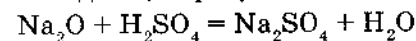
г) Концентрированная азотная кислота окисляет металлы, стоящие в активном ряду до водорода и после него.



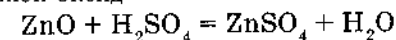
д) Концентрированная серная кислота также окисляет металлы, стоящие в активном ряду до водорода и после него до ртути. В процессе реакции, в зависимости от температуры и условий, ион SO_4^{2-} восстанавливается до SO_2 , S и H_2S :



2. Кислоты, вступая в реакцию с основаниями, основными и амфотерными оксидами, образуют соль и воду:



основной оксид



амфотерный оксид

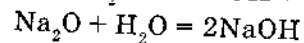
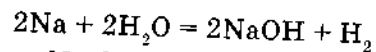
Основания. Сложные соединения, которые образуют металлы с гидроксильной группой, называются **основаниями**. Основания, растворимые в воде, называются щелочами. К ним относятся NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Номенклатура. Согласно международной номенклатуре названия оснований образуются из названия металла и слова «гидроксид». Например, NaOH — гидроксид натрия, KOH — гидроксид калия, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид кальция. Если элемент образует несколько оснований, тогда в скобках указывается количество гидроксидных групп в веществе. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III).

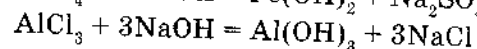
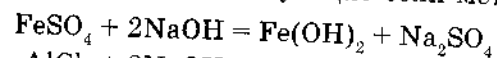
Кроме принятых названий, некоторые важнейшие основания имеют другие названия, ставшие обычными. Например,

гидроксид натрия NaOH — *едкий натр*, гидроксид калия KOH — *едкий калий*, гидроксид кальция Ca(OH)₂ — *гашеная известь*, гидроксид бария Ba(OH)₂ — *едкий барий*.

Получение. Растворимые в воде основания, или щелочи, получают путем взаимодействия металлов или их оксидов с водой.



Малорастворимые в воде основания получают путем воздействия щелочью на соответствующие соли металлов.

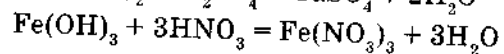
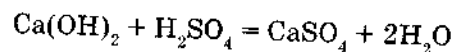


Свойства. Растворы щелочей бывают «мыльными» на ощупь. Они меняют цвет индикаторов: лакмус меняет свой цвет с красного на синий, фенолфталин — с бесцветного на розовый. Щелочи NaOH и KOH очень стойки к плавлению. Например, NaOH при 1400°C кипит не разлагаясь. Но многие основания разлагаются при нагревании.

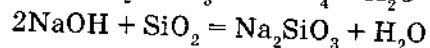
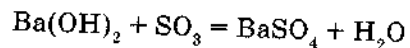
Например: $\text{Cu(OH)}_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{Fe(OH)}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

К важнейшим свойствам оснований можно отнести следующие:

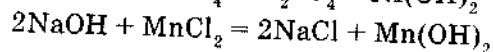
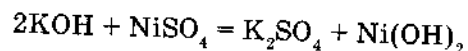
1. Основания вступают в реакцию с кислотами, образуя при этом соль и воду. Такая реакция называется реакцией нейтрализации.



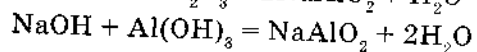
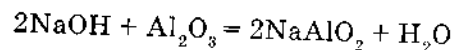
2. Щелочи, вступая в реакцию с кислотными оксидами, образуют соль и воду.



3. Щелочи, взаимодействуя с растворами солей, образуют новую соль и новое основание.



4. Щелочи вступают во взаимодействие с амфотерными оксидами и амфотерными гидроксидами, образуя при этом соль и воду.

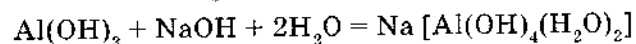
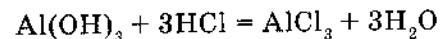


Амфотерные гидроксиды. Гидроксиды, образующие при диссоциации одновременно катионы водорода H⁺ и гидроксид-ионы OH⁻, называются *амфотерными гидроксидами*.

К ним относятся Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cr(OH)₃, Be(OH)₂, Ge(OH)₂, Sn(OH)₄, Pb(OH)₄ и др.

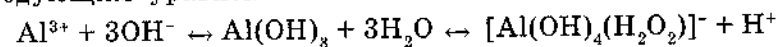
Согласно теории диссоциации, все общие свойства оснований («мыльные на ощупь», изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, кислотными оксидами и солями) объясняются наличием гидроксид-ионов OH⁻.

Амфотерные гидроксиды взаимодействуют и с растворами кислот, и с растворами оснований. Например,



В настоящее время растворение амфотерных гидроксидов в щелочных растворах рассматривается как процесс образования гидроксолей (гидроксокомплексов). Существование гидроксокомплексов многих металлов доказано на практике: $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Al(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$ и др.

Гидроксокомплексы алюминия считаются наиболее устойчивыми. Такая точка зрения не меняет ранее сделанных выводов: в амфотерных гидроксидах, например, Al(OH)₃ и ему подобных, равновесие сдвигается в кислотной среде — в сторону образования солей алюминия, а в щелочной среде — в сторону образования гидроксокомплексов. Очевидно, что в водном растворе существует равновесие. Его можно представить следующим уравнением:



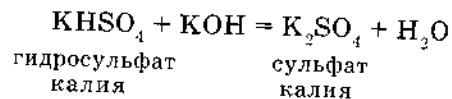
Соли. Солями называются сложные вещества, в состав которых входят ионы металлов и ионы кислотных остатков.

Соли классифицируются исходя из свойств солеобразующих металлов и кислотных остатков на:

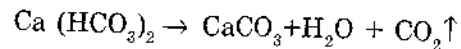
- нормальные (средние) соли KNO_3 , K_2SO_4
- кислые (гидро) соли KHSO_4 , $\text{Ca(HSO}_4)_2$
- основные (гидрокси) соли Mg(OH)NO_3 , Al(OH)SO_4
- двойные соли $\text{KAl(SO}_4)_2$
- комплексные соли $[\text{Cu(NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$

Нормальные (средние) соли являются продуктом реакции полного замещения ионов водорода в молекуле кислоты ионами металлов, или продуктом полного замещения гидроксильной группы OH⁻ в молекуле основания ионами кислот-

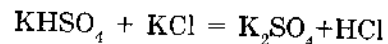
ного остатка. Чтобы из кислой соли получить нормальную соль, нужно добавить побольше щелочи, которая образует эту соль.



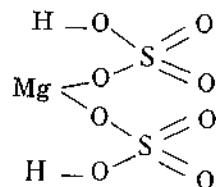
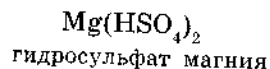
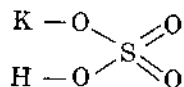
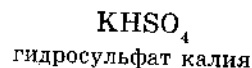
Путем нагревания можно из кислой соли получить среднюю соль:



В некоторых случаях из кислой соли можно получить нормальную соль, воздействуя на данную кислую соль другой солью этого же металла:



При написании структурной формулы кислой соли необходимо помнить, что водород и металл в составе соли соединяются с центральным атомом через кислород:



Название соли. По международной номенклатуре название соли составляется из названий катиона и аниона соли. Обычно количество катионов и анионов не указывается. Если один металл проявляет разные степени окисления, тогда в названии соли после названия металла в скобках римскими цифрами указывается степень окисления металла. Например, KNO_3 — нитрат калия, FeSO_4 — сульфат железа (II), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — сульфат железа (III), NaCl — хлорид натрия.

II ГЛАВА

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ МЕНДЕЛЕЕВА

2.1. ЗНАЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ МЕНДЕЛЕЕВА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. МОДЕЛЬ ЯДЕРНОГО СТРОЕНИЯ АТОМА

По мере накопления сведений о свойствах химических элементов возникла настоятельная необходимость их классификации. Многие химики (А. Шанкуртуа во Франции, Л. Ю. Мейер и И. В. Деберейнер в Германии, Дж. А. К. Ньюлендс в Англии и др.) пытались разработать систему элементов. Однако никто из названных исследователей не смог ее систематизировать.

Задача была блестяще решена гениальным русским ученым Д. И. Менделеевым в 1869 г.. Открытый им *периодический закон* и созданная на его основе *периодическая система элементов* стали фундаментом современной химии.

Когда был открыт периодический закон, было известно всего 63 химических элемента. Кроме того, величины относительных атомных масс многих химических элементов были определены неправильно.

При составлении периодической системы Д. И. Менделееву пришлось преодолеть немало трудностей, связанных с тем, что одни элементы в то время еще не были открыты, свойства других были мало изучены, массы третьих были определены неправильно. Тем более, что Менделеев при составлении системы взял за основу величины относительных атомных масс. Например, относительная атомная масса бериллия была определена как 13,5 вместо 9, а это означало, что бериллий должен занимать шестое место, а не четвертое. Также Д. И. Менделеев не оставил без внимания и химические свойства элементов. Поэтому в некоторых случаях в таблице нарушен принцип расположения элементов по возрастанию их атомных масс.

Для того чтобы понять сущность открытого Д. И. Менделеевым закона, проследим за изменением свойств химических элементов, расположенных в порядке возрастания их относительных атомных масс. Номер каждого элемента, под которым он располагается в системе, называется порядковым номером (табл 2.1).

Таблица 2.1

Порядковый номер и относительная атомная масса
химических элементов

Химические элементы					
симво- лика	поряд- ковый номер	округленная относитель- ная атомная масса	симво- лика	поряд- ковый номер	округленная относитель- ная атомная масса
H	1	1	K	19	39
He	2	4	Ca	20	40
Li	3	7	Sc	21	45
Be	4	9	Ti	22	48
B	5	11	V	23	51
C	6	12	Cr	24	52
N	7	14	Mn	25	55
O	8	16	Fe	26	56
F	9	19	Co	27	58,9
Ne	10	20	Ni	28	58,7
Na	11	23	Cu	29	64
Mg	12	24	Zn	30	65
Al	13	27	Ga	31	70
Si	14	28	Ge	32	73
P	15	31	As	33	75
S	16	32	Se	34	79
Cl	17	35,5	Br	35	80
Ar	18	40	Kr	36	84

Пользуясь таблицей 2.1, можно определить следующее.

1. В ряду от лития Li до фтора F можно пронаблюдать, что с увеличением относительных атомных масс элементов постепенно уменьшаются металлические свойства. Литий Li — щелочной металл с ярко выраженными металлическими свойствами. У бериллия Be металлические свойства выражены меньше, его соединения имеют амфотерные особенности. У элемента бора B сильно выражены неметаллические свойства, которые постепенно усиливаются у следующих в этом ряду элементов и у фтора F достигают самой высокой степени. После фтора расположен инертный элемент неон Ne.

2. В ряду от лития Li до углерода C с увеличением относительных атомных масс элементов увеличивается валентность кислородных соединений этих элементов от 1 до 4. Элементы в этом ряду, начиная с углерода, образуют летучие соединения с водородом. Валентность водородных соединений, начиная с углерода C до фтора F, уменьшается с 4 до 1.

3. Начиная с натрия Na (его порядковый номер 11) наблюдается повторение свойств элементов предыдущего ряда. Натрий Na (подобно литию Li) — элемент с ярко выраженными металлическими свойствами, у магния (подобно бериллию Be) металлические свойства выражены слабее. Алюминий Al (как бериллий Be) образует соединения с амфотерными свойствами. Кремний Si (как углерод C) — неметалл. У следующих элементов — фосфора P и серы S — неметаллические свойства усиливаются. В этом ряду предпоследним элементом является хлор Cl. У хлора (подобно фтору F) также сильно выражены неметаллические свойства. Как и предыдущий ряд, ряд данных элементов заканчивается инертным элементом — аргоном.

Как и у элементов предыдущего ряда, в данном ряду при переходе от натрия к хлору наблюдается увеличение валентности кислородных соединений элементов данного ряда с 1 до 7. А валентность водородных соединений уменьшается: у кремния Si — 4, у хлора Cl — 1.

4. Начиная с калия (порядковый номер 19) типичные щелочные свойства постепенно меняются и переходят к типично неметаллическим свойствам галогенов.

Периодически повторяются не только химические свойства элементов, но и формы их соединений. Например, литий образует с кислородом соединение состава Li_2O , аналогичную форму имеют кислородные соединения элементов, повторяющих свойства лития — Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O .

Все это позволило Д. И. Менделееву сформулировать открытый им закон следующим образом: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов.*

Согласно этому закону была составлена периодическая система элементов, которая объективно отражает периодический закон. Все ряды элементов, расположенные в порядке увеличения их атомных масс, Д. И. Менделеев разделил на периоды. На границе каждого периода свойства элементов закономерно изменяются (например, начинается щелочью, заканчивается галогеном). В периодах располагаются элементы, сходные по свойствам и обладающие одинаковой валентностью. Таким образом, Менделеев составил таблицу, названную им периодической системой элементов. На основании периодической системы он исправил атомные массы ряда элементов, предсказал существование в природе нескольких еще не

открытых элементов и оставил свободные клетки в таблице для 29 элементов. Эти элементы были открыты в течение последующих 15 лет различными учеными.

Для трех таких предполагаемых элементов Д. И. Менделеев предсказал физические и химические свойства на основании свойств окружающих их в таблице элементов и дал им условные названия — экабор, экаалюминий и экацилий. Окружающие их элементы он назвал атомными аналогами. Например, атомная масса элемента магния определяется как средняя арифметическая величина масс атомных аналогов, а именно:

$$A_r(\text{Mg}) = \frac{9,01(\text{Be}) + 40,08(\text{Ca}) + 22,99(\text{Na}) + 26,98(\text{Al})}{4} = 24,76$$

Предсказания Д. И. Менделеева позднее подтвердились. Все три элемента были открыты еще при жизни Менделеева и предсказанные свойства этих элементов в точности совпали с установленными опытным путем. В 1875 году Лекок де Буабодрам открыл элемент номер 31, назвав его галлием; в 1879 году Нильсон открыл элемент номер 21, назвав его скандием, в 1886 году К. Винклер открыл элемент номер 32, который был назван германием.

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева. В настоящее время существует более 500 вариантов периодической системы.

В 1869 году впервые предложенная Менделеевым система элементов называется вариантом в длинной форме. В 1870 году Менделеевым был предложен второй вариант периодической системы элементов — вариант в короткой форме. В этом варианте периоды были разделены на ряды, а группы — на подгруппы. Этот вариант периодической системы — в краткой сжатой форме — самый распространенный. Но его существенный недостаток заключается в том, что нетипичные элементы там объединены в одну группу, то есть свойства элементов в главных и побочных подгруппах резко отличаются друг от друга. Это в какой-то степени «смазывает, (уменьшает яркость)» периодичность свойств элементов и затрудняет пользование системой. Поэтому в последнее время, особенно в учебных целях, больше используется вариант системы Д. И. Менделеева в длинной форме. Недостаток этого варианта заключен в том, что система растянутая (некоторые клетки таблицы не заполнены). Для того чтобы сделать таблицу элементов более компактной, часто лантаноиды в шестом периоде и актиноиды в седьмом периоде располагают отдельно внизу системы. Этот вариант иногда называют *полудлинным*.

Современная периодическая система элементов имеет семь периодов, из которых I, II, и III называются малыми, а IV, V, VI и VII — большими периодами.

В первом периоде расположены 2 элемента, во втором и третьем — по 8 элементов, в четвертом и пятом — по 18, в шестом — 32 и в седьмом периоде (незаконченном) — 19 элементов. Все периоды начинаются с щелочного металла и заканчиваются благородным газом.

В периодической системе все элементы пронумерованы в порядке следования элементов друг за другом. Номер элемента в системе называется порядковым, или атомным номером.

Элементы II и III периода Д. И. Менделеев назвал типичными элементами. Их свойства закономерно изменяются от типичного металла до благородного газа.

В периодах форма соединений элементов так же закономерно изменяется. Д. И. Менделеев придавал большое значение периодичности форм соединений.

Система делится на 10 рядов, которые обозначаются арабскими цифрами. Каждый малый период состоит из одного ряда, каждый большой период — из двух рядов: верхний ряд считается четным, а нижний — нечетным рядом. В четных рядах больших периодов (четвертый, шестой, восьмой и десятый) расположены только металлы, и свойства элементов в ряду при продвижении слева направо мало изменяются. В нечетных рядах больших периодов (пятый, седьмой и девятый) свойства элементов в ряду слева направо изменяются подобно свойством типичных элементов.

Основанием для разделения элементов больших периодов на два ряда является их важное свойство — степень окисления (во времена Менделеева это называлось валентностью). Их величины в периоде с увеличением атомных масс элементов повторяются два раза. Например, в четвертом ряду степень окисления элементов от K до Mn изменяется от +1 до +7, затем расположена триада Fe, Co, Ni (элементы четного ряда), после них у элементов от Cu до Br (элементы четного ряда) степень окисления изменяется точно так же.

Аналогичное явление наблюдается и в остальных периодах, за исключением VII. Этот период состоит из одного ряда (четного). В больших периодах форма соединений элементов также повторяется два раза.

Особое положение в периодической системе занимают элемент номер 57 — лантан — и следующие за ним 14 элементов, объединенные под названием *лантаноиды*. Их порядковые номера 58–71. Лантаноиды представлены отдельно, в ниж-

ней части таблицы. Последовательность их расположения обозначена звездочкой в соответствующей клеточке таблицы: $La^* - Lu$. Эти элементы по химическим свойствам похожи на лантан и очень сходны между собой, например, все они вступают в реакцию как металлы, вступают в реакцию с водой и образуют гидроксид и водород. Отсюда можно сделать вывод, что у лантаноидов ярко выраженное горизонтальное сходство. Аналогичным образом в одну клетку VII периода помещены элемент номер 89 — актиний — и следующие за ним 14 элементов, так называемые *актиноиды*. Их порядковые номера 90–103, представлены они в нижней части таблицы, а последовательность их расположения обозначена двумя звездочками: $A^{*c*} - Lr$. Но, в отличие от лантаноидов, у актиноидов горизонтальная аналогия выражена слабо. В своих соединениях они проявляют различную степень окисления. Например, степень окисления актиния +3, а урана +3, +4, +5, и +6.

В периодической системе по вертикали расположено 8 групп (обозначены римскими цифрами). Номер группы связан со степенью окисления, которую проявляют элементы в соединениях.

Обычно самая высокая положительная степень окисления равна номеру групп. Фтор является исключением — его степень окисления равна -1; медь, серебро, золото проявляют степени окисления +1; +2; +3.

Из элементов VIII группы только осмий, рутений и ксенон проявляют степень окисления +8.

В VIII группе расположены благородные газы. Ранее считалось, что они не образуют химических соединений.

Но это не подтвердилось. В 1962 году было получено первое химическое соединение благородного газа XeF_4 — тетрафторид ксенона. В настоящее время химия благородных элементов усиленно развивается.

Каждая группа разделяется на две подгруппы — главную и побочную. Это показано в периодической системе следующим образом: элементы одной подгруппы расположены в клеточках правее, а элементы другой группы — левее. Главную подгруппу составляют типичные элементы (элементы, расположенные во II и III периодах) и элементы больших периодов, химические свойства которых похожи на свойства типичных элементов. Побочные группы составляют только металлы — элементы больших периодов.

В VIII группе есть три побочные подгруппы: побочная подгруппа железа, кобальта и никеля и главная подгруппа гелия.

Химические свойства элементов главной и побочной подгрупп сильно отличаются друг от друга. Например, в VII группе главную подгруппу составляют неметаллы F, Cl, Br, I и At, а побочную группу — металлы Mn, Tc и Re.

Кроме гелия, неона и аргона все элементы образуют кислородные соединения; существует 8 видов кислородных соединений. В периодической системе в большинстве случаев они показаны в виде общей формулы. Под каждой группой элементов эти формулы расположены в порядке увеличения степени окисления элементов: $R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5, RO_3, R_2O_7, RO_4$, здесь R — элемент данной группы. В основном, высшая степень окисления элемента совпадает с номером его группы; исключения составляют элементы, степень окисления которых не совпадает с номером группы.

Начиная с IV группы элементы главных подгрупп образуют летучие водородные соединения. Существует 4 вида таких соединений. Они также обозначаются общими формулами последовательно: RH_4, RH_3, RH_2, RH .

Формулы водородных соединений располагаются только под элементами главных подгрупп и относятся только к ним.

Свойства элементов в подгруппах изменяются закономерно: при переходе сверху вниз у элементов усиливаются металлические свойства и уменьшаются неметаллические. Очевидно, что металлические свойства сильнее выражены у франция, затем у цезия; неметаллические свойства сильнее выражены у фтора, а затем у кислорода.

Модель атомного строения ядра. Для изучения строения атомов английский ученый Э. Резерфорд использовал свойство сильной преломляемости α -частиц. Он пронаблюдал прохождение α -частиц через тонкую пластину металла, на толщину которой приходится приблизительно 10 000 атомов (ядер гелия). При столкновении α -частиц с экраном, покрытым слоем сульфида цинка ZnS наблюдалось свечение, а это позволяло посчитать количество частиц. Как стало известно, малая часть α -частиц после прохождения через металл преломляется под разными углами, а некоторые частицы резко меняют направление своего полета. Это явление называется (распространением, распределением α -частиц. (рис. 2.1)

В 1911 году Резерфорд предложил модель строения атома и объяснил распределение α -частиц:

1. В центре атома располагается положительно заряженное ядро, которое занимает очень малое пространство атома.

2. Все положительные заряды и почти вся масса атома сосредоточены в ядре.

3. Вокруг ядра вращаются электроны по замкнутым орбитам (подобно планетам, вращающимся вокруг солнца).

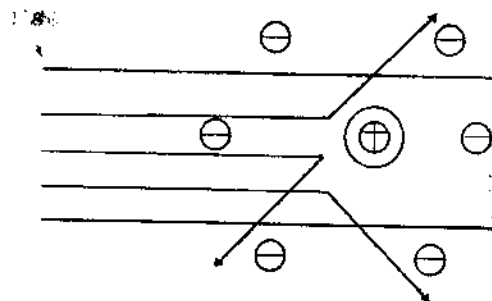


Рис. 2.1

Размеры ядра приблизительно в 100 000 раз меньше размеров атома в целом: диаметр атома — величина порядка 10^{-8} см, а диаметр ядра — порядка 10^{-13} – 10^{-12} см.

Поэтому большинство α -частиц, проходя через атомы металлической пластины, не меняют своего направления, так как проходят через свободное пространство, минуя атомные ядра. Но определенная часть α -частиц проходит через пространство, близкое к атомным ядрам, в результате чего проявляются кулоновские силы отталкивания и частицы меняют свое направление. Чем ближе к атомному ядру проходят α -частицы, тем сильнее преломляется траектория их полета под действием сил отталкивания.

В целом атом электронейтрален. Для каждого атома число положительных зарядов в ядре и количество электронов, вращающихся вокруг ядра, равно порядковому номеру элемента.

Самой простой является схема строения атома водорода (его порядковый номер равен 1). Его ядро имеет один положительный заряд и в пространстве вокруг ядра вращается один электрон. Ядро атома водорода является элементарной частицей и называется *протоном*.

Порядковый номер титана равен 22. Это значит, что он имеет 22 положительных заряда в ядре и 22 электрона вращается в пространстве вокруг его ядра. Элементу, атомное ядро которого содержит 105 положительных зарядов и вокруг которого вращается 105 электронов, соответствует порядковый номер — 105. Строение атомов других элементов можно представить точно так же.

Согласно современным представлениям, ядра атомов всех элементов состоят из *протонов* и *нейтронов* (их общее название — *нуклоны*). Масса протона равна 1,0073 а. е. м., а заряд его равен +1. Масса нейтрона равна 1,0087 а. е. м., а заряд его равен 0 (эта частица электронейтральна). Массы протона и нейтрона приблизительно одинаковы.

После открытия нейтрона русские ученые Д. Д. Иваненко и Е. Н. Гапон создали протонно-нейтронную теорию строения атома (1932). Согласно этой теории ядра всех атомов, кроме ядра атома водорода, состоят из Z протонов и $(A-Z)$ нейтронов, здесь Z — порядковый номер элемента, A — массовое число. Массовое число показывает общее количество нейтронов N и протонов Z в атомном ядре, то есть:

$$A = Z + N$$

Силы, удерживающие в ядре протоны и нейтроны, называются *ядерными силами*. Они действуют лишь на очень малых расстояниях (около 10^{-15} м), но их сила больше, чем сила отталкивания.

Почти вся масса атома сосредоточена в ядре. Например, в атоме хлора на долю электронов приходится $1/1837 \times 17 = 0,009$ часть (или 0,03 % массы атома хлора). По отношению к массе ядра массы электронов можно не учитывать.

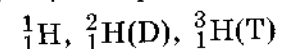
Свойства ядра определяются в основном количеством протонов и нейтронов, то есть составом ядра. Например, в ядре атома кислорода $^{16}_8\text{O}$ есть 8 протонов и $16 - 8 = 8$ нейтронов.

Исследовано, что в природе встречаются атомы одного и того же элемента с одинаковым зарядом ядра, но различными массами. Например, у хлора встречаются атомы, масса которых равна 35 и 37. В ядрах таких атомов бывает одинаковое число протонов, но число нейтронов бывает разным.

Разновидности химического элемента, атомы которого имеют различные массы, но одинаковый заряд, и потому занимающие одно и то же место в периодической системе, называются *изотопами*.

Любой изотоп характеризуется двумя величинами: массовым числом (пишется слева над химическим символом элемента в таблице) и порядковым номером (пишется снизу слева от символа элемента).

Например, изотопы водорода протий, дейтерий и тритий изображаются следующим образом:



Известно существование изотопов любого химического элемента. Например, существуют изотопы кислорода с массовыми числами 16, 17, 18: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$. Изотопы аргона — $^{36}_{18}\text{Ar}$, $^{38}_{18}\text{Ar}$, $^{40}_{18}\text{Ar}$, калия — $^{39}_{19}\text{K}$, $^{40}_{19}\text{K}$, $^{41}_{19}\text{K}$.

Таким образом, *атомная масса элемента, указанная в периодической системе, является средней величиной массовых чисел составляющих его изотопов (с учетом процентного содержания каждого изотопа)*.

Например, 75,4 % природного хлора составляют его изотопы с массовым числом 35 и 24 % изотопов с массовым числом 37; средняя атомная масса хлора — 35,453.

Таким образом, состав атомных ядер разных элементов различен, поэтому атомные массы элементов отличаются друг от друга. Наличие в составе атомных ядер протонов определяет положительный заряд ядра. Так как количественный заряд ядра соответствует порядковому номеру элемента, он определяет количество электронов в электронной оболочке атома, а также свойства элементов.

Приведенные выше сведения позволяют дать новое определение химическому элементу и уточнить определение периодического закона.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

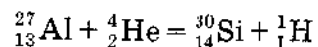
Свойства элементов, а также свойства и форма соединений элементов, находятся в периодической зависимости от заряда их атомных ядер.

Ядерные реакции — это изменения атомных ядер в результате взаимодействия их с элементарными частицами и друг с другом.

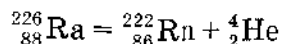
При помощи ядерных реакций получают изотопы, обладающие радиоактивными свойствами (радиоактивные изотопы).

Радиоактивные изотопы получены для всех химических элементов. Известно примерно 1500 их разновидностей. Элементы, состоящие только из радиоактивных изотопов, называются радиоактивными. Это элементы: $Z = 43, 61$ и $84-105$.

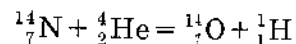
Уравнения таких реакций составляются на основании законов сохранения заряда. Это означает, что сумма масс и сумма зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме масс и зарядов в правой части уравнения. Например:



Это уравнение показывает, что при взаимодействии α -частиц с атомом алюминия образуется атом кремния и протон. Образование радона и гелия при радиоактивном раскладе радия можно записать следующим образом:



В 1919 году Резерфорд впервые осуществил ядерную реакцию искусственно, бомбардируя α -частицами ядра атомов азота:



Известно около 300 нерадиоактивных изотопов. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева состоит в основном из химических элементов, изотопы которых являются нерадиоактивными.

У некоторых элементов наряду с обычными изотопами существуют радиоактивные изотопы. Это ${}_{19}^{40}\text{K}$, ${}_{37}^{87}\text{Rb}$, ${}_{49}^{115}\text{In}$.

Обычные изотопы почти не отличаются от радиоактивных. Поэтому радиоактивные изотопы используют в качестве «меченных атомов». Такие атомы по изменению своей радиоактивности дают возможность наблюдать смещение всех атомов и свойства всех атомов заданного элемента.

Радиоактивные элементы широко используются в научных исследованиях, промышленности, сельском хозяйстве, медицине, биологии и химии.

2.2. СТРОЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК. РАДИОАКТИВНОСТЬ. СИНТЕЗ НОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Изучение электронных оболочек атома является одной из важных задач химии. По предложенной Э. Резерфордом модели строения атома он рассматривается как частица, в которой электроны вращаются в плоскости вокруг ядра. В дальнейшем была доказана неправильность этого представления. Особенность движения электронов заключается в том, что они проявляют двойственные свойства внутри атома: в одно и то же время они проявляют и свойства частиц, и свойства волн. Например, поток электронов обладает свойством дифракции.

Нельзя с большой точностью определить положение электрона в атоме и его скорость (принцип неопределенности Гейзенберга, 1925 г). Электрон может находиться в любом месте пространства вокруг ядра, но различна и вероятность нахождения электрона в различных местах этого пространства.

Некоторая часть пространства вокруг ядра, в котором существует наибольшая вероятность пребывания электрона, называется **орбиталью**.

Как и все системы, атомы так же стремятся привести свою энергию к минимуму. Только при определенных состояниях электронов энергия атома приближается к минимуму. Эти состояния обладают свойством дискретности, то есть при переходе электронов из одного состояния в другое их энергия излучения изменяется не непрерывно, а скачкообразно (порциями — квантами).

Согласно современной модели атома, состояние электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

Главное квантовое число n характеризует величину энергии электрона и может принимать только положительные целочисленные значения 1, 2, 3 и т. д. (таб. 2.2.).

Побочное (орбитальное) квантовое число l — описывает форму электронного облака и может принимать любые целочисленные значения от 0 до $n - 1$.

Если $l = 0$, то орбиталь атома имеет форму шара (s -орбиталь); если $l = 1$, то орбиталь атома имеет форму гантели (p -орбиталь). Если значение l выше (2, 3 и 4), тогда мы будем иметь более сложные формы орбиталей (их называют d -, f -, g -орбиталями).

Магнитное квантовое число m определяет ориентацию атомных орбиталей в пространстве. Магнитное квантовое число изменяется в зависимости от орбитального квантового числа, оно может принимать любые целочисленные значения от $-l$ до $+l$, в том числе и нулевое значение. Для каждого значения l приходится величина магнитного квантового числа $(2l + 1)$.

Четвертое квантовое число, называемое спином S может иметь только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Эти величины равны двум противоположным направлениям магнитного момента электрона. Четыре квантовых числа — n , l , m и s — полностью определяют состояние электрона в атоме.

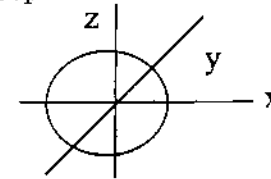
Первый энергетический уровень (K -слой, $n = 1$) содержит только s -подуровень, второй энергетический уровень (L -слой, $n = 2$) состоит из s - и p -подуровней и т. д. Как показывают данные, приведенные в таблице 2.2, для каждого значения n приходится n^2 орбиталей.

Таблица 2.2

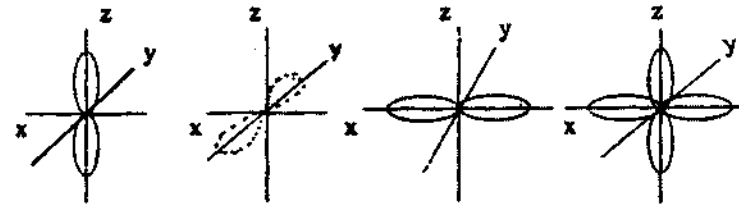
Главное квантовое число, вид и число орбиталей, а также максимальное количество электронов на разных уровнях и подуровнях

Энергетический уровень, n	Число подуровней (равное n)	Орбитали	Число орбиталей		Максимальное число электронов	
			в подуровне	в уровне	на подуровне	на уровне
$K (n=1)$	1	1s	1	1	2	2
$(n=2)$	2	2s	1	4	2	8
		2p	3		6	
$M (n=3)$	3	3s	1	9	2	18
		3p	3		6	
		3d	5		10	
$N (n=4)$	4	4s	1	16	2	32
		4p	3		6	
		4d	5		10	
		4f	7		14	

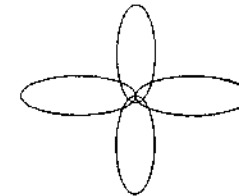
Формы s -, p -, d -электронных орбиталей можно представить следующим образом:



Форма S -электронной орбитали



Формы p -электронных орбиталей и возможные их направления в пространстве



Форма d -электронной орбитали

Самое важное правило, обозначающее состояние электронов в атоме, состоит из принципа Паули: **в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковыми.**

Этот принцип позволяет рассчитать максимальное число электронов для разных значений главного квантового числа n :

$$N = 2n^2$$

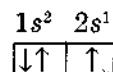
Так как число n может принимать любые целочисленные значения, то величина N может иметь бесконечно большие значения. Но атом заполняется электронами согласно принципу стремления к энергетическому минимуму. Наиболее устойчивое состояние электрона в атоме соответствует минимально возможному значению его энергии.

Согласно правилу Клечковского, последовательное заполнение электронных орбиталей в атоме происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($N + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы.

Так как минимальное значение суммы $(n + l)$ равно единице, то единственный электрон атома водорода имеет такое состояние, когда $n = 1$, $l = 0$ и $m = 0$. Устойчивое состояние атома водорода обозначается символом $1s^1$, где 1 — главное квантовое число, s означает орбитальное квантовое число и форму орбитали, степень над символом s означает количество электронов. Иногда для выражения состояния электрона пользуются следующим методом: орбитали условно обозначают в виде клетки («квантовой ячейки»), электрон обозначается в виде стрелки (направление стрелки указывает ориентацию спина электрона). Так, представленный этим методом атом водорода выглядит как $1s \begin{array}{|c|} \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$, так как $n + l = 1$.

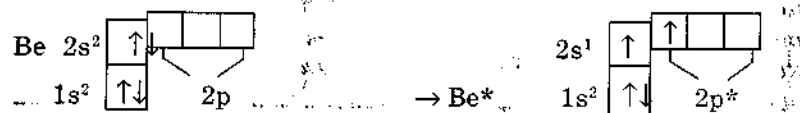
В атоме гелия в этом состоянии может быть два электрона ($N = 2n^2 = 2$). Для обоих электронов атома гелия значения m и l равны; эти электроны характеризуются различными спинами. Состояние атома гелия можно выразить как $\begin{array}{|c|} \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array}$ или $1s^2$.

Следующий элемент — ($z = 3$) — литий; с него начинается второй период системы элементов; как показывают данные, приведенные в таблице 2.2, максимальное число электронов на каждом энергетическом уровне равно $2n^2$, в K -слое может находиться максимум 2 электрона ($2 \cdot 1^2 = 2$), в L -слое — 8 электронов ($2 \cdot 2^2 = 8$), в M -слое — 18 электронов ($2 \cdot 3^2 = 18$). У лития ($Z = 3$) третий электрон уже не может разместиться на орбитали K -слоя: это противоречит принципу Паули. Поэтому он занимает s -состояние второго энергетического уровня (L -слой, $n = 2$). Его электронная структура записывается формулой $1s^2 2s^1$, что соответствует схеме:



В атоме лития на $2s$ -орбитали находится один электрон. Во время реакций атом лития отдает один $2s$ -электрон, превращаясь в однозарядный ион Li^+ , при этом его заполненный K -слой становится наружным.

В атоме бериллия ($Z = 4$) происходит завершение заполнения 29-орбитали электронами. В атоме бериллия нет одиночных электронов, все они парные. Но когда атом бериллия принимает энергию, то он переходит в легко подвижное состояние; в это время один его электрон переходит на более высокий энергетический уровень:



Для элемента бора ($Z = 5$) соответственно $(n + l) = 3$ имеет состояние $n = 2$; $l = 1$. Поэтому его электронная структура записывается так:

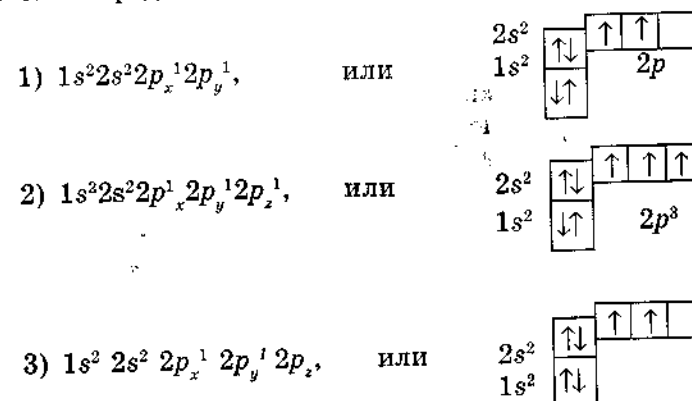


В атоме бора пятый электрон занимает одну из трех вакантных p -орбиталей. В устойчивом состоянии атом бора имеет один непарный электрон.

Для определения электронных состояний атомов углерода и следующих за ним элементов нужно знать **правило Гунда: суммарный спин электронов в данном подуровне должен быть максимальным**.

Это объясняется тем, что отрицательно заряженные электроны отталкиваются друг от друга и по возможности стремятся занять разные ячейки. Если два электрона займут одну орбиталь, то их суммарный спин будет равен нулю. Заполнение электронами двух орбиталей дает суммарный спин, равный единице.

Следовательно, согласно правилу Гунда, электронные конфигурации атомов углерода (1), азота (2) и кислорода (3) могут быть представлены следующим образом:

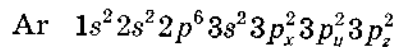
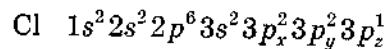
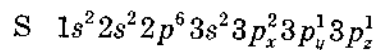
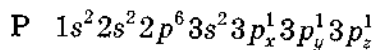
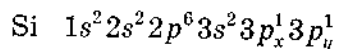
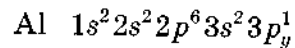
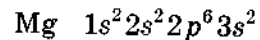
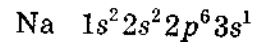


Символами $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ обозначены направления в пространстве их осей.

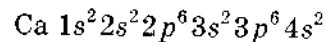
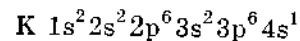
У атома неона ($z = 10$) — $1s^2 2s^2 2p^6$ — завершается заполнение $2p$ -орбитали и тем самым — заполнение второго электронного слоя, емкость которого равна восьми. Это обстоятельство определяет свойства неона. Неон заканчивает ряд элементов II периода в периодической системе элементов. То,

что в атоме неона нет единичных (непарных) электронов и все энергетические уровни, существующие в атоме неона, полностью заполнены, объясняет высокую степень устойчивости его атомов и его инертность (не получено ни одного соединения неона с другими элементами).

Заполнение энергетических уровней в атомах элементов третьего периода происходит аналогично элементам второго периода:

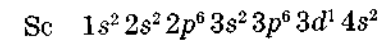


У самого последнего элемента третьего периода — аргона $z = 18$, $n = 3$ и $l = 1$. Так как $n + l = 4$, то у аргона $3s$ - и $3p$ -подуровни целиком заполнены электронами, но остаются незанятыми все орбитали $3d$ -подуровня. Однако у следующих за аргоном элементов — калия ($z = 19$) и кальция ($z = 20$) — заполнение третьего электронного слоя временно прекращается и начинает формироваться s -подуровень четвертого слоя: электронное строение атомов калия и кальция выражается следующими схемами:

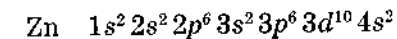


У следующего элемента скандия ($z = 21$) начинают заполняться энергетические уровни, соответствующие $n + l = 5$. Но возникает вопрос: какой из подуровней с одинаковой суммой $n + l$ должен заполняться — $3d$ ($n = 3$, $l = 2$), $4p$ ($n = 4$, $l = 1$) или $5s$ ($n = 5$, $l = 0$)? Оказывается, при одинаковых величинах суммы ($n + l$) энергия электрона тем выше, чем больше значение квантового числа n . Поэтому в подобных случаях поряд-

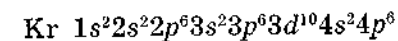
ок заполнения электронами энергетических подуровней определяется **вторым правилом Клечковского**, согласно которому при одинаковых значениях суммы ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа n . В соответствии с этим правилом сначала должен заполняться подуровень $3d$ ($n = 3$), затем подуровень $4p$ ($n = 4$) и, наконец, подуровень $5s$ ($n = 5$). Электронное строение атома скандия выглядит следующим образом:



У атомов следующих за скандием элементов продолжается заполнение $3d$ -орбитали электронами и полностью заканчивается у цинка ($Z = 30$). 10 элементов от скандия до цинка, в атомах которых наблюдается заполнение $3d$ -орбиталей, называется $3d$ -элементами. В периодической системе эти элементы входят в состав дополнительных подгрупп. Строение атома цинка выглядит следующим образом:



Для цинка $n + l = 5$ энергетические уровни, соответствующие $n = 4$ ($l = 1$) и $n = 5$ ($l = 0$), остаются свободными. Согласно правилу Клечковского, у последующих за цинком атомов элементов начинают заполняться орбитами соответствующие $n = 4$ ($l = 1$), т. е. $4p$ -орбитами. Заполнение электронами данной орбитали заканчивается у криптона, который завершает четвертый период. Электронная структура криптона выглядит следующим образом:



Далее следуют тяжелые элементы, для которых так же, как и для предыдущих элементов, присущи аналогичные энергетические состояния; заполнение энергетических уровней в них происходит по тем же правилам (принцип Паули, правила Гунда и Клечковского), как и для предыдущих элементов.

ГЛАВА III

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

3.1. ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И АМОРФНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ

Учение о химической связи — центральный вопрос современной химии. Без нее нельзя понять причин многообразия химических соединений, механизм их образования, строения и реакционной способности.

У атома на внешнем энергетическом уровне может содержаться от одного до восьми электронов.

Если число электронов на внешнем уровне атома максимальное, которое он может вместить, то такой уровень называется *завершенным*.

Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Таковы внешние уровни атомов благородных газов. У гелия на внешнем уровне два электрона (s^2), у остальных — по восемь электронов (ns^2np^6). Внешние уровни атомов других элементов незавершенные, и завершаются они в процессе химического взаимодействия. Химическая связь образуется за счет валентных электронов, но осуществляется она по-разному. Различают четыре основных типа химических связей: *ковалентную, ионную, металлическую и водородную*.

Химическая связь, осуществляемая электронами и ионами, называется *ковалентной*. Это двухэлектронная и двухцентровая (удерживает два ядра) связь. Соединения с ковалентной связью называются гомеополлярными, или атомными.

Характер химической связи зависит от строения природы атомов. Свойства химических связей во многом зависят от свойств атома так называемой электроотрицательности.

Электроотрицательность элемента называют способность его атома притягивать и удерживать около себя электроны.

По мере возрастания зарядов ядер атомов в природе число электронов во внешнем слое увеличивается, радиус атома уменьшается, и одновременно уменьшается легкость отдачи электрона с этого слоя, т. е. возрастает электроотрицательность.

Однако нам известно, что в периодах с увеличением порядкового номера элемента отдача электрона атома усложняется и присоединение электронов облегчается. Значит, в периодах слева направо, а в основных группах снизу вверх электроотрицательность элементов увеличивается.

Поэтому среди химических элементов самым электроотрицательным является фтор. Фтор в периодической таблице (не считая инертных газов) расположен в правой верхней части. Являясь наиболее электроотрицательным элементом, фтор может принимать только один электрон.

По величине относительной электроотрицательности кислород является вторым элементом. Поэтому в химических реакциях (кроме фтора) он является окислителем, так как принимает электрон.

Элементы — неметаллы, кроме фтора, в зависимости от того, с каким элементом они соединяются, могут проявить положительную или отрицательную степень окисления.

Химические элементы следующего порядка можно разместить в порядке возрастания значений относительно электроотрицательности.

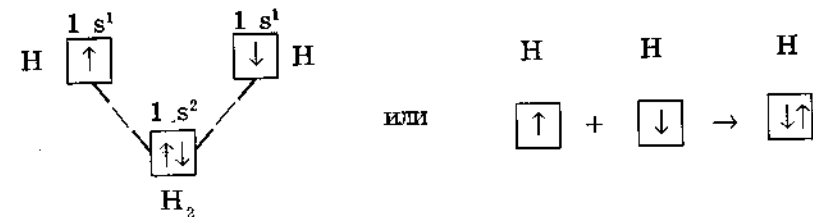
Si, As, H, P, Se, I, C, S, Br, Cl, N, O, F

При соединении химических элементов друг с другом электроны будут смещаться к более электроотрицательному атому, т. е., соответственно, вышеуказанному ряду слева направо.

Изображать химические связи принято по-разному:

1) с помощью электронов в виде точек, оставленных у химического знака элемента. Тогда образование молекулы водорода можно показать, как $H + H \rightarrow H : H$;

2) с помощью квантовых ячеек (орбиталей), как размещение двух электронов с противоположными спинами в одной молекулярной квантовой ячейке:



Схема, расположенная слева, показывает, что молекулярный энергетический уровень ниже исходных атомных уровней, а значит, молекулярное состояние вещества более устойчиво, чем атомное;

3. Часто, особенно в органической химии, ковалентную связь изображают черточкой (штрихом) (например, H—H), которая символизирует пару электронов.

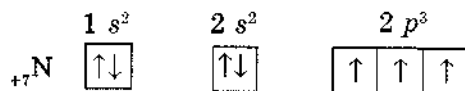
Образование химической связи происходит за счет неспаренных электронов каждого атома, которые связываются в общую пару электронов, называемую также поделенной парой.

Различают две разновидности ковалентной связи: *неполярную* и *полярную*.

В случае неполярной ковалентной связи электронное облако, образованное общей парой электронов, или электронное облако связи распределяется в пространстве симметрично относительно ядер обоих атомов. Примером являются двухатомные молекулы, состоящие из атомов одного элемента: H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 , F_2 и др., в которых электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам.

Рассмотрим схему образования неполярной ковалентной химической связи на примере молекулы азота N_2 :

1. Напишем электронную схему размещения электронов по уровням и подуровням в атоме:



2. В молекуле азота N_2 атомы имеют три общие электронные пары.



3. В каждом атоме азота на внешнем энергетическом уровне оставшиеся неподеленные электронные пары обозначаем следующим образом:

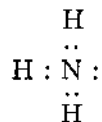


Полярная ковалентная связь. В случае полярной ковалентной связи электронное облако связи смещено к атому с большей относительной электроотрицательностью. Примером могут служить молекулы летучих неорганических соединений HCl , H_2O , H_2S , NH_3 и др.

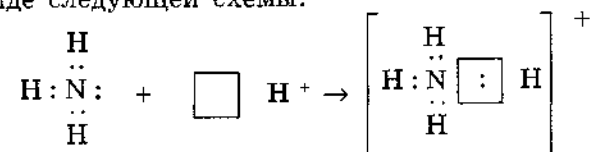
Ковалентная связь образуется не только за счет перекрытия одноэлектронных облаков, — это обменный механизм образования ковалентной связи.

Возможен и другой механизм ее образования — донорно-акцепторный. В этом случае химическая связь возникает за счет двухэлектронного облака одного атома и свободной орбитали другого атома. Рассмотрим в качестве примера механизм образования иона аммония NH_4^+ .

В молекуле аммиака атом азота имеет неподеленную пару электронов (двухэлектронное облако):



У иона водорода свободна (не заполнена) $1s$ -орбиталь, что можно обозначить как $\square \text{H}^+$. При образовании иона аммония двухэлектронное облако азота становится общим для атомов азота и водорода, т. е. оно превращается в молекулярное электронное облако, и таким образом возникает четвертая ковалентная связь. Процесс образования иона аммония можно представить в виде следующей схемы:



Заряд иона водорода становится общим (делокализован, т. е. рассредоточен между всеми атомами), а двухэлектронное облако (неподеленная электронная пара), принадлежащее азоту, становится общим с водородом. В схемах изображение ячейки часто опускается.

Атом, представляющий неподеленную электронную пару, называется **донором**, а атом, принимающий ее (т. е. представляющий свободную орбиталь), называется **акцептором**.

Металлическая связь. Элементы металлов образуют простые вещества — **металлы**. В обычных условиях — это кристаллические вещества (кроме ртути). На рисунке 3.1. представлена схема кристаллической решетки металла.

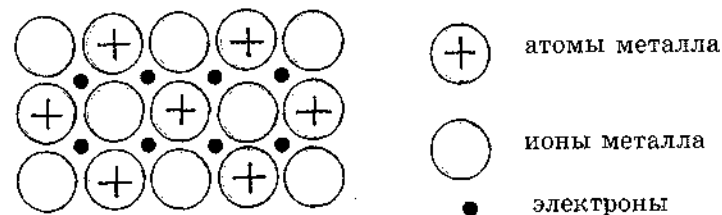


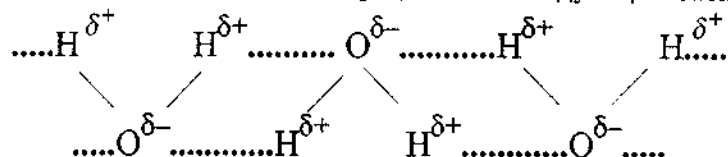
Рис. 3.1. Металлическая связь в металлической решетке

У атомов металлов имеется избыток валентных орбиталей и недостаток электронов. При сближении атомов в результате образования кристаллической решетки валентные орбитали соседних атомов перекрываются из одной орбитали в другую, осуществляя связь между всеми атомами кристалла металла. Такой тип химической связи называется **металлической связью**.

Водородная связь. Водородная связь возникает между молекулами, в состав которых входят водород и сильно электроотрицательный элемент (O , F , N). Поскольку в такой молекуле общая электронная пара сильно смещена от водорода к атому электроотрицательного элемента, а положительный заряд во-

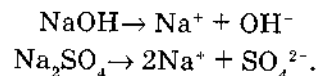
дорода сконцентрирован в малом объеме, то протон взаимодействует с неподеленной электронной парой другого атома или иона, обобществляя ее. (HF , H_2O , NH_3) в результате образуется вторая, более слабая связь, получившая название водородной.

Рассмотрим в качестве примера молекулу воды. В жидкой воде наряду с обычными молекулами H_2O содержатся ассоциированные молекулы, т. е. соединенные в более сложные агрегаты $(\text{H}_2\text{O})_n$, благодаря образованию водородных связей ($n = 2, 3, 4$.) Обычно водородную связь обозначают точками и этим указывают, что она намного слабее ковалентной связи. Тем не менее она ответственна за ассоциацию молекул. Например, водородную связь воды можно представить следующей схемой:



В твердой воде (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами воды согласно вышеуказанной схеме. С понижением температуры увеличение объема объясняется наличием водородной связи. Молекулы образуют слои.

Ионная связь. Ионная связь возникает в результате взаимодействия атомов, резко отличающихся друг от друга по электроотрицательности. Например, типичные металлы Li , Na , K , Ca , Sr , Ba образуют ионную связь с типичными неметаллами, в основном, с галогенами. Однако следует отметить, что щелочные металлы, даже с такими электроотрицательными элементами, как кислород и сера, не образуют полную ионную связь. Ионная связь образуется не только между щелочными металлами и галогенами, но также и в соединениях щелочей и солей. Например, в соединениях гидроксида натрия NaOH и сульфата натрия Na_2SO_4 существует ионная связь между атомами натрия и кислорода (все остальные связи являются полярной ковалентной связью). Поэтому щелочи и соли в воде диссоциируют по следующей схеме:



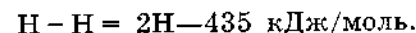
В механизме возникновения неполярной ковалентной, полярной ковалентной и ионной связей нет принципиального различия. Они различаются лишь степенью поляризации (смещения) общих электронных пар.

Характерные свойства ковалентной связи — ее длина, энергия насыщаемости и направленность.

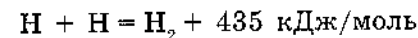
Длина связи — это межъядерное расстояние. Химическая связь тем прочнее, чем меньше ее длина. Однако мерой прочности связи является энергия связи.

Энергия связи определяется количеством энергии, которое необходимо для разрыва связи. Обычно она измеряется в килоджоулях, отнесенных к 1 молю вещества. Так, согласно опытным данным, длина связи молекулы H_2 (водорода) соответственно составляет 0,074, а энергия связи соответственно равна 435 кДж/моль.

Процесс разрыва связи в виде термохимических уравнений можно изобразить следующим образом:



Следовательно, при образовании 1 моль водорода выделяется столько же энергии:

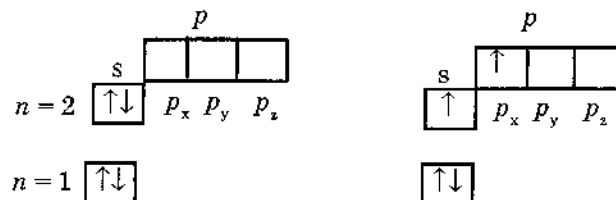


На внешнем уровне атома кислорода имеется два неспаренных электрона. Орбитали их взаимно перпендикулярны, т. е. располагаются относительно друг друга под углом 90° . При образовании молекулы воды орбиталь каждого p -электрона перекрывается орбиталью $1s$ -электрона атома водорода. Химические связи в этом случае должны быть направлены под углом 90° .

Экспериментально найдено, что угол между связями в молекуле воды равен $104,5^\circ$. Таким образом, атом кислорода с двумя неспаренными p -электронами образует с водородом молекулу воды, которая имеет угловую форму.

Ковалентные связи, образуемые многовалентными атомами, всегда имеют пространственную направленность. Углы между связями называются *валентными*.

Очень часто электроны, участвующие в образовании ковалентной связи, находятся в различных состояниях, например, один — в s -, другой — в p -орбиталях. Казалось бы, что и связи в молекуле по прочности должны быть неравноценными. Однако опыт показывает, что они равнозначны. Это явление объясняется представлением о гибридизации атомных орбиталей. Рассмотрим гибридизацию валентных орбиталей на примере образования молекул хлорида бериллия BeCl_2 и метана CH_4 . Переход атома бериллия в возбужденное состояние сопровождается разъединением спаренных электронов, т. е. распадом двухэлектронного облака ($2s^2$) на одноэлектронные. Схематически это можно изобразить так:



Перевод $2s$ -электрона на $2p$ -орбиталь, т. е. переход атома в возбужденное состояние, требует затраты энергии, которая с избытком компенсируется в реакции за счет образования двух связей. В возбужденном состоянии присоединяются два атома хлора:



Обе связи $\text{Be}-\text{Cl}$ одинаково прочны и расположены под углом 180° . Одинаковая прочность связей объясняется гибридизацией валентных (внешних) орбиталей, т. е. смещением их и выравниванием по форме и энергии. В этом случае первоначальная форма и энергия электронных орбиталей атома взаимноизменяются и образуются электронные орбитали одинаковой формы и энергии. Гибридная орбиталь ассиметрична и сильно вытянута по одну сторону от ядра (рис. 3.2).

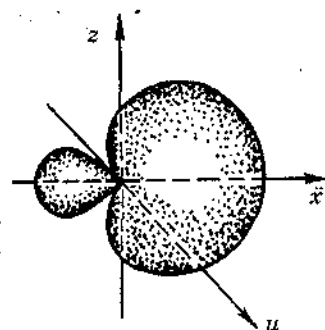


Рис. 3.2. Форма sp -гибридной орбитали

Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, прочнее связи с участием электронов негибридных (чистых) s - и p -орбиталей, так как при гибридизации происходит большее перекрывание. Гибридизация осуществляется тогда, когда в образовании связей данного атома участвуют электроны разного типа (в нашем примере s - и p -электроны). При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных. Таким образом, в образовании химической связи в молекуле BeCl_2 участвуют один s - и один p -электрон центрального атома, т. е. бериллия. В этом случае происходит sp -гибридизация орбиталей (рис. 3.3).

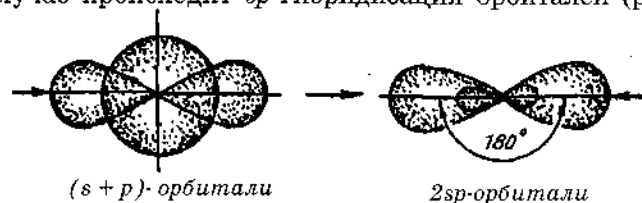


Рис. 3.3. sp -гибридизация валентных орбиталей

Две гибридные орбитали ориентируются под углом 180° друг к другу, т. е. молекула BeCl_2 имеет линейную форму — все три атома расположены на одной линии (рис. 3.4.)

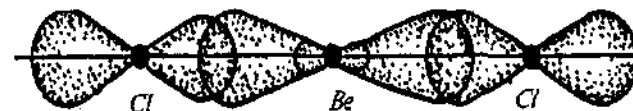


Рис. 3.4. Линейная молекула BeCl_2

В молекуле хлорида бора BCl_3 осуществляется sp^2 -гибридизация орбиталей центрального атома (читается: «эс-пэ-два-гибридизация»).

У атома бора (электронная структура $1s^2 2s^2 2p^1$, в возбужденном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$) в гибридизации участвуют орбитали одного s -и двух p -электронов, что приводит к образованию трех гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° (рис 3.5.)

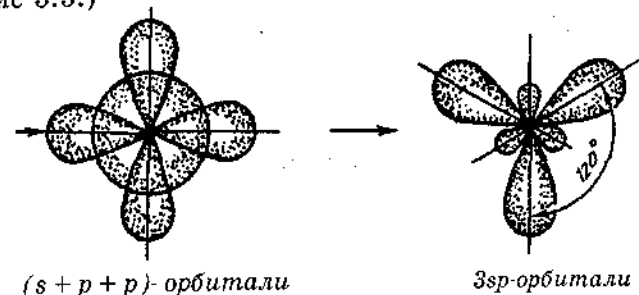


Рис. 3.5. sp^2 - Гибридизация валентных орбиталей

Молекула BCl_3 плоского равностороннего треугольника с атомом B в центре. Угол между осями гибридных орбиталей составляет 120° , все четыре атома лежат в одной плоскости (рис. 3.6.)

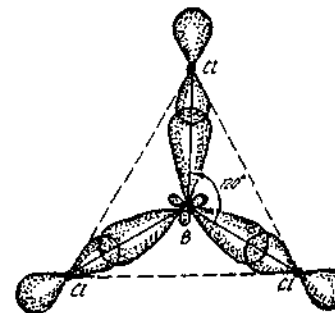
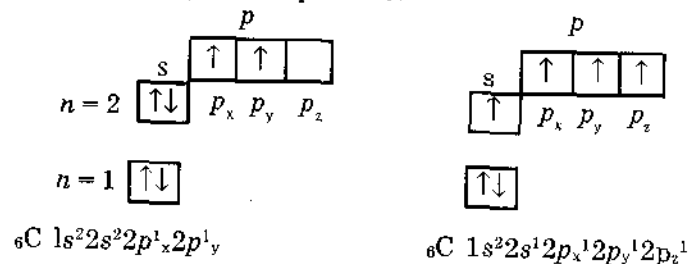
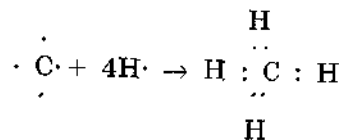


Рис. 3.6. Плоская треугольная молекула BeCl_3

При образовании молекулы метана атом углерода переходит в возбужденное состояние, сопровождающееся разьединением спаренных $2s$ -электронов, т. е. распадом двух электронных облаков на одноэлектронные:



Как видно из схемы, атом углерода в основном состоянии имеет два неспаренных электрона (двухвалентен), в возбужденном состоянии (обозначено звездочкой) четыре (четыревалентен) и может присоединить четыре атома водорода:



При образовании молекулы метана у атома углерода подверглись гибридизации орбитали одного s - и трех p -электронов и получились четыре одинаковые гибридные орбитали (рис 3.7).

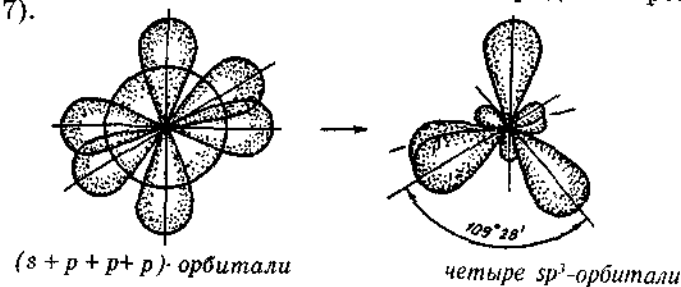


Рис. 3.7. sp^3 -гибридизация валентных орбиталей

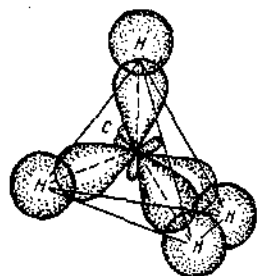


Рис. 3.8. Схема образования химических связей в тетраэдрической молекуле метана

Такая гибридизация называется sp^3 -гибридизацией (читается эспэ-три-гибридизацией). Валентный угол между осями гибридных орбиталей составляет $109^\circ 28'$. В результате перекрывание четырех гибридных sp^3 -орбиталей атома углерода и s -орбиталей четырех атомов водорода образуется прочная молекула метана с четырьмя одинаковыми связями (рис. 3.8).

Кристаллическое и аморфное состояние веществ. Известно, что вещества находятся в трех состояниях: газообразном, жидком и твердом.

В газообразном и жидком состояниях структурные частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены беспорядочно, межмолекулярные силы притяжения недостаточно удерживают их в одном месте, поэтому такие вещества не имеют определенной формы.

Твердые вещества, в отличие от газообразных и жидких, имеют определенную твердую форму, независимо от условий, в которых они находятся.

Твердые вещества в зависимости от внутреннего строения, т. е. от расположения частиц, могут быть кристаллическими и аморфными. Одно и то же вещество может находиться в кристаллическом и в аморфном состоянии (например, кварц и в кристаллическом и в аморфном состоянии — песчаная глина). Кристаллическое состояние более устойчиво, чем аморфное.

В природе вещества чаще находятся в аморфном состоянии. Природные и синтезированные смолы всегда бывают в аморфном состоянии. Типичным представителем аморфных веществ является силикатное стекло. По строению аморфные вещества схожи с жидкими, но отличаются слабыми движениями частиц. Переход от твердого в жидкое состояние при определенной температуре является особенностью кристаллических веществ.

В кристаллических веществах частицы расположены упорядочено, образуя пространственную кристаллическую решетку. Почти все твердые вещества имеют кристаллическое строение. Структуру кристаллов называют **кристаллической решеткой**. Ее могут образовывать как одинаковые, так и разные частицы.

В зависимости от вида частиц и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решеток: ионные, атомные, молекулярные и металлические.

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярных и неполярных), называют **молекулярными**. Молекулы в таких решетках соединены между собой сравнительно слабыми межмолекулярными силами.

Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления, нерастворимы или малорастворимы в воде, их растворы почти не проводят электрический ток.

Число неорганических веществ с молекулярной решеткой невелико. Примером их являются лед, азот, водород, кислород,

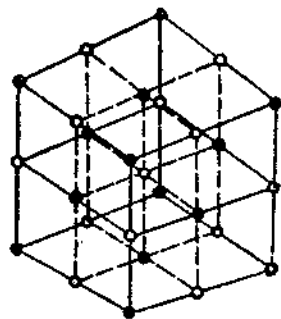


Рис. 3.9.
Кристаллическая решетка
NaCl

твердый оксид углерода. Большинство кристаллических органических соединений имеют молекулярную решетку.

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются *ионными*. Их образуют вещества с ионной связью. Примером может служить кристалл хлорида натрия, в котором, как уже отмечалось, каждый ион натрия окружен шестью хлорид-ионами, а каждый хлорид-ион — шестью ионами натрия. Такому расположению соответствует

наиболее плотная упаковка, если ионы представить в виде шаров, размещенных в кристалле (рис. 3.9).

Связи между ионами в таком кристалле весьма прочны. Потому вещества с ионной решеткой обладают сравнительно высокой твердостью. Они тугоплавки и малолетучи.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называются *атомными*. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером может служить алмаз — одна из модификаций углерода. Алмаз состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами. Они имеют высокие температуры плавления (у алмаза свыше 1500 °C), прочны и тверды, практически нерастворимы в жидкостях.

Атомная кристаллическая решетка характерна для твердого бора, кремния, германия и соединений некоторых элементов с углеродом и кремнием. В твердом состоянии металлы образуют металлические кристаллические решетки.

Последние обычно описывают как сочетания катионов металла, связанных воедино валентными электронами, т. е. отрицательно заряженным, «электронным газом». Электроны электростатически притягивают катионы, обеспечивая стабильность решетки.

Среди всех видов кристаллических решеток молекулярные — самые непрочные, так как они удерживаются только за счет сил межмолекулярного притяжения без участия энергии химической связи. В связи с этим вещества с молекулярной кристаллической решеткой имеют наиболее низкие температуры плавления. Наиболее прочные решетки — атомные, где имеет место ковалентная связь.

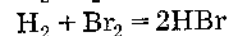
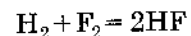
ГЛАВА IV СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

4.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

Скорость химической реакции зависит от:

- природы реагирующих веществ;
- концентрации реагирующих веществ;
- температуры;
- присутствия катализаторов;
- давления для газовых реакций;
- измельчения для твердых веществ;
- радиоактивного облучения.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и определяется прежде всего природой реагирующих веществ. Чем реакционно способнее реагирующие вещества, тем скорее протекает реакция. Например:

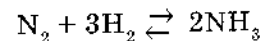


Первая реакция протекает при температуре 200° С мгновенно, а вторая реакция даже при нагревании идет медленно. Водород и фтор реакционно способнее, чем водород и бром, поэтому первая реакция протекает энергичнее.

Влияние концентраций реагирующих веществ. Чтобы осуществилось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Исходя из этого и в результате многочисленных опытов двумя норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге в 1867 г. был сформулирован закон действующих масс.

Скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Например, реакция образования аммиака:



Прямая реакция: $V_1 = k [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3$; обратная реакция $V_2 = k_2 [\text{NH}_3]^2$, где $[\text{N}_2]$ и $[\text{H}_2]$ — соответственно молярная концентрация N и NH_3 ; k_1 и k_2 — коэффициенты пропорциональности, называемой константой скорости реакции.

Для каждой реакции при определенной температуре величина k постоянная.

Нетрудно установить физический смысл константы скорости k : она численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или когда их произведение равно единице.

Константа скорости реакции k зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от их концентраций.

Скоростью гетерогенной реакции называется количество вещества, вступающего в реакцию или образующегося при реакции за единицу времени на единицу площади поверхности фаз.

Влияние температуры. Зависимость скорости реакции от температуры определяется правилом Вант Гоффа: при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_1} , V_{t_2} — скорость реакции соответственно при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах, γ — температурный коэффициент скорости реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10° .

У очень больших молекул, например, в биохимических реакциях с участием молекул белков температурный коэффициент бывает очень большим. Например, при денатурации альбумина яйца (процесс, происходящий при варке яйца) с повышением температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 50 раз.

Энергия активации. Сильное изменение скорости реакций с изменением температуры объясняется теорией активации. Согласно этой теории, в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Неактивные частицы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию, — этот процесс называется активацией. Один из способов активации — увеличение температуры: при повышении температуры число активных частиц сильно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

Энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, называется *энергией активации*.

Ее определяют опытным путем, обозначают буквой E_a и обычно выражают в кДж/моль. Энергия активации E_a — один из основных параметров, который характеризует скорость химического взаимодействия. Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше скорость реакции и наоборот. Например, $(\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI})$, $E_a = 167,4$ кДж/моль.

4.2. ПОНЯТИЕ О КАТАЛИЗЕ И КАТАЛИЗАТОРАХ. КАТАЛИЗ

Вещества, не расходующиеся в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами.

Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом.

Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются каталитическими.

Одни катализаторы сильно ускоряют реакцию — *положительный катализ*, или просто катализ, другие замедляют — *отрицательный катализ*. Примерами положительного катализа могут служить получение серной кислоты, окисление аммиака в азотную кислоту с помощью платинового катализатора и др. Примерами отрицательного катализа являются замедление взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха в присутствии этилового спирта или уменьшение скорости разложения пероксида водорода в присутствии небольшого количества серной кислоты (0,0001 мас. частей) и др. Отрицательный катализ часто называют ингибированием, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции, — ингибиторами (механизм действия последних отличен от действия катализаторов).

Различают два вида катализа — *гомогенный* (однородный) и *гетерогенный* (неоднородный) катализ.

При *гомогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему — газовую или жидкую, между катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела.

При *гетерогенном катализе* реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз.

В этом случае между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор — твердое вещество, а реагирующие вещества — газы или жидкости.

Говоря о катализаторах, нельзя не упомянуть о ферментных процессах, происходящих в живых организмах.

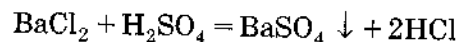
Ферменты — это сложные вещества белкового происхождения, обладающие узкоспецифическим каталитическим действием. Многие жизненные процессы, в том числе процессы пищеварения, без ферментов были бы невозможны. Некоторые ферменты удается выделить в чистом виде и использовать в лабораторных и даже в промышленных условиях.

4.3. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Все химические реакции можно разбить на две группы: *необратимые* и *обратимые* реакции.

Реакции, которые протекают только в одном направлении и завершаются полным превращением исходных реагирующих веществ в конечные вещества, называются необратимыми.

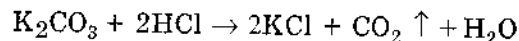
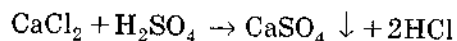
Примером такой реакции может служить реакция между хлоридом бария и серной кислотой:



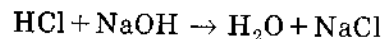
В уравнениях необратимых реакций между левой и правой частями ставят стрелку или знак равенства.

Необратимыми называются такие реакции, при протекании которых:

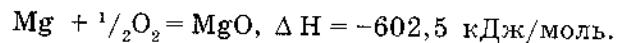
1) образующиеся продукты уходят из сферы реакции выпадают в виде осадка, выделяются в виде газа, например:



2) образуется малодиссоциированное соединение, например, вода:



3) реакция сопровождается большим выделением энергии, например, горение магния:



Обратимыми называются такие реакции, которые одновременно протекают в двух взаимно противоположных направлениях.

В уравнениях обратимых реакций между левой и правой частями ставят две стрелки, направленные в противоположные стороны. Примером такой реакции может служить синтез аммиака из водорода и азота:



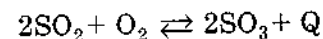
В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами (изменение температуры, давления и др.) их делают практически необратимыми.

Обратимые реакции не доходят до конца и заканчиваются установлением химического равновесия.

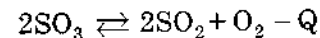
На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрация реагирующих веществ, температура, для газообразных веществ — и давление. При изменении одного из параметров равновесие нарушается и концентрация всех реагирующих веществ изменяется до тех пор, пока не установится новое равновесие, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением (или сдвигом) химического равновесия*.

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ, температуры, и давления (в случае газовых реакций) определяется общим положением, известным под названием принципа подвижного равновесия, или *принципа Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие (изменяется концентрация, температура, давление), то оно благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет воздействие.

Например, при производстве серной кислоты требуется получить оксид серы (VI) на основании следующей реакции:



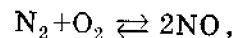
Эта реакция экзотермическая и обратимая. При повышении температуры равновесие сместится в сторону эндотермической реакции.



Поэтому в газовой схеме концентрация оксида серы (VI) уменьшается. Чтобы определить влияние давления на смещение равновесия, необходимо подсчитать число молекул в левой и правой частях уравнения. В приведенном примере в левой части уравнения содержатся три молекулы, а в правой две. Поскольку увеличение давления должно благоприятство-

вать процессу, ведущему к уменьшению числа молекул, то в данном случае равновесие сместится в сторону продукта реакции. Очевидно, уменьшение давления сместит равновесие в сторону исходных веществ.

Если же в уравнении обратимой реакции число молекул в левой части равно числу молекул в правой части, например,



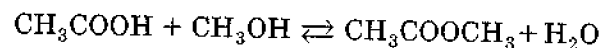
то изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Следует отметить, что все катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия влияния не оказывают, а только способствуют более быстрому его достижению.

Способы смещения равновесия в желаемом направлении, основанные на принципе Ле Шателье, играют огромную роль в химии.

Синтез аммиака и многие другие промышленные процессы были освоены благодаря применению способов смещения равновесия в направлении, обеспечивающем высокий выход получаемого вещества.

Во многих процессах смещение химического равновесия в сторону продуктов реакции достигается путем вывода образующихся веществ из сферы реакции. Так, например, чтобы сместить равновесие в реакции этерификации



в сторону образования метилацетата, в систему вводят серную кислоту, поглощающую воду.

ГЛАВА V

РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ, ИСТИННЫЕ РАСТВОРЫ И КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

5.1. ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Процесс растворения — физико-химический процесс, а растворы — физико-химические системы.

Дисперсные системы. Если одно вещество легко раздроблено и равномерно распределено в другом веществе, возникает *дисперсная система*. Раздробленное вещество называется *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза, — *дисперсной средой* (например, мелко раздробленная глина, распределенная в воде. Дисперсной средой в этом случае является вода, дисперсной фазой — глина).

Дисперсные системы можно разделить на грубодисперсные системы (взвеси), коллоидные растворы и истинные растворы. Это зависит от размеров частиц дисперсной фазы.

1. Растворы, в которых размер частиц дисперсной фазы не превышает 1 нанометра ($1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см} = 10^{-9} \text{ м}$), называются *истинными*. Истинные растворы в зависимости от свойств дисперсной фазы делятся на:

- *молекулярно-дисперсную систему*, если фаза образована из неэлектролитов (мочевина, сахар, глюкоза, спирт и т. д.);
- *ионно-дисперсную систему*, если фаза образована из электролитов (соли, кислоты и т. д.).

Истинные растворы наиболее устойчивые среди дисперсных систем, однородный раствор их нельзя фильтровать через бумажный фильтр, нельзя увидеть под микроскопом, они не пропускают лучи света.

2. В *коллоидных* растворах размер частиц дисперсной фазы колеблется в пределах от 1 до 100 нм (например, желатин, раствор золота, серебра и др.).

Коллоидные растворы значительно более устойчивы, их можно фильтровать через бумажный фильтр.

3. Размер *грубодисперсных* систем превышает 100 нм. Грубодисперсные системы не пропускают лучи света, частицы их достаточно крупные, их можно увидеть в микроскоп, фильтровать через бумажный фильтр. Обычно они быстро расслаиваются при хранении.

Из всех трех систем наиболее значимой является коллоидная дисперсная система. Она участвует в обменных и питательных процессах растений.

Жидкие коллоидные системы с частицами дисперсной фазы называются *коллоидными растворами*, или *золами*. Если в коллоидных растворах дисперсной средой является вода, такой раствор называется гидрозо, если бензол — бензозол, спирт — алкозол и т. д. В некоторых случаях коллоидные дисперсные системы, переходя от жидкого состояния в твердое, образуют гели. В этих случаях золи называют гелями, например, гидрогель, бензогель, алкоголь и т. д.

Наряду с вышеуказанным, в коллоидных системах между частицами дисперсной фазы и средой существует определенная связь и сила воздействия.

Если вокруг фазовых частиц мало молекул среды, такая система называется *лиофобной* (греч. lyo — растворяю, phobos — страх, нелюбовь; лиофобный — не любящий, чуждающийся растворителя). В качестве примера коллоидных растворов в воде можно привести хлорид серебра, золота, железа и др. металлов.

Если вокруг фазовых частиц много молекул среды, такая система называется *лиофильной* (греч. phileo — люблю, лиофильный — любящий растворитель). Например водный раствор крахмала, белка, клея.

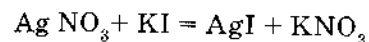
Коллоидные растворы по величине размеров частиц занимают промежуточное состояние между грубодисперсными и молекулярными системами, поэтому их получают двумя способами — способом диспергации и конденсации.

Диспергация — способ, основанный на дроблении частиц до размеров фаз коллоидных систем.

Конденсация. Конденсационный способ образования дисперсных систем связан с выделением новой фазы из гомогенной системы, находящейся в метастабильном состоянии, например, кристаллизация из пересыщенного раствора, конденсация пересыщенного пара и т. п.

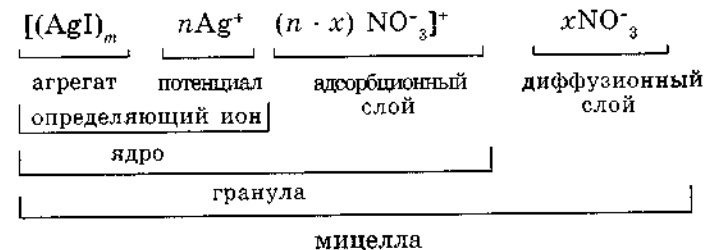
Если при химической реакции образуется труднорастворимое соединение, то оно при определенных условиях может быть получено в виде коллоидного раствора.

Рассмотрим в качестве примера образование коллоидного раствора AgI:



Кристалл вместе с двойным электрическим слоем называется мицеллой. Ее строение принято изображать в виде фор-

мулы. Для рассмотренного выше случая формула мицеллы может быть записана следующим образом:



Если в избытке KI, формула мицеллы должна быть записана следующим образом:



5.2. ОСМОС И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Как известно, при растворении веществ даже без перемешивания вследствие диффузии раствор постепенно становится однородным, т. е. концентрация во всех его частях становится одинаковой.

Рассмотрим случаи, когда раствор (C_1) отделен от чистого растворителя (C_2) полупроницаемой перегородкой (пергамент, коллодиевая пленка, целлофан и т. п.) (рис. 5.1.)

1. Растворенное вещество не может проникнуть через такую перегородку в растворитель, возможно только проникновение молекул растворителя через перегородку в раствор. Таким образом, концентрация раствора постепенно будет уменьшаться вследствие разбавления его растворителем. Процесс проникновения растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

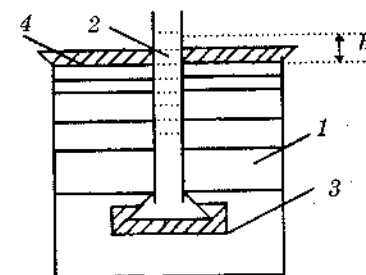


Рис. 5.1. Схема прибора осмометра:

- 1 — растворитель;
- 2 — раствор; 3 — полупроницаемая перегородка;
- 4 — герметичная пробка

2. Однако движение частиц растворенного вещества и растворителя может стать направленным, если привести в соприкосновение два раствора с разными концентрациями ($\Delta C = C_1 - C_2$). Молекулы растворителя и растворенного вещества будут диффундировать преимущественно в том направлении, где их концентрация ниже. Так, например, если $C_1 > C_2$, то молекулы растворителя с большей скоростью будут переходить в раствор с концентрацией C_1 , а молекулы растворенного вещества — в раствор с концентрацией C_2 . Диффузия может стать односторонней, если растворы разделить полупроницаемой перегородкой, пропускающей только молекулы растворителя. При условии, что $C_1 > C_2$, молекулы растворителя с большей скоростью будут диффундировать в направлении $C_2 \rightarrow C_1$, и объем раствора с концентрацией C несколько возрастает. Такая односторонняя диффузия растворителя через полупроницаемую перегородку называется **осмосом**. Осмос прекращается тогда, когда скорости перехода молекул растворителя через полупроницаемую перегородку в обоих направлениях становятся одинаковыми. Для количественной характеристики осмотических свойств растворов по отношению к чистому растворителю вводится понятие об осмотическом давлении, равном силе, приходящейся на единицу площади поверхности и заставляющей проникать молекулы растворителя через полупроницаемую перегородку. Сила, уравнивающая изнутри раствора давление этого столба жидкости, называется **осмотическим давлением**. Величина осмотического давления измеряется тем давлением извне, при котором осмос прекращается.

1. Осмотическое давление зависит от температуры раствора и его концентрации (закон Бойла-Мариотта):

$$\pi_1/\pi_2 = c_1/c_2$$

2. При неизменной молярной концентрации осмотическое давление прямопропорционально абсолютной температуре (закон Гей-Люссака).

$$\pi_1/\pi_2 = T_1/T_2$$

Осмотическое давление зависит от температуры и от концентрации раствора. Величина осмотического давления определяется законом Вант-Гоффа: *осмотическое давление раствора численно равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, находясь в газообразной системе в том же объеме и при той же температуре, что и в растворе* ($PV = nRT$).

Полученное уравнение по форме напоминает уравнение состояния идеального газа Менделеева-Клапейрона. Это уравнение позволяет по величине осмотического давления раствора определять молярную массу (а значит, и относительную молекулярную массу) растворенного вещества:

$$nV = nRT, \quad n = \frac{n}{V} RT = cRT$$

где n — молекулярная масса электролитов, V — объем раствора; C — молярная концентрация раствора.

Осмотическое давление растворов электролитов с одинаковой концентрацией в отличие от растворов неэлектролитов может иметь разнообразное значение. Основной причиной этого является распад веществ в растворах на ионы или молекулы относительно простого строения и ассоциация их в растворе. Учитывая вышеуказанное, Вант-Гоффом было введено понятие об изотопическом коэффициенте (i). Обычно величина i устанавливается экспериментально. Например, в растворе N — количество молекул слабых электролитов, n — количество диссоциированных молекул, поэтому количество недиссоциированных молекул равно $(N - n)$, количество образованных ионов $m \cdot n$ (m — количество ионов, образующихся из одной молекулы электролита), общее количество частиц в растворе (концентрация) будет равно $(N - n) + mn$ или $N + n(m - 1)$.

В свою очередь, учитывая, что $i = \frac{c_{эл}}{c_{неэл}}$, вычисляем следующее:

$$i = \frac{c_{эл}}{c_{неэл}} = \frac{N + n(m - 1)}{N} = \frac{N}{N} + \frac{n}{N}(m - 1) = 1 + \alpha(m - 1),$$

где α — степень диссоциации электролита. Чтобы подсчитать i — значение электролита, достаточно знать степень диссоциации и количество ионов, которые образуют электролит.

Например, для NaCl $i = 1 + \alpha$, для CaCl_2 $i = 1 + 2\alpha$ и для FeCl_3 $i = 1 + 3\alpha$.

Учитывая, что молярная концентрация равна $c = nV = m/(M \cdot V)$, уравнение можно записать в виде:

$$\pi = \frac{m}{MV} RT \quad \text{или} \quad M = \frac{m}{\pi V} RT.$$

На основе этих уравнений можно находить давление растворов π , а зная массу растворенного вещества, можно находить молекулярную массу неэлектролитов. Например, в 250 мл растворено 3,0 г углевода, и при 12°C осмотическое давление равно 83,14 кПа.

Относительную молекулярную массу растворенного углевода можно найти следующим образом:

$$M(x) = \frac{3,0 \text{ г} \cdot 8,314 \text{ кПа/моль} \cdot 285 \text{ кДж}}{83,14 \text{ кПа} \cdot 0,25 \text{ л}} = 342 \text{ г/моль}$$

Это значение указывает, что растворенный углевод соответствует сахарозе.

ГЛАВА VI

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИИ

6.1. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТЫ И НЕЭЛЕКТРОЛИТЫ

Хорошо известно, что одни вещества в растворенном или в расплавленном состоянии проводят электрический ток, другие в тех же условиях ток не проводят.

Вещества, распадающиеся на ионы в растворах или расплавах и поэтому проводящие электрический ток, называются *электролитами*. Вещества, которые в тех же условиях на ионы не распадаются и электрический ток не проводят, называются *неэлектролитами*.

К электролитам относятся кислоты, основания и почти все соли, к неэлектролитам — большинство органических соединений, а также вещества, в молекулах которых имеются только ковалентные неполярные или малополярные связи. Электролиты — проводники второго рода. В растворе или расплаве они распадаются на ионы, благодаря чему и протекает ток. Чистая вода электрический ток проводит очень плохо.

Для объяснения особенностей водных растворов электролитов шведским ученым С. Аррениусом в 1887 г. была предложена теория электролитической диссоциации. В дальнейшем она была развита многими учеными на основе учения о строении атомов и химической связи. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям:

1. Электролиты при растворении в воде распадаются (диссоциируют) на ионы — *положительные* и *отрицательные*.

Ионы находятся в более устойчивых электронных состояниях, чем атомы. Они могут состоять из одного атома — это простые ионы (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} и т. д.), или из нескольких атомов — это сложные ионы (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и т. д.).

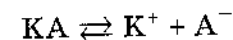
Многие ионы окрашены. Например, ион MnO_4^- имеет малиновый цвет, ион CrO_4^{2-} — желтый, ионы Na^+ и Cl^- — бесцветны. Само название «ион» в переводе с греческого означает «странствующий». В растворе ионы беспорядочно перемещаются («странствуют») в различных направлениях.

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные ионы движутся к катоду, отрицательно заряженные — к аноду. Поэтому первые называются *катионами*, вторые — *анионами*.

Направленное движение ионов происходит в результате их притяжения противоположно заряженными электродами.

3. *Диссоциация* — обратимый процесс: параллельно с распадом молекул на ионы (диссоциация) протекает процесс соединения ионов (ассоциация).

Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости. Например, уравнение диссоциации молекулы электролита KA на катион K^+ и на анион A^- в общем виде записывается так:

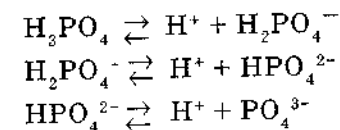


Диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах. С помощью теории электролитической диссоциации дают определения и описывают свойства кислот, оснований и солей.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катиона образуются только катионы водорода. Например: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Так, HCl , HNO_3 — основные кислоты — образуют один катион водорода; H_2S ; H_2CO_3 ; H_2SO_4 — двухосновные, а H_3PO_4 , H_3AsO_4 — трехосновные, так как они образуют соответственно два и три катиона водорода.

Двух- и многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато (постепенно), например:



Диссоциация многоосновной кислоты протекает главным образом по первой ступени, в меньшей степени по второй и в незначительной степени — по третьей. Поэтому в водном растворе, например фосфорной кислоты, наряду с молекулами

H_3PO_4 имеются ионы (в последовательно уменьшающихся количествах) H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} .

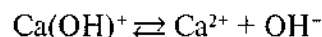
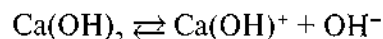
Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве аниона образуются только гидроксид-ионы. Например:



Основания, растворимые в воде, называются *щелочами*. Это основания щелочных, щелочно-земельных металлов: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Ra(OH)_2 , а также NH_4OH . Большинство оснований в воде малорастворимы.

Кислотность основания определяется числом его гидроксильных групп (гидроксогрупп). Например, NH_4OH — одно-кислотное основание, Ca(OH)_2 — двухкислотное, Fe(OH)_3 — трехкислотное и т. д.

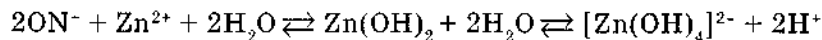
Двух- и многокислотные основания диссоциируют ступенчато.



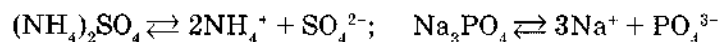
Однако имеются электролиты, которые при диссоциации одновременно образуют катионы водорода и гидроксид-ионы. Эти электролиты называются *амфотерными*, или *амфолитами*. К ним относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома и ряд других веществ. Вода, например, диссоциирует на H^+ и OH^- (в незначительных количествах):



Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием катионов водорода H^+ , и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH^- . Диссоциацию амфотерного гидроксида цинка Zn(OH)_2 можно выразить уравнением:

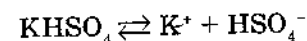


Солями называются электролиты, при диссоциации которых образуются катионы металлов (а также катион аммония NH_4^+) и анионы кислотных остатков. Например:

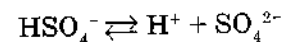


Так диссоциируют средние соли. Кислые же и основные соли диссоциируют ступенчато. У кислых солей вначале отщепляются ионы металлов, а затем катионы водорода.

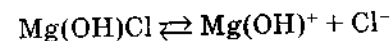
Например:



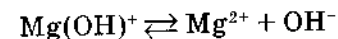
и далее



У основных солей вначале отщепляются кислотные остатки, а затем гидроксид-ионы. Например:



и далее



6.2. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Степень диссоциации и константа диссоциации. Существенным является вопрос о механизме электролитической диссоциации. В самом деле, почему электролиты диссоциируют на ионы? Учение о химической связи атомов помогает ответить на этот вопрос. Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью. Как известно, эти вещества состоят из ионов. При их растворении диполи воды ориентируются вокруг положительного и отрицательного ионов. Между ионами и диполями воды возникают силы взаимного притяжения. В результате связь между ионами ослабевает, происходит переход ионов из кристалла в раствор. При этом, как показано на рисунке 6.1, образуются гидратированные ионы, т. е. ионы, химически связанные с молекулами воды.

Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу полярной ковалентной связи (полярные молекулы). Вокруг каждой полярной молекулы ве-

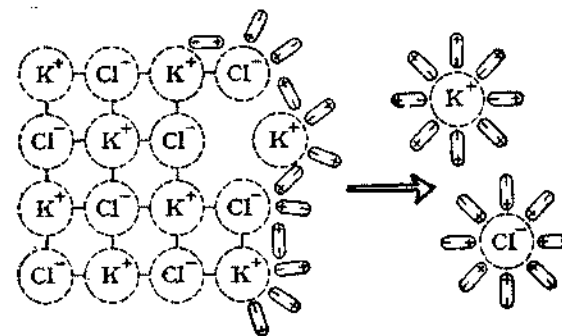
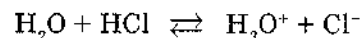


Рис. 6.1. Схема электролитической диссоциации водного раствора хлорида калия

щества также ориентируются диполи воды, которые своими отрицательными полюсами притягиваются к положительно-му полюсу молекулы, а положительными полюсами — к отрицательному. В результате этого взаимодействия связующее электронное облако (электронная пара) полностью смещается к атому с большой электроотрицательностью, полярная молекула превращается в ионную и затем легко образуются гидрированные ионы.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными. Но если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул. Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов — поляризуют молекулу (рис. 6.2). Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла эти ионы гидратируются. При этом ион водорода H^+ (т. е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония H_3O^+ . Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением:



В результате этого процесса молекула HCl расщепляется таким образом, что общая пара электронов остается у атома

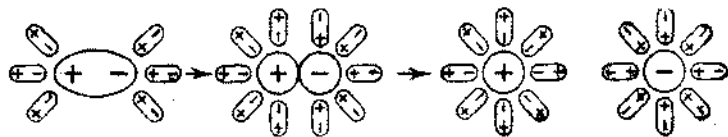


Рис. 6.2. Диссоциация полярных молекул в растворе

хлора, который превращается в ион Cl^- , а протон, внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония H_3O^+ .

Степень диссоциации. Поскольку электролитическая диссоциация — процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации (обозначается греческой буквой α).

Степень диссоциации — это отношение числа распавшихся на ионы молекул N^1 к общему числу растворенных молекул N :

$$\alpha = \frac{N^1}{N}$$

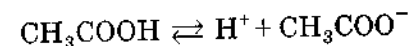
Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, если $\alpha = 1$ или 100 %, то электролит полностью распадается на ионы. Если же $\alpha = 20$ %, то это означает, что на 100 молекул данного электролита 20 распалось на ионы.

Различные электролиты имеют различную степень диссоциации.

В зависимости от степени диссоциации различают электролиты сильные и слабые. Чем больше степень диссоциации, тем сильнее электролиты.

Сильные электролиты, например, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , едкие щелочи и все соли диссоциируют почти нацело (на 100 %). Вместе с тем, к сильным электролитам относятся и те, у которых $\alpha > 30$ %, т. е. более 30 % молекул распалось на ионы. Средние электролиты, например H_3PO_4 и H_2SO_3 , имеют степень диссоциации в пределах от 2 до 30 %, слабые электролиты, например H_3PO_4 и H_2SO_3 , диссоциируют плохо: их α меньше 2 %.

Константа диссоциации. К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации уксусной кислоты



константа равновесия имеет вид

$$K_d = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

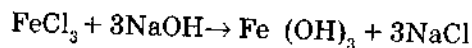
Здесь в числителе дроби стоит концентрация ионов — продуктов диссоциации, а в знаменателе — концентрация недиссоциированных молекул.

Константа равновесия, отвечающая диссоциации слабого электролита, называется *константой диссоциации*.

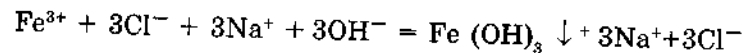
Согласно теории электролитической диссоциации, все реакции в водных растворах электролитов являются реакциями между ионами. Они называются *ионными реакциями*, а уравнения этих реакций — *ионными уравнениями*. Они проще уравнений реакций, записанных в молекулярной форме, и имеют более общий характер. При составлении ионных уравнений реакций следует руководствоваться тем, что вещества малодиссоциированные, малорастворимые (выпадающие в осадок) и газообразные записываются в молекулярной форме. Знак ↓, стоящий при формуле вещества, обозначает, что это вещество уходит из сферы реакции в виде осадка, знак ↑ обозначает, что вещество уходит из сферы реакции в виде газа. Сильные электролиты, как полностью диссоциированные, записывают в виде ионов. Сумма электрических зарядов левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов правой части.

Уравнения реакции между растворами хлорида железа (III) и гидроксида натрия в молекулярной и ионной формах:

1. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме:

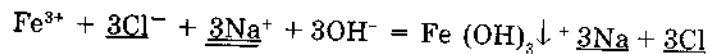


2. Перепишем это уравнение, изобразив хорошо диссоциирующие вещества в виде ионов:

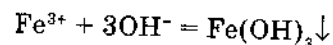


Это ионное уравнение реакции.

3. Исключим из обеих частей ионного уравнения одинаковые ионы, т. е. ионы, не участвующие в реакции (они подчеркнуты):



4. Запишем уравнение реакции в окончательном виде:



Это сокращенное ионное уравнение реакции. Как видно из этого уравнения, сущность реакции сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- , в результате чего образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$. При этом вовсе не имеет значения, в состав каких электролитов входили эти ионы до их взаимодействия.

6.3. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ. ИНДИКАТОРЫ

Вода, как слабый электролит, в незначительной степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Концентрацию ионов обычно выражают в молях ионов в 1 л. Как видно из уравнения диссоциации воды, в ней величины $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ одинаковы. Опытом установлено, что в одном литре воды при комнатной температуре (22°C) диссоциации подвергается лишь 10^{-7} моль воды и при этом образуется 10^{-7} моль/л ионов H^+ и 10^{-7} моль/л ионов OH^- .

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется *ионным произведением воды* (обозначается K_w). При определенной температуре K_w -величина постоянная, численно равная при 22°C 10^{-14} .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Постоянство произведения $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация гидроксид-ионов не может быть равна нулю. Иными словами, любой водный раствор кислоты, основания или соли содержит как H^+ -, так и OH^- -ионы. Действительно, для чистой воды $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Если в нее добавить кислоту, то $[\text{H}^+]$ станет больше 10^{-7} , а $[\text{OH}^-]$ меньше 10^{-7} моль/л, и наоборот, если к воде добавить щелочи, то $[\text{H}^+]$ становится меньше 10^{-7} , а $[\text{OH}^-]$ — больше 10^{-7} моль/л.

Из постоянства произведения $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация одного из ионов воды и соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислить концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация другого иона. Это позволяет вычислить концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация OH^- -ионов, и наоборот. Например, если в водном растворе $[\text{H}^+] = 10^{-3}$ моль/л, то $[\text{OH}^-]$ определяется так:

$$[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выразить через концентрацию либо ионов H^+ , либо ионов OH^- . На практике пользуются первым способом. Тогда для нейтрального раствора $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, для кислого $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л. Чтобы избежать неудобств,

связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель, обозначаемый символом рН (читается «пэ-аш»).

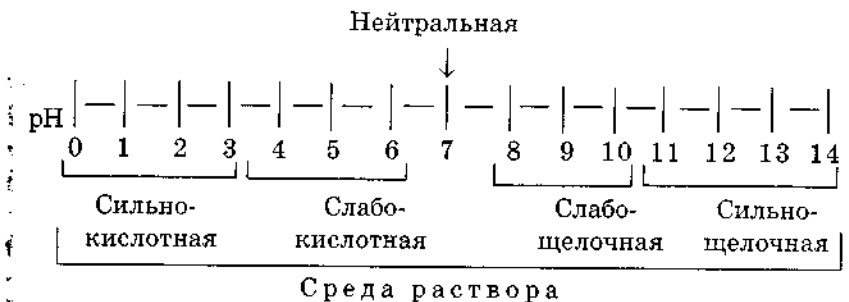
Водородным показателем рН называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Кроме водородного показателя рН при расчетах широко используют и *гидроксидный показатель* рОН.

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

Наглядно зависимость между концентрацией водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить схемой:



Из схемы видно, что чем меньше рН, тем больше концентрация ионов H^+ , т. е. выше кислотность среды, и наоборот, чем больше рН, тем меньше концентрация ионов H^+ , т. е. выше щелочность среды.

Приведем значения рН некоторых наиболее известных растворов и укажем соответствующую им реакцию среды: желудочный сок — рН = 1,7 (сильнокислая реакция), торфяная вода — рН = 4 (слабокислая), дождевая вода — рН = 6 (слабокислая), водопроводная вода — рН = 7,5 (слабощелочная), кровь — рН = 7,4 (слабощелочная), слюна — рН = 6,9 (слабокислая), слезы — рН = 7 (нейтральная).

Исключительно велика роль рН в самых различных явлениях и процессах — и в природе, и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают лишь при определенной реакции среды. Столь же необходима для нормального развития сельскохозяйственных культур и получения высоких урожаев и определенная реакция почвенного раствора. В зависимости от значения рН почвенного раствора почвы подразделяются на сильнокислые (рН = 3–4), кислые

(рН = 4–5), слабокислые (рН = 5–6), нейтральные (рН = 6–7), слабощелочные (рН = 7–8), щелочные (рН = 8–9), и, наконец, сильнощелочные (рН = 9–11).

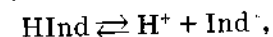
Чаще всего растения страдают от повышенной кислотности, для устранения которой применяется известкование почвы — внесение в них известняков — карбонатов кальция или магния. Если же почвы отличаются повышенной щелочностью (солонцеватые и солончаковые), то для ее устранения производят гипсование — внесение размолотого гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Индикаторы. Титриметрические методы анализа относятся к числу наиболее важных в количественном анализе, в частности, питьевой воды для предупреждения различных заболеваний, для анализа промышленных сточных вод.

Титрование — процесс приливания реакции к исследуемому раствору с целью определения концентрации одного из них. Взаимодействие между веществами должно идти в строго определенных схеметрических соотношениях.

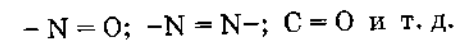
Рабочий титрованный раствор (титроит) — раствор вещества точно известной концентрации, применяемый для проведения реакции с неизвестным количеством определяемого вещества. Для установления момента эквивалентности в титриметрических методах используют индикаторы — вещества, которые изменяют свою окраску при концентрациях реагирующих веществ, возможно более близких к точке эквивалентности.

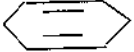
Фактор эквивалентности — число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону данной реакции. Например, фенолфталеин, метиорант и лакмус называются слабокислотными, их диссоциация идет по следующему уравнению:



где HInd — диссоциируемые вещества и индикаторы.

Свойство индикаторов окрашивать раствор в какой-либо цвет связано с наличием в их составе групп с двойными связями, называемыми **хромофорами**:



Особенно сильными хромофорными свойствами обладают индикаторы с хиноидной группой =  =, в которой имеется удвоенная двойная связь.

Интервал изменения индикаторов, который наблюдается визуально, называется интервалом изменения цвета индикатора.

Этот интервал у фенолфталеина равен рН 8,0–9,8, у лакмуса рН 5–8, у метилоранжа рН 3,1–4,4.

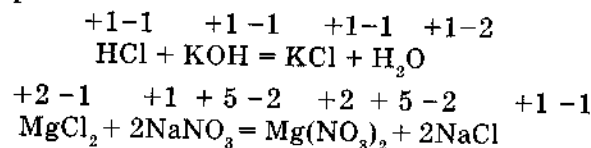
ГЛАВА VII

РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ—ВОССТАНОВЛЕНИЯ

7.1. СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ—ВОССТАНОВЛЕНИЯ И СОСТАВЛЕНИЕ ИХ УРАВНЕНИЙ

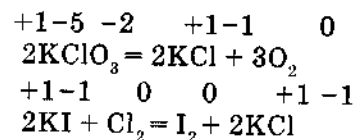
Все химические реакции можно разделить на два типа. К реакциям первого типа относятся реакции, при которых в атомах, вступающих во взаимодействие веществ, не меняется степень окисления.

Например:



Как видно из приведенных уравнений, у каждого из атомов, участвующих в реакции веществ, степень окисления до и после реакции осталась неизменной.

Ко второму типу относятся реакции, при которых в атомах, вступающих во взаимодействие веществ, меняется степень окисления. Например:



В этом случае в первой реакции у атомов хлора и кислорода, а во второй реакции — у атомов йода и хлора изменились степени окисления.

Реакции, в результате которых изменяются степени окисления атомов элементов, вступающих во взаимодействие, называются **реакциями окисления—восстановления**.

Изменение степени окисления происходит в результате притяжения электронов в сторону каких-либо атомов или в результате перехода их к другим атомам.

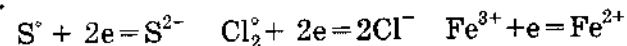
Реакции окисления—восстановления являются самыми распространенными и имеют большое значение в природе и технике. Эти реакции являются основой жизнедеятельности на Земле. Дыхание и обмен веществ живых организмов, гниение и брожение, фотосинтез зеленых растений — все эти процессы непосредственно связаны с реакциями окисления—восстановления. Эти реакции можно проследить при горении

топлива, процессах коррозии металлов, при электролизе. При помощи этих реакций получают аммиак, щелочи, азотную, серную и соляную кислоты, а также многие важные продукты. В гальванических элементах благодаря реакциям окисления—восстановления химическая энергия превращается в электрическую.

В реакциях окисления—восстановления процесс отдачи электронов атомами, молекулами или ионами, сопровождающийся повышением степени окисленности элемента, называется **окислением**. Например:



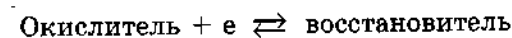
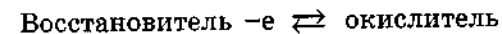
Процесс присоединения электронов атомами, молекулами или ионами, при котором происходит понижение степени окисленности элемента, называется **восстановлением**. Например:



Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются **восстановителями**. В процессе реакции они окисляются.

Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие к себе электроны, называются **окислителями**. В процессе реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы или ионы относятся к определенным веществам, то эти вещества соответственно называются либо восстановителями, либо окислителями.

Процесс окисления всегда сопровождается процессом восстановления, или, наоборот, процесс восстановления всегда связан с процессом окисления. Это можно выразить следующими уравнениями:



Число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем.

Итак, при окислении, которое всегда сопровождается отдачей электронов, степень окисления элемента обязательно повышается. При восстановлении, наоборот, степень окисления элемента всегда понижается.

Степень окисления. Если мы представим себе, что какое-либо соединение имеет полностью ионное строение, то условный заряд элемента в составе этого вещества будет называться **степенью окисления этого элемента**. При определении степени окисления элементов нужно обращать внимание на следующее:

1. Степень окисления элементов в свободном состоянии принято считать равной нулю.

2. Степень окисления водорода во всех соединениях, кроме гидридов металлов, равна $+1$: H_2^{+1}O , $\text{H}_2^{+1}\text{SO}_4$, H^{+1}Cl , H_2^{+1}S , а в гидридах его степень окисления равна -1 , например, NaH .

3. Степень окисления кислорода во всех соединениях, кроме пероксидов и соединений со фтором, равна -2 . Например, H^{-2}O , HNO_3^{-2} , SO_3^{-2} . В пероксидах степень окисления кислорода равна -1 . Например, $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{H}-\text{O}^{-1}-\text{O}^{-1}-\text{H}$; Na_2O_2 , $\text{Na}-\text{O}^{-1}-\text{O}^{-1}-\text{Na}$.

В соединениях со фтором степень окисления кислорода равна $+1$ ($\text{O}_2^{+1}\text{F}_2^{-1}$) и $+2$ ($\text{O}^{+2}\text{F}_2^{-1}$).

4. Степень окисления металлов в соединениях всегда имеет знак $+$ и, в основном, бывает равной номеру группы, в которой расположен металл. Например, степень окисления натрия $+1$, степень окисления кальция $+2$, степень окисления алюминия $+3$.

Необходимо знать, что сумма степеней окисления элементов, составляющих сложное вещество, должна быть равна нулю. Например, нужно определить степень окисления марганца, составляющего KMnO_4 . Для этого обозначим степень окисления марганца через x ; зная, что степень окисления калия равна $+1$, а степень окисления кислорода -2 , составим уравнение:

$$+1 + x + (-2) \cdot 4 = 0, \text{ здесь } x = +7$$

Степень окисления серы в серной кислоте:

$$\text{H}_2^{+1}\text{S}^x\text{O}_4^{-2}, (+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0, x = +6.$$

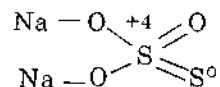
Степень окисления серы в сернистой кислоте:

$$\text{H}_2^{+1}\text{S}^x\text{O}_3^{-2}, (+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 3 = 0, x = +4$$

В некоторых случаях определение степени окисления таким способом может оказаться неверным. Например,

$$\text{Na}_2^{+1}\text{S}_2^x\text{O}_3^{-2} \quad (+1) \cdot 2 + 2x + (-2) \cdot 3 = 0, x = +2$$

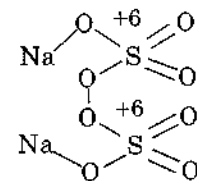
В таких случаях необходимо составить структурную формулу соединения:



Здесь, один атом серы имеет степень окисления $+4$, а другой 0 . Или возьмем персульфат натрия ($\text{Na}_2^{+1}\text{S}_2^x\text{O}_8^{-2}$):

$$(+1) \cdot 2 + 2x + (-2) \cdot 8 = 0, x = +7$$

Степень окисления серы не может быть $+7$, так как самая высокая степень окисления ее равна $+6$. Посмотрим на структурную формулу этого вещества:

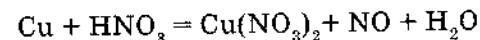


Здесь степень окисления серы $+6$, а у кислорода -1 и -2 .

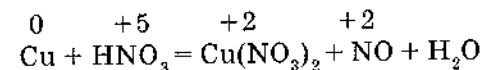
Составление уравнений реакций окисления — восстановления. Реакции окисления — восстановления составляются, в основном, двумя способами: 1) способ электронного баланса; 2) способ полуреакции.

Способ электронного баланса основан на выравнивании количества электронов, отданных восстановителем, с количеством электронов, принятых окислителем. При этом нужно придерживаться следующего:

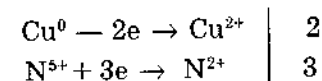
1. Сначала пишется схема реакции, то есть формулы веществ, взятых для реакции, и формулы веществ, получающихся в результате реакции. Например,



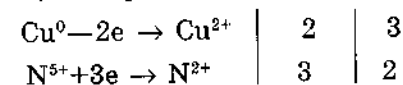
2. Затем нужно определить элементы, у которых изменилась степень окисления, рассчитать их и проставить степени окисления над символами элементов до реакции и после нее.



3. Процессы окисления и восстановления пишутся в два ряда, и сбоку пишется число электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем.



4. Чтобы привести к балансу число электронов, отданных медью и принятых азотом, приведенная выше схема переписывается следующим образом:

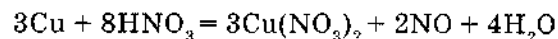


5. Число электронов, отданных восстановителем, поставить коэффициентом перед окислителем, а число электронов, при-

нятых окислителем, поставить коэффициентом перед восстановителем:

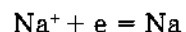


6. Нужно сравнить правую и левую части уравнения с целью поставить коэффициенты перед другими веществами — участниками реакции:

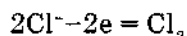


7.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

В растворах и расплавах электролитов существуют разнозаряженные ионы (катионы и анионы); они как и все другие частицы жидкости находятся в беспорядочном движении. Если в раствор или расплав электролита, например в расплав хлорида натрия (NaCl плавится при 801°C) опустить инертные (угольные) электроды и пропустить постоянный электрический ток, то произойдет направленное движение ионов к электродам: Na^+ катионов — к катоду, Cl^- анионов — к аноду. Ионы Na^+ , достигая катода, забирают оттуда электроны и восстанавливаются:

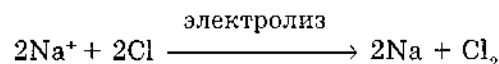
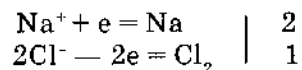


Ионы хлора, отдавая электроны аноду, окисляются:

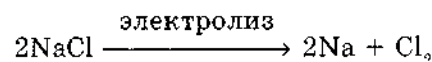


В результате на катоде собирается металл натрия, а на аноде — хлор.

Теперь, если мы объединим реакции, происходящие на двух электродах, то получим общую формулу электролиза хлорида натрия (предварительно нужно первую реакцию умножить на 2):



или



Эта реакция считается реакцией окисления—восстановления: на аноде идет процесс окисления, на катоде — восстановления.

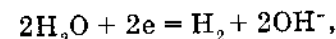
Процесс окисления—восстановления, происходящий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита, называется **электролизом**. При электролизе катод отдает электроны катионам, а анод забирает электроны от анионов.

Для проведения электролиза электроды опускаются в раствор или расплав электролита и подключаются к источнику постоянного тока. Прибор для проведения электролиза называется **электролизером**, или электролитической ванной.

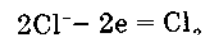
Нужно различать электролиз растворов и электролиз расплавов электролитов.

Электролиз водных растворов. В водных растворах электролитов при электролизе могут участвовать, кроме ионов электролита, еще и ионы водорода и гидроксид-ионы. Ионы водорода и гидроксид-ионы образуются в результате диссоциации воды. И, соответственно, к катоду направляются ионы водорода H^+ вместе с катионами электролита, а к аноду — OH^- гидроксид-ионы вместе с анионами электролита.

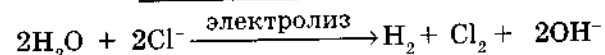
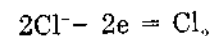
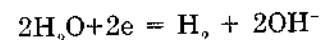
В качестве примера рассмотрим электролиз концентрированного водного раствора хлорида натрия (с угольными электродами). В этом случае в растворе будут присутствовать гидратированные ионы Na^+ и Cl^- . Но реакции, происходящие на электродах, сильно отличаются от реакций, которые происходят в расплавах соли. Например, на катоде вместо ионов натрия восстанавливаются молекулы воды.



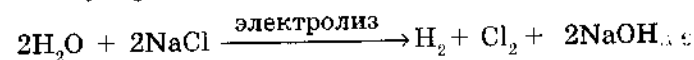
а на аноде окисляются ионы хлора:



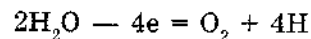
В результате на катоде выделяется водород, а на аноде — хлор, а в растворе (около катода) накапливается NaOH (отрицательно заряженные ионы OH^- соединяются с положительными ионами Na^+). Ионный вид общего уравнения электролиза водного раствора NaCl можно представить следующим образом:



или в молекулярном виде:



В очень разбавленных водой растворах электролитов на аноде одновременно с хлором окисляются молекулы воды, поэтому на аноде может выделяться кислород:



Какие ионы восстанавливаются на катоде, а какие ионы окисляются на аноде? Чтобы ответить на этот вопрос, необходимо вспомнить, что скорость реакций зависит от природы и концентрации веществ, вступающих в реакцию. В связи с этим нам нужно знать, какие ионы электролита, катионы Na^+ или анионы OH^- активнее.

Способность металла отдавать электроны определяет его активность: чем легче металл отдает электроны, тем он активнее и тем более энергично вступает в реакции. *Активность катионов можно определить по ряду напряжений, предложенному русским ученым Н. Н. Бекетовым: он расположил металлы в ряд по их способности вытеснять другие металлы из солей.* Если проследить этот ряд металлов, то можно сделать вывод, что при повышении активности металлов повышение химической активности ионов соответствующих металлов происходит в обратном направлении. Это значит, что если атомы калия в этом ряду являются самыми активными, то как раз ионы калия являются самыми неактивными.

$\text{K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H}_2, \text{Cu, Hg, Ag, Pt, Au}$

химическая активность понижается

$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{H}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+},$
 $\text{Ag}^+, \text{Pt}^{4+}, \text{Au}^{3+}$

химическая активность повышается

Этот ряд показывает, что при одинаковых условиях в водных растворах на катоде остаются ионы от Cu^{2+} до Au^{3+} . А при электролизе солей, содержащих в своем составе ионы, от K^+ до Pb^{2+} , при одинаковых условиях восстанавливаются ионы H^+ . Скорость химических реакций зависит также от концентрации веществ, вступающих в реакцию.

Если в электролите содержится небольшое количество ионов водорода (в нейтральной среде), то на катоде могут восстанавливаться некоторые из металлов, которые расположены в ряду напряжений левее водорода.

В практических интересах иногда требуется заранее знать, какие продукты получатся в результате электролиза (табл. 7.1).

Водные растворы электролитов. Продукты электролиза

Электролиты	Продукты электролиза
Щелочи; кислоты, имеющие в своем составе кислород; соли этих кислот с активными металлами (K, Na, Ca)	H_2 и O_2 , т. к. происходит только расщепление воды
Бескислородные кислоты и их соли с активными металлами (K, Na, Ca)	H_2 , галогены и др.
Соли бескислородных кислот с пассивными (Cu, Hg, Ag, Pt, Au) и среднеактивными (Co, Ni, Cr, Sn) металлами	Металлы и галогены; при высокой концентрации ионов H^+ так же выделяется H_2
Соли кислородных кислот с пассивными металлами (Cu, Hg, Ag, Pt, Au) и со среднеактивными (Co, Ni, Cr, Sn) металлами	Металлы и кислород; при высокой концентрации ионов H^+ так же выделяется H_2

Электролиз широко используется для получения активных металлов (K, Na, Ca, Mg, Al), некоторых активных неметаллов (Cl_2 , F_2), а также для получения сложных веществ (NaOH , KOH , KClO_3). Для покрытия металлических изделий никелем, хромом, оловом, цинком, золотом также пользуются электролизом.

Покрывают металлы, полученные методом электролиза, ровные, с более прочной поверхностью и дольше служат; кроме того, данным способом можно покрывать изделия любой разновидности. Эта отрасль электрохимии называется **гальваностегией**. Гальванические покрытия не только защищают от коррозии, но и придают изделиям красивый вид.

Еще одна близкая по значимости к гальваностегии область электрохимии — **гальванопластика**. Гальванопластика занимается снятием металлических копий с различных изделий. При помощи гальванопластики готовятся типографские клише, грампластины, металлизуются различные изделия.

Электролизом пользуются для получения большинства металлов — щелочных, щелочноземельных, алюминия, лантаноидов и др., а также для очищения некоторых металлов от примесей.

ГЛАВА VIII

НЕМЕТАЛЛЫ И ИХ ОБЩИЕ СВОЙСТВА

8.1. ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕМЕТАЛЛОВ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРОДА. ВОДА

Обычно все химические элементы делятся на две большие группы, называемые *металлами* и *неметаллами*. К металлам относятся преимущественно элементы, на внешнем электронном слое которых имеется один, два или три валентных электрона. Самым характерным свойством металлов является их участие в реакциях в качестве восстановителя.

К неметаллам относятся простые вещества, обладающие ярко выраженными свойствами окислителей. Такая классификация является условной, так как к неметаллам относятся также водород, инертные газы и еще ряд элементов, к которым не подходит такая характеристика.

Водород сочетает в себе свойства щелочных металлов и галогенов. У атома водорода, как и у атомов щелочных металлов, на внешней электронной оболочке один электрон; его электронная конфигурация $1s^1$, и если он теряет свой единственный электрон, то его атом переходит в состояние протона.

Водород, подобно галогенам, в обычных условиях — газообразное вещество; он образует двухатомные молекулы, и атомы в его молекулах связаны ковалентной связью; водород проявляет также свойства окислителя, то есть атом водорода может присоединить еще один электрон, образуя двухэлектронную внешнюю оболочку, как у благородного газа гелия. В соединениях с металлами водород имеет анион в виде H^- , его валентность равна 1, и такие его соединения называются *гидридами*. По своей структуре и по характеру химической связи эти соединения похожи на галогены. Из-за этой двойственности свойств водород относят и к первой, и к седьмой группе элементов.

Если говорить о благородных газах — гелие, неоне, аргоне, криптоне и ксеноне, то их формально, по признакам физических свойств, относят к классу неметаллов. Инертные газы, как и типичные неметаллы, даже при очень низких температурах, вплоть до абсолютного нуля, сохраняют свое газообразное состояние (гелий, при температуре, близкой к абсолютному нулю, переходит в жидкое состояние). Инертные элементы занимают промежуточное состояние между металлами и

неметаллами. У них наряду с неметаллическими свойствами (агрегатное состояние, низкая электропроводность и т. д.) проявляются и металлические свойства. Например, инертные газы (точнее, криптон и ксенон) соединяются со фтором и кислородом. В этих соединениях инертные газы проявляют свойства металлов, являясь восстановителями.

Типичные неметаллы составляют малую часть химических элементов: их всего 22. Они занимают верхнюю правую часть таблицы Д. И. Менделеева. Расположены они в форме треугольника, вершину которого занимает фтор, а в основании этого треугольника лежат элементы от *бора* до *астата*.

Трудно найти общие признаки, которые были бы характерны для всех неметаллов. Они довольно резко отличаются друг от друга. Часть из них в стандартных условиях находится в твердом состоянии (B, C, Si, P, As, S, Se, Te, J, At), другая часть — в газообразном состоянии (N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2), бром — в жидком. По цвету неметаллы также разнообразны.

Два элемента из неметаллов — углерод и сера — известны с древних времен, но аstat получен только в 1940 году искусственным путем.

Общие свойства неметаллов:

1. Все неметаллы относятся к группе *p*-элементов, но не все *p*-элементы являются неметаллами.

2. Все неметаллы обладают большой электроотрицательностью; в реакциях присоединения с другими элементами они обладают свойством перетягивать к себе электроны других элементов. Величины относительной электроотрицательности неметаллов занимают интервал от 2,0 до 4,1. Величина относительной электроотрицательности фтора, занимающего вершину треугольника неметаллов, равна 4,1.

3. Высшие оксиды неметаллов обладают свойствами кислот. Сила образуемых ими кислот увеличивается при переходе от IV группы к VII группе элементов.

4. Водородные соединения неметаллов в обычных условиях имеют газообразное состояние.

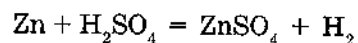
5. Химические связи, образующиеся в соединениях, полученных при взаимодействии неметаллов, относятся к ковалентным или полярным. Но в соединениях, образующихся при реакциях металлов с неметаллами, проявляется типично ионная связь.

Атом *водорода* состоит из ядра и одного электрона. Атомы водорода с атомами неметаллов образуют в определенной

степени полярные ковалентные связи. В некоторых из этих соединений (H_2O , HCl и т. д.) состояние атома водорода бывает близким к ионному состоянию.

В природе водород не встречается в свободном состоянии, он — самый распространенный элемент космоса. Иногда он образуется при извержении вулкана или выходит из скважин вместе с другими газами. Но в связанном состоянии водород очень распространен. Водород по массе составляет одну девятую часть массы воды. Кроме того, водород входит в состав всех растительных и животных организмов, нефти, природных газов, а также многих минералов. В целом, водород составляет приблизительно 1 % массы всей земной оболочки (включая воздух и воду).

Основным источником получения водорода считается вода. В лабораторных условиях водород обычно получают при реакции разбавленной серной кислоты с цинком:

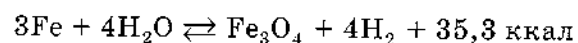


В промышленности водород получают в основном следующими способами:

1. Конверсионный способ. При получении водорода этим способом через слой раскаленного угля пропускают водяной пар в специальных аппаратах — газогенераторах. В результате взаимодействия водяного пара с углеродом образуется так называемый *водяной газ*, состоящий из водорода и монооксида углерода.

При обработке водяного газа водяным паром в присутствии железного катализатора монооксид углерода превращается в диоксид, который при повышенном давлении легко растворяется в воде.

2. Метод паров железа — самый старый способ получения водорода, в настоящее время он потерял свою значимость. Этот метод основан на взаимодействии паров железа и воды, которые образуются при пропускании водяного пара через раскаленный железный порошок:



3. Электрохимический способ. В регионах с дешевой электроэнергией экономически целесообразно получать водород, пропуская через воду электрический ток. Преимущество этого метода заключается в том, что получаемый таким образом водород является очень чистым и нет необходимости в

применении сложных технологий для очистки водорода от примесей. Кроме того, используемая в ядерных реакторах тяжелая вода также получается методом электролиза воды. 18 % используемого во всем мире водорода получают электрохимическим способом.

4. Способ глубокого охлаждения коксового газа. Если нагревать каменный уголь без доступа воздуха до температуры $900\text{--}1200^\circ\text{C}$, то в результате образуется смесь, называемая коксовым газом, 50–60 % этой смеси составляет водород; углерод в твердом состоянии — это кокс. Чтобы получить водород из коксового газа, его сильно охлаждают. Все газы, составляющие эту смесь, кроме водорода, при этом сжижаются.

5. Метод, основанный на расщеплении метана. В последнее время для получения водорода стали использовать метан. Метан бывает в составе природных газов и газов, образующихся при переработке нефти.

Есть ряд способов получения водорода из метана: термическое разложение метана, воздействие паров воды на метан, взаимодействие метана с оксидом углерода (IV) или CO_2 и парами воды.

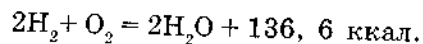
Физические свойства водорода. Водород при обычной температуре — газ без цвета и запаха, при температуре -240°C под давлением переходит в бесцветную жидкость. Температура кипения водорода $-259,2^\circ\text{C}$. Если быстро испарить эту жидкость, то получается твердый водород в виде прозрачных кристаллов, плавящихся при температуре $-259,2^\circ\text{C}$.

Водород — самый легкий из всех газов, он в 14,5 раз легче воздуха. Масса 1 л водорода при нормальных условиях равна 0,09 г. В воде водород растворим очень мало, но в некоторых металлах, например в никеле, палладии, платине, растворяется в больших количествах. Один объем палладия может растворить до 900 объемов водорода.

Химические свойства водорода в значительной степени определяются способностью его атомов отдавать единственный имеющийся у них электрон и превращаться в положительно заряженные ионы. При этом проявляется особенность атома водорода, отличающая его от атомов всех других элементов: отсутствие промежуточных электронов между валентным электроном и ядром. Ион водорода, образующийся в результате потери атомом водорода электрона, представляет собой протон, размер которого на несколько порядков меньше размера катионов всех других элементов. Поэтому поляризующее действие протон очень велико, вследствие чего водород

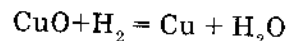
не способен образовывать ионных соединений, в которых он выступал бы в качестве катиона. Его соединения даже с самыми активными неметаллами, например с фтором, представляют собой вещества с полярной ковалентной связью.

Если к струе водорода, выходящей из какого-нибудь узкого отверстия, поднести зажженную спичку, то водород загорается и горит несветящимся пламенем, образуя воду:



При поджигании смеси 2 объемов водорода с 1 объемом кислорода соединение газов происходит почти мгновенно во всей массе смеси и сопровождается сильным взрывом. Поэтому такую смесь называют *гремучим газом*.

При высокой температуре водород может отнимать кислород от многих соединений, в том числе от большинства оксидов металлов. Например, если пропускать водород над нагретым оксидом меди, то происходит восстановление меди:



Соединение водорода с каким-либо веществом называется *гидрогенизацией*.

Водород применяют для синтеза аммиака, синтетических топлив, применяемых в моторах, для гидрогенизации жиров (для превращения жидких растительных масел в твердое состояние), для синтеза спиртов (метилловый спирт и др.) и в ряде других процессов. Водород также применяют в металлургии для восстановления некоторых цветных металлов из их оксидов. Водородом наполняют аэростаты. Для получения низких температур иногда используют жидкий водород.

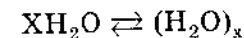
Вода (H_2O) — самое распространенное на земле вещество. Почти 3/4 поверхности земного шара покрыто водой. Чистая вода — это жидкость без цвета, вкуса, запаха. Плотность воды при переходе ее из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4°С плотность ее также увеличивается. При 4°С вода имеет максимальную плотность, и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается. Именно это anomальное свойство воды имеет большое значение. Благодаря этому свойству воды природные водоемы зимой не замерзают до самых глубин и в них течет жизнь.

Еще одно anomальное свойство воды играет важную роль в природе: *среди всех твердых и жидких веществ вода обладает самой высокой теплоемкостью*.

Поэтому в ночное время и при переходе от лета к зиме вода остывает медленно и, наоборот, днем или при переходе от зимы к лету вода так же медленно нагревается, являясь, таким образом, регулятором температуры на земном шаре.

Массовый состав воды следующий: 11,11 % водорода и 88,89 % кислорода. Отсюда следует самая простая формула воды — H_2O .

Молекулярная масса воды должна быть равной 18 а. е. м. На практике оказалось, что только в парообразном состоянии молекулярная масса воды равна 18 а. е. м. Молекулярная масса воды в жидком состоянии больше, чем в парообразном, что указывает на наличие в воде сложных молекулярных агрегатов: димерных, тримерных, тетрамерных и более сложных молекул. Для воды справедливо равновесие:



Явление взаимного объединения простых молекул вещества в более сложные частицы, при котором не меняется химическая природа вещества, называется *ассоциацией*.

Причиной ассоциации молекул воды является их полярность. Электронное облако двух атомов водорода смещено к более электроотрицательному атому кислорода, поэтому атомы водорода приобретают положительные заряды, а атом кислорода — отрицательный заряд. Молекула воды вследствие этого имеет два положительно и два отрицательно заряженных полюса.

Благодаря водородным связям молекулы воды располагаются в жидком и твердом состояниях не произвольно, а образуя определенную структуру.

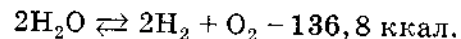
Природная вода никогда не бывает без примесей. Вода в колодцах, родниках, реках и озерах всегда содержит растворенные в ней вещества. В различных водных источниках содержание примесей бывает разным, но в общем их количество колеблется от 0,01 % до 0,05 %.

В морях содержание растворенных веществ доходит до 4 % и основную их часть составляет поваренная соль.

В водах океана содержится 3,5 % поваренной соли (натрия хлорида), в морской воде ее содержание колеблется и зависит от того, какие реки впадают в данное море: многоводные или маловодные. Например, в Средиземном море — 3,9 %, в Черном море — 1,8 %, в Балтийском море — 0,5 % поваренной соли.

Химические свойства. Молекулы воды отличаются большой устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах

выше 1000°C водяной пар начинает разлагаться на водород и кислород:



Процесс разложения вещества в результате его нагревания называется *термической диссоциацией*. Термическая диссоциация воды протекает с поглощением теплоты. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Однако даже при 2000°C степень термической диссоциации воды составляет 1,8 %, т. е. равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации — водородом и кислородом — все еще остается смещенным в сторону воды. При охлаждении же ниже 1000°C равновесие практически полностью смещается в этом направлении. При обычной температуре свободных молекул водорода и кислорода образуется настолько мало, что их невозможно определить обычными способами.

Несмотря на свою устойчивость к нагреванию, вода — быстро вступающее в реакцию вещество. Многие оксиды металлов и неметаллов, соединяясь с водой, образуют основания и кислоты; самые активные металлы, взаимодействуя с водой, вытесняют водород и т. д.

В некоторых случаях в воде бывают растворены вещества, входящие в состав горных пород. В том случае, когда в воде растворены такие вещества, как железо, марганец, азот, кислород, углекислый газ, сульфид водорода и другие, то такая вода называется *минеральной*. Самыми чистыми водами в природе считаются дождевая, талая и озерная.

Кроме того, вода входит в состав многих химических веществ.

Гигроскопическая вода — это вода, которая располагается на поверхности химических веществ за счет абсорбционной силы. Для ее удаления не требуется большой энергии.

Кристаллизационная вода находится в составе химических веществ в стехиометрическом отношении за счет водородной связи. Для ее выделения и удаления требуется затратить много энергии. Примером таких химических веществ могут служить $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Конституционная вода — это вода, которая крепко связана с химическими веществами. Для отделения такой воды требуется затратить очень много энергии или создать химический процесс. В качестве примера можно привести $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

8.2. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ АЗОТА. ОБЩИЕ СВОЙСТВА. АММИАК, ОКСИДЫ АЗОТА, АЗОТНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ СОЛИ. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА И АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

К элементам подгруппы азота относятся азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi. Из них большое значение имеют азот и фосфор. Схема построения их атомов показана в таблице 8.1.

Таблица 8.1.

Схема строения атомов азота и фосфора

Химический символ	Расположение электронов в энергетических уровнях	Электронная формула
N	$_{+7}\text{N} 2\bar{e}, 5\bar{e}$	$1s^2 2s^2 2p^3$
P	$_{+15}\text{P} 2\bar{e}, 8\bar{e} 5\bar{e}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

Расположение электронов на орбиталях

$_{+7}\text{N} \dots$

$1s^2$

↓↑

$2s^2$

↓↑

$2p^3$

↓↑

↓

↓

↓

$_{+15}\text{P} \dots$

$3s^2$

↓↑

$3p^3$

↓

↓

↓

$3d^0$

У атомов азота, фосфора и других элементов этой подгруппы на последнем электронном уровне расположено по пять элементов. Для достижения такого устойчивого состояния как у инертных газов им не хватает трех электронов. Атомы этих элементов могут присоединять эти недостающие три электрона. Отдавая пять электронов, атомы этих элементов так же достигают устойчивого состояния. Поэтому для элементов азота характерна степень окисления: положительная +5, отрицательная -3, общая формула их оксидов $\text{R}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$, общая формула водородных соединений $\text{R}^{-3}\text{H}_3^{+}$.

Элементы основной подгруппы пятой группы похожи друг на друга, и в то же время они отличаются. Так, соединение в виде RH_3 легко образуется, но его соединение в виде R_2O_5 можно получить только косвенным путем. Высший оксид фосфора получается при горении фосфора.

Это можно объяснить следующим образом: у атома фосфора на последнем энергетическом уровне есть свободные d -орбитали. Поэтому один из электронов $3s^2$ может перейти на $3d$ -орбиталь, в таком случае у атома фосфора на внешнем энергетическом уровне будет пять неспаренных электронов. Они могут сдвинуться или перейти к атому кислорода, обладающему высокой электроотрицательностью и образовать оксид типа R_2O_5 .

В атоме азота нет свободных орбиталей. Для разделения $2s_2$ -электронов один из них должен перейти на третий энергетический уровень, а для этого требуется много энергии.

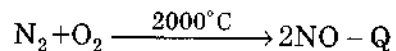
Азот. Молекулы азота состоят из двух атомов. Общая формула его N_2 , структурная формула: $N \equiv N$.

Нахождение в природе. Азот в воздухе находится в свободном состоянии (занимает 78 % объема). В почве азот содержится в небольшом количестве в форме нитратов. Он является составной частью белков.

Получение. Получение азота из воздуха сводится в основном к отделению его от кислорода. В промышленности это осуществляется путем испарения жидкого воздуха в специальных установках. При испарении воздуха первым выделяется азот, так как температура его кипения — 196°C , а у кислорода — 183°C . Азот в чистом виде получают расщеплением некоторых его солей.

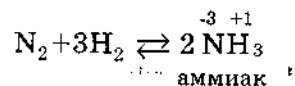
Физические свойства. Азот — газ без цвета и запаха, немного легче воздуха. Он малорастворим в воде (менее растворим, чем кислород). В твердом состоянии азот образует молекулярную кристаллическую решетку, поэтому он имеет низкую температуру плавления и кипения.

Химические свойства. В обычных условиях азот — пассивное вещество. Причиной этого является прочность химических связей в его молекулах. При высоких температурах связи между его атомами расслабляются и азот становится способным вступать в реакцию. Например, при температуре электрической дуги он соединяется с кислородом, образуя моноксид:

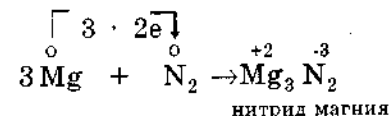


Во время грозы в атмосфере, под действием электрического разряда происходит аналогичная реакция.

В определенных условиях азот вступает в реакцию с водородом:



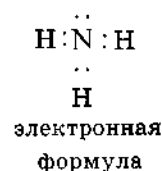
При высокой температуре азот взаимодействует с некоторыми металлами, например:



Образующийся в результате данной реакции нитрид магния можно рассматривать как продукт обмена атомов водорода на атомы металла в молекуле аммиака. Такие соединения называются *нитридами*.

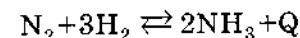
Применение. Основная масса получаемого в промышленности азота используется для производства аммиака и азотсодержащих соединений. Жидкий азот используется для создания инертной среды в химических процессах и в охлаждающих системах.

Аммиак. Химическая формула — NH_3

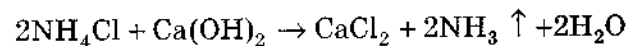


Из курса биологии известно, что азот входит в состав белков. Благодаря белку осуществляются важные жизненные процессы в тканях человека, животных и растений. Но ни животные, ни растения (кроме азотфиксирующих бактерий) не могут связывать атмосферный азот непосредственно. Многие растения усваивают азот из его соединений (соли азотной кислоты, аммиачная вода, соли аммония), а животные — через растения.

На протяжении долгого времени потребность растений в азоте покрывалась природной селитрой Чили (нитрат натрия). Поэтому перед учеными встал вопрос о возможности связывания атмосферного азота самым экономически целесообразным путем. Синтез аммиака из азота и водорода является одним из этих способов:



В лабораторных условиях аммиак получают действием на соли аммония щелочью при нагревании:



Соль аммония и щелочь тщательно перемешивают в колбе и нагревают. В промышленности синтез аммиака проводят в

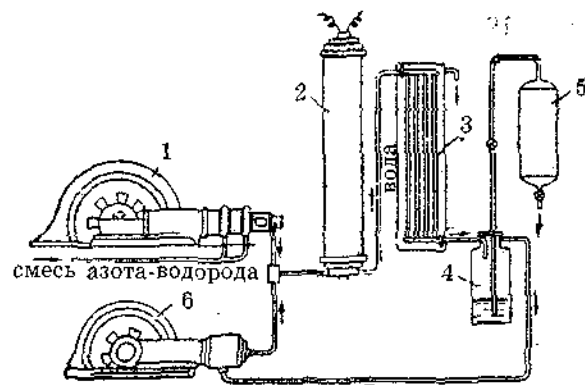


Рис. 8.1. Схема установки синтеза аммиака: 1 — компрессор; 2 — синтезирующая колонна; 3 — охладитель; 4 — сепаратор; 5 — накопитель жидкого аммиака; 6 — циркуляционный насос.

установках разного типа. Эти установки отличаются друг от друга конструкцией аппаратов для приготовления азотно-водородной смеси, составом используемого катализатора, давлением проводимого процесса и т. д. На рис 8.1. показана схема одной из заводских установок для синтеза аммиака.

Смесь из одного объема азота и трех объемов водорода при помощи компрессора (1) сжимается под давлением 20–30 кПа (в некоторых установках — давление до 101 кПа) и, пройдя через фильтр, очищающий газы (этот фильтр не показан на рисунке) поступает в синтезирующую колонну (2), где протекает реакция синтеза аммиака. Перед запуском системы внутренняя часть синтезирующей колонны при помощи электрического тока нагревается до 500–550° С. Эта температура далее поддерживается за счет теплоты, выделяемой во время реакции.

Образовавшиеся газы, в составе которых содержится до 20 % аммиака, проходят через катализатор и поступают в охладитель (3). Газообразный аммиак благодаря высокому давлению переходит в жидкость, далее в сепараторе (4) от аммиака отделяют оставшийся азот и водород, не участвовавшие в реакции. Жидкий аммиак из сепаратора время от времени переводят в накопитель с низким давлением (5), и оттуда уже готовый аммиак отправляют на склады. Не участвовавшие в реакции газы отсасываются из сепаратора при помощи циркуляционного насоса и обратно запускаются в систему.

Физические свойства. Аммиак — бесцветный газ с резким характерным запахом, приблизительно в два раза легче воздуха, очень хорошо растворяется в воде. При обычных условиях в одном объеме воды растворяется 700 объемов аммиака. Повышая давление, аммиак легко перевести в жидкое

состояние. Жидкий аммиак обладает большой теплотой испарения, поэтому целесообразно его охлаждение в охлаждающих установках.

Химические свойства. Аммиак — активное вещество. При растворении аммиака в воде образуется аммиачная вода. При этом часть молекул аммиака вступает в реакцию с водой и образует гидроксид аммония. И в молекуле аммиака, и в ионе аммония степень окисления азота равна трем. Но в молекуле аммиака ковалентность азота равна трем, а в ионе аммония — четырем.

Основные химические свойства аммиака приведены в таблице 8.2.

Таблица 8.2

Основные химические свойства аммиака

Реакции, протекающие с изменением степени окисления азота	Реакции, протекающие с образованием ковалентной связи по механизму донор-акцептор
1. Аммиак при нагревании расщепляется: $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 2. Аммиак горит в кислороде: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 3. При участии катализатора (сплав платины и радия) аммиак окисляется кислородом воздуха и образует оксид азота (II) $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	1. Аммиак вступает в реакцию с водой: $\text{H} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \end{array} \text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \left[\text{H} \begin{array}{c} \vdots \\ \text{N} \\ \vdots \end{array} \text{H} \right]^+ \text{OH}^-$ или $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 2. Аммиак вступает в реакцию с кислотами: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ хлорид аммония С многоосновными кислотами аммиак вступает в реакцию двух видов: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$ гидросульфат аммония $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сульфат аммония

Применение. Аммиак применяется для получения азотной кислоты и азотных удобрений. Получаемая из него аммиачная вода используется в сельском хозяйстве, медицине и повседневной жизни. Аммиачную воду иногда называют гидроксидом аммония, или нашатырным спиртом. Аммиачная вода обладает слабыми щелочными свойствами, так как при взаимодействии аммиака с водой образуются ионы аммония NH_4^+ и гидроксид-ионы OH^- .

Соли аммония. Соли аммония — это сложные соединения, в состав которых входят ионы аммония NH_4^+ и ионы кислотных остатков, например:

NH_4Cl
хлорид аммония

$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
ортофосфат аммония

Многоосновные кислоты могут образовывать кислые соли аммония:

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

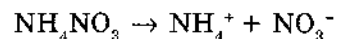
гидрофосфат аммония или двухзамещенный ортофосфат аммония дигидрофосфат аммония или однозамещенный ортофосфат аммония

Получение. Соли аммония получают путем: 1) *взаимодействия аммиака с кислотами* и 2) *нейтрализации аммиачной воды кислотами*. В обоих случаях при увеличении количества многоосновных кислот образуются кислые соли.

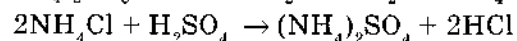
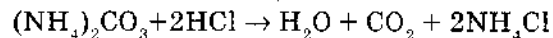
Физические свойства. Все соли аммония, подобно солям щелочных металлов, — хорошо растворимые в воде кристаллические вещества.

Химические свойства. Соли аммония обладают общими свойствами, присущими всем солям, а также только им присущими свойствами.

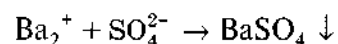
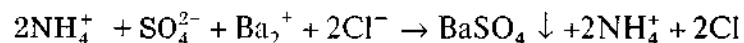
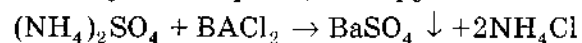
1) *Являются сильными электролитами и в водных растворах расщепляются на ионы:*



2) *Вступают в реакцию с кислотами:*



3) *Вступают в реакцию с другими солями:*

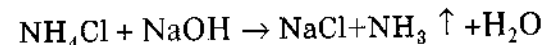


4) *При высокой температуре расщепляются:*



При охлаждении NH_3 снова вступает в реакцию с хлоридом водорода, и на охлажденных стенках пробирки образуется NH_4Cl .

5) *Вступают в реакцию с щелочами:*



Эту реакцию используют для определения солей аммония. Если поднести к отверстию пробирки, где идет эта реакция, намоченную красную лакмусовую бумагу, лакмус изменяет цвет на синий.

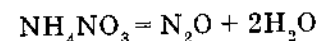
Важное значение среди солей аммония имеет сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Так как сульфат аммония является прекрасным удобрением, его получают в больших количествах. Еще большее значение имеет нитрат аммония NH_4NO_3 ; это удобрение получают из воздуха и воды.

Хлорид аммония, или нашатырь, NH_4Cl применяется в красильном деле в ситцепечатании, при паянии и лужении, а также в гальванических элементах. Применение хлорида аммония при паянии основано на том, что оно способствует удалению с поверхности металла оксидных пленок, благодаря чему припой хорошо пристает к металлу. При соприкосновении сильно нагретого металла с хлоридом аммония оксиды, находящиеся на поверхности металла, либо восстанавливаются, либо переходят в хлориды. Последние, будучи более летучи чем оксиды, удаляются с поверхности металла.

Жидкий аммиак и насыщенные им растворы аммонийных солей применяют в качестве удобрений. Одним из главных преимуществ таких удобрений является повышенное содержание в них азота.

Оксид азота. Азот образует с кислородом ряд оксидов: оксид азота (I), или закись азота N_2O , оксид азота (II), или окись азота NO , диоксид, или двуокись, азота N_2O_4 , оксид азота (III), или азотистый ангидрид N_2O_3 , оксид азота (V), или азотный ангидрид N_2O_5 . Все эти оксиды могут быть получены из азотной кислоты и ее солей.

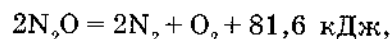
Оксид азота (I) N_2O получается при нагревании нитрата аммония:



Оксид азота (I) представляет собой бесцветный газ со слабым запахом и сладковатым вкусом. При температуре 0°C и

давлении 3000 кПа оксид азота (I) переходит в жидкое состояние. Он мало растворим в воде: один объем воды при 0° С растворяет 1,3 объема N₂O, при 25° С 0,6 объемов N₂O.

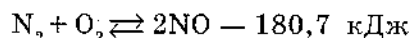
При растворении в воде N₂O не образует с ней никаких соединений. При нагревании N₂O с легкостью распадается на азот и кислород:



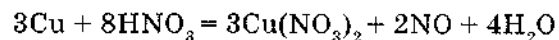
поэтому оксид азота (I) помогает горению.

Вдыхание небольших количеств оксида азота (I) приводит к притуплению болевой чувствительности, вследствие чего этот газ иногда применяют в смеси с кислородом для наркоза. В большом количестве оксид азота (I) действуют на нервную систему возбуждающе, поэтому его называют «веселящим газом».

Оксид азота (II) NO. При обычных условиях азот не вступает в реакцию с кислородом. Но при очень высоких температурах, например, при пропускании через воздух электрических разрядов, азот может непосредственно соединиться с кислородом и образовать оксид азота (II). Поэтому во время грозы в атмосфере всегда происходит образование оксида азота (II). Процесс получения оксида азота (II) из кислорода и азота является восстановительной реакцией, при этом поглощается очень большое количество теплоты.



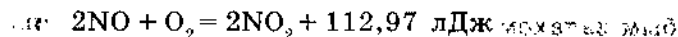
В лаборатории оксид азота (II) обычно получают взаимодействием 30–35%-ной азотной кислоты с медью:



Оксид азота (II) представляет собой бесцветный трудно-сжижаемый газ. Жидкий оксид азота (II) кипит при –151,7° С и затвердевает при –163,7° С. В воде он мало растворим: 1 объем воды растворяет при 0° С всего 0,07 объема NO. По химическим свойствам оксид азота (II) относится к числу безразличных оксидов, так как с водой не образует никакой кислоты.

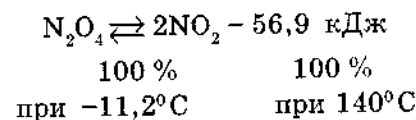
По сравнению с другими оксидами азота оксид азота (II) отдает свой кислород более трудно. Его самым характерным свойством является то, что он соединяется с кислородом и без нагревания, образуя при этом диоксид азота бурого цвета.

Если открыть крышку цилиндра, наполненного оксидом азота (II), то вблизи отверстия цилиндра образуется бурое облако, состоящее из диоксида азота:

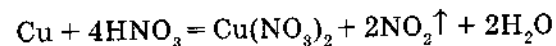


Оксид азота (IV) NO₂ — бурый ядовитый газ с характерным резким запахом. Он легко сгущается в красноватую жидкость (температура кипения его 20,7° С), которая при охлаждении постепенно светлеет и при –11,2° С замерзает, образуя бесцветную кристаллическую массу. При нагревании газобразного диоксида азота его окраска, наоборот, усиливается, а при 140° С становится почти черной. Изменение окраски диоксида азота при повышении температуры сопровождается изменением плотности пара. При низкой температуре плотность пара NO₂ приблизительно отвечает удвоенной формуле — N₂O₄. С повышением температуры плотность пара уменьшается и при 140° С соответствует формуле NO₂. Бесцветные кристаллы, образующиеся при –11,2° С и ниже, состоят из молекул N₂O₄. Поэтому этот оксид можно называть оксидом азота (IV).

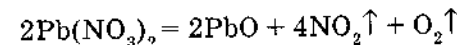
Бесцветный оксид азота (IV) по мере нагревания диссоциирует с образованием молекул темно-бурого диоксида азота, полная диссоциация происходит при 140° С. Таким образом, при температуре от –11,2° С до 140° С молекулы NO₂ и N₂O₄ находятся в равновесии друг с другом.



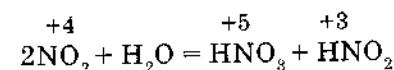
В лабораторных условиях NO₂ получают взаимодействием концентрированной азотной кислоты с медью:



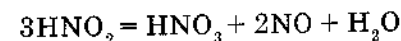
или при нагревании кристаллов нитрата свинца:



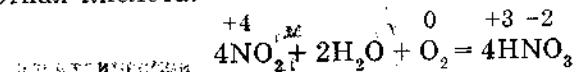
При растворении в воде NO₂ вступает в реакцию с водой, образуя азотную и азотистую кислоты:



Азотистая кислота очень нестойка и быстро разлагается на азотную кислоту, оксид азота (II) и воду:



При большом количестве кислорода образуется только азотная кислота:

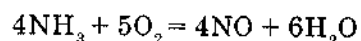


103

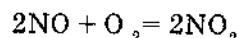
Отходящие из печи газы, содержащие в своем составе 2–3 % оксида азота (II), очень быстро охлаждаются до 1000–1100° С. В результате этого оксид азота (II) не успевает разложиться на азот и кислород. При дальнейшем охлаждении смеси газов к оксиду азота (II) присоединяется кислород и образуется диоксид азота. Соединяясь с водой, диоксид азота образует азотную кислоту.

3. **Получение азотной кислоты окислением аммиака.** В промышленности способ получения азотной кислоты окислением аммиака изобрел инженер-химик И. И. Андреев. Он предложил использовать платиновую сетку в качестве катализатора для окисления аммиака кислородом воздуха. Общий процесс получения азотной кислоты может протекать в три этапа:

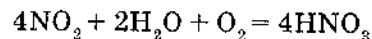
1) При участии платинового катализатора аммиак окисляют до NO:



2) NO при воздействии кислорода воздуха окисляется до NO₂:

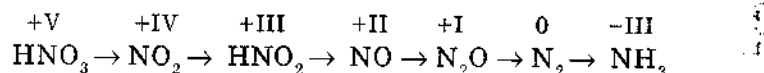


3) В присутствии большого избытка кислорода NO₂ растворяют в воде под давлением:



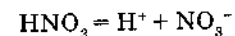
Разбавленная азотная кислота хранится и перевозится в посуде из хромированной стали, а концентрированная азотная кислота — в алюминиевой.

Химические свойства. Азотная кислота является ярко выраженным окислителем. Причиной окислительных свойств азотной кислоты является неустойчивость ее молекул, и в этих молекулах в высшем состоянии окисления выступает азот. Выступая в качестве окислителя, HNO₃ может восстанавливаться до следующих соединений:

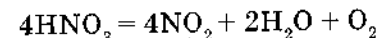


Степень восстановления азотной кислоты зависит и от концентрации восстановителя, и от активности восстановителя. Чем более разбавлена кислота, тем сильнее она восстанавливается. Концентрированная азотная кислота всегда восстанавливается до NO₂. При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с малоактивными металлами, например, с медью, выделяется NO. В случае более активных металлов — железа, цинка, магния — образуется N₂O. Сильно разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами — цинком, магнием, алюминием — с образованием иона аммония, дающего с кислотой нитрат аммония NH₄NO₃.

Разбавленная азотная кислота проявляет все свойства кислот. Она стоит в ряду сильных кислот. В водных растворах она диссоциирует:

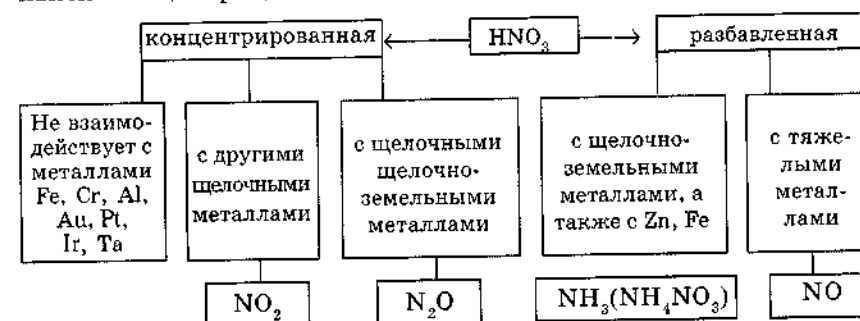


При действии тепла и света частично распадается:

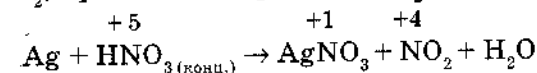


Поэтому ее хранят в темном и прохладном месте. При действии азотной кислоты на металлы водород, как правило, не выделяется: он окисляется и образует воду. А кислота в зависимости от концентрации и активности взаимодействующего с ней металла образует различные соединения.

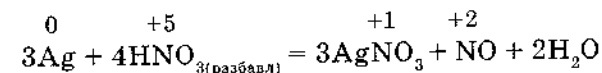
На следующей схеме показаны продукты восстановления и взаимодействия различных по активности металлов с разными концентрациями азотной кислоты.



Рассмотрим на примере, как вступает в реакцию концентрированная и разбавленная азотная кислота с серебром. Согласно схеме, когда концентрированная азотная кислота вступает в реакцию с тяжелыми металлами, она должна восстановиться до NO₂, кроме того, образуются H₂O и AgNO₃:



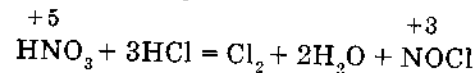
При взаимодействии разбавленной азотной кислоты с серебром (тяжелым металлом) кислота должна восстановиться до NO, при этом также образуются вода и соль AgNO₃:



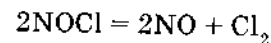
Нужно иметь в виду, что концентрированная азотная кислота при обычной температуре не вступает в реакцию с алюминием, хромом и железом. Она переводит эти металлы в пассивное состояние.

Азотная кислота не вступает в реакцию с Pt, Rh, Ir, Ta и Au. Золото и платина растворяются в царской водке: смесь

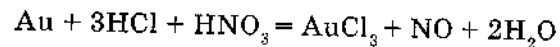
одного объема концентрированной азотной кислоты (63 %) и 3 объемов концентрированной соляной кислоты называют **царской водкой**. Способность царской водки растворять нерастворимые в азотной кислоте металлы заключается в том, что азотная кислота окисляет соляную кислоту с выделением свободного хлора и нитрозилхлорида NOCl:



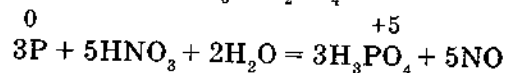
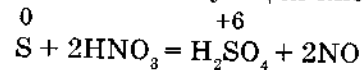
Нитрозилхлорид малоустойчив и разлагается на монооксид азота и атомарный хлор, обладающий очень высокой реакционной способностью:



Растворяющиеся металлы образуют с хлорид-ионами комплексные хлориды. Вот почему при растворении металлов в царской водке образуются не соли азотной кислоты, а соли соляной кислоты:



Азотная кислота, вступая в реакцию со многими неметаллами, окисляет их до соответствующих кислот. Например:

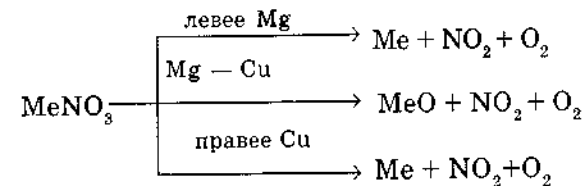


Применение. Азотная кислота является одним из самых значимых и основных продуктов химической промышленности. Большое количество азотной кислоты используется для производства азотных удобрений, взрывчатых веществ, лекарств, красителей, пластмасс, искусственного волокна и других материалов. Дымящая азотная кислота используется в ракетной технике в качестве окислителя ракетного топлива.

Азотная кислота, являясь одноосновной кислотой, образует только средние соли. Они называются **нитратами**. Эти соли образуются при взаимодействии кислоты с металлами, их оксидами и гидроксидами. Нитраты натрия, калия, аммония и кальция называются **селитрами**: NaNO_3 — натриевая селитра, KNO_3 — калиевая селитра, NH_4NO_3 — аммонийная селитра, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — кальциевая селитра.

Селитры используют в основном в качестве азотных минеральных удобрений. Кроме того, KNO_3 используется для приготовления черного пороха (75 % KNO_3 , смесь 15 % С и 10 % С). Из NH_4NO_3 , алюминиевого порошка и угля изготавливают взрывчатое вещество — **аммонал**.

При нагревании соли азотной кислоты расщепляются, и какой при этом образуется продукт реакции, будет зависеть от места, которое занимает солеобразующий металл в стандартном ряду электродных потенциалов:



т. е. когда расщепляются соли металлов, которые стоят в стандартном электродном ряду левее магния, образуются нитраты и кислород; когда расщепляются соли металлов, стоящих между магнием Mg и медью Cu, то образуются оксиды металлов, NO_2 и кислород; при расщеплении солей металлов, стоящих в стандартном электродном ряду напряжений правее Cu меди, образуются свободные металлы, NO_2 и кислород. Расщепление солей азотной кислоты при нагревании (термоллиз) является их важным свойством. Большинство солей азотной кислоты также растворяется в воде.

8.3. ОКСИДЫ ФОСФОРА, СОЛИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Общее содержание фосфора в земной коре составляет 0,08 %. Фосфор в природе встречается только в виде соединений: самое значимое среди них соединение — фосфат кальция — апатит. Известно очень много видов апатитов, самый распространенный среди них — фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Осадочные горные породы в основном состоят из фосфорит-apatитов. В составе белковых веществ фосфор бывает в виде различных соединений. В тканях мозга количество фосфора составляет 0,38 %, а в мускулах — 0,27 %.

Самые богатые залежи апатитов в мире расположены на полуострове Кола. Фосфориты широко распространены на Урале, в Поволжье, Сибири, Казахстане, Эстонии и других местах. Большие месторождения фосфоритов расположены в Северной Африке, Сирии и Америке.

Фосфор имеет большое значение для жизни растений. Так как фосфор играет большую роль в жизни растений, достаточное количество соединений фосфора в почве является необходимым условием.

Физические свойства. Менее неметаллические свойства фосфора по сравнению с азотом проявляются в свойствах его простых соединений. Например, в отличие от азота фосфор имеет несколько аллотропических видоизменений: белый фосфор, красный фосфор и др.

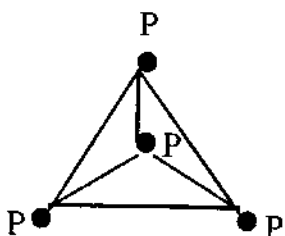
Белый фосфор — бесцветное, очень ядовитое вещество. Его получают конденсированием паров фосфора. В воде он нерастворим, но хорошо растворим в сероуглероде, бензоле и эфире. При медленном нагревании в течение длительного времени белый фосфор превращается в красный фосфор.

Красный фосфор — красно-бурый порошок, не ядовит. В воде и сульфиде углерода не растворяется. Установлено, что красный фосфор состоит из смеси нескольких аллотропических видоизменений. Они отличаются друг от друга как по цвету (от темно-красного до фиолетового), так и по некоторым другим свойствам. Во многом свойства красного фосфора зависят от условий его получения.

Черный фосфор внешне похож на графит, имеет свойства полупроводника. Получается при длительном нагревании белого фосфора под большим давлением (200° С при 1200 мПа).

Красный и черный фосфор перегоняются при сильном нагревании.

Природный фосфор состоит из одного устойчивого изотопа $^{31}_{15}\text{P}$. Искусственный радиоактивный изотоп $^{32}_{15}\text{P}$ (период полураспада равен 14,3 дня) очень широко используется.



Свойства аллотропических видоизменений фосфора объясняются их строением. Строение белого фосфора изучено довольно хорошо. Он имеет молекулярную кристаллическую решетку. Его молекулы состоят из четырех атомов и имеют форму правильной пирамиды. (P_4 — тетрафосфор).

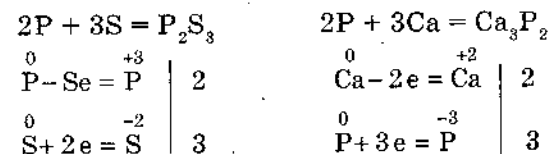
Каждый атом фосфора расположен в вершинах пирамиды и связан с тремя другими атомами через d-связь. Подобно всем другим веществам, имеющим молекулярную решетку, белый фосфор легко растворяется и легко улетучивается. Он хорошо растворяется в органических растворителях. В отличие от белого фосфора красный и черный фосфор имеют атомную кристаллическую решетку. Именно поэтому они почти не растворяются в растворителе, не ядовиты, не летучи.

Химические свойства. По химическим свойствам белый фосфор сильно отличается от красного. Например, белый фосфор легко окисляется на воздухе и самовоспламеняется. Чтобы защитить белый фосфор от окисления, его сохраняют под водой. Красный фосфор не воспламеняется на воздухе, но при

температуре выше 240° С он загорается. Белый фосфор при окислении на воздухе светится в темноте.

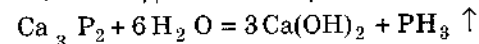
Фосфор в жидком и растворенном состоянии, а также в газообразном состоянии, образующемся при температуре ниже 800° С, состоит из молекул P_4 . При температуре выше 2000° С его молекулы распадаются на атомы $\text{P}_2 = 2\text{P}$. Атомы фосфора P_2 могут объединяться в молекулы P_4 и полимерные вещества.

Фосфор соединяется со многими простыми веществами — кислородом, галогенами, серой и некоторыми металлами, проявляя при этом свойства и окислителя, и восстановителя. Например:



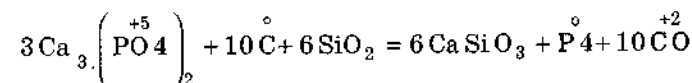
Эти реакции протекают с белым фосфором быстрее чем с красным.

Соединения фосфора с металлами называются фосфидами. Они легко распадаются под действием воды и образуют фосфин PH_3 — очень ядовитое вещество с запахом лука:



Подобно NH_3 , фосфин вступает в реакции присоединения с сильными кислотами: $\text{PH}_3 + \text{HI} = \text{PH}_4\text{I}$

Получение и применение. Фосфор получают из апатитов или фосфоритов. Для этого они перемешиваются с углем (коксом) или песком и нагреваются в электропечи при температуре 1500° С:



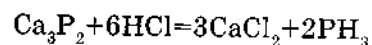
Фосфор выделяется в виде паров, которые конденсируются в приемнике с водой.

Красный фосфор применяется для производства спичек. Он входит в состав пасты, которую наносят на спичечную коробку. В состав спичечной головки входят различные горючие вещества в смеси с бертолетовой солью и катализаторами (MnO_2 , Fe_2O_3 и др.) Эта смесь связывается клеем и наносится на спичечную соломку. При трении о поверхность, покрытую фосфорной массой, спичка легко воспламеняется. Фосфор применяется также и в военном деле. При горении фосфора образуется густой белый дым, поэтому белым фосфором снаряжают боеприпасы (артиллерийские снаряды, авиабомбы и др.), предназначенные для образования дымовых завес.

Большое количество фосфора идет на производство фосфорорганических препаратов, к числу которых относятся весьма эффективные средства уничтожения насекомых-вредителей. Белый фосфор используется в основном для получения дымовых завес. Черный фосфор используется в очень редких случаях.

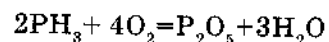
Соединения фосфора с водородом и галогенами. Фосфор образует с водородом газообразный фосфид водорода — PH_3 и жидкий дифосфин — P_2H_4 .

Газообразный фосфид водорода, или фосфин PH_3 , получают кипячением белого фосфора с раствором щелочи КОН или действием соляной кислоты на фосфид кальция Ca_3P_2 :



Фосфин — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовитый. Одновременно с фосфином иногда образуется небольшое количество жидкого дифосфина P_2H_4 , пары которого самовоспламеняются на воздухе.

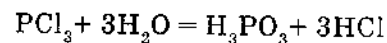
При горении фосфина образуются фосфорный ангидрид и вода:



Основные свойства выражены у фосфина слабее, чем у аммиака. Он образует соли только с наиболее сильными кислотами, например, HClO_4 , HCl . В этих солях катионом является ион фосфония PH_4^+ . Примером может служить хлорид фосфония PH_4Cl . Соли фосфония — очень непрочные соединения; при взаимодействии с водой они разлагаются на галогеноводород и фосфин.

Фосфор непосредственно соединяется со всеми галогенами с выделением большого количества теплоты. Практическое значение имеют главным образом соединения фосфора с хлором.

Хлорид фосфора (III) PCl_3 получается при пропускании хлора над расплавленным фосфором. Он представляет собой жидкость, кипящую при 76°C . При действии воды PCl_3 полностью гидролизуетсся с образованием хлористого водорода и фосфористой кислоты:

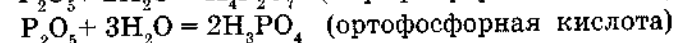
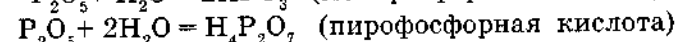


Оксиды фосфора. К важнейшим оксидам фосфора принадлежат P_4O_6 и P_4O_{10} . Чаще их формулы записываются в упрощенном виде: P_2O_3 и P_2O_5 (индексы оксидов сокращаютсся в 2 раза).

Оксид фосфора (III) P_4O_6 — белое кристаллическое вещество, которое плавится при $22,5^\circ\text{C}$. Он образуется в результате медленного окисления или горения фосфора в среде с недостаточным количеством кислорода. Сильный восстановитель. Очень ядовит.

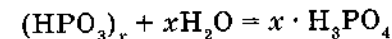
Оксид фосфора (V) P_4O_{10} представляет собой белый гигроскопический порошок. Его получают при горении фосфора в большом количестве воздуха или кислорода.

Фосфорные кислоты. Фосфорный ангидрид при различной температуре, соединяя различное количество воды, образует мета-, пиро- и ортофосфорные кислоты:

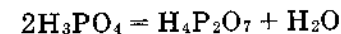


При взаимодействии фосфорного ангидрида с водой на холоде образуется **метафосфорная кислота**, самая простая формула которой записывается как HPO_3 , настоящий же состав молекул этой кислоты выражается формулой $(\text{HPO}_3)_x$, где $x = 3, 4, 5, 6$ и т. д. Метафосфорная кислота представляет собой очень ядовитую стекловидную массу, хорошо растворимую в воде. Ее соли применяются для умягчения воды.

При кипячении раствора метафосфорной кислоты к ней присоединяются молекулы воды и получается трехосновная ортофосфорная кислота:

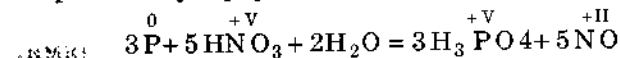


Ортофосфорная кислота H_3PO_4 образует бесцветные, прозрачные кристаллы, плавящиеся при $42,35^\circ\text{C}$. Хорошо растворяется в воде, не ядовита. При нагревании ее до температуры 215°C из каждых двух молекул ортофосфорной кислоты начинает выделяться одна молекула воды и образуется хорошо растворимая в воде стекловидная масса четырехосновной **пирофосфорной кислоты**:



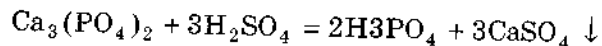
Из вышеперечисленных трех кислот самое большее значение имеет ортофосфорная кислота. Когда говорят о фосфорной кислоте, имеют в виду ортофосфорную кислоту.

Ортофосфорную кислоту получают не только путем нагревания раствора метафосфорной кислоты, но и путем окисления красного фосфора в азотной кислоте:



В промышленности фосфорную кислоту получают двумя способами: экстракцией и термическим способом.

В основе экстракционного метода лежит обработка природных фосфатов серной кислотой:



CaSO_4 выпадает в осадок, а фосфорная кислота остается в растворе. Вместе с кислотой в раствор переходят и некоторые примеси — железо, сульфаты алюминия и др. Такая кислота применяется для изготовления удобрений. Согласно второму, термическому, методу, сначала получают фосфор, затем его окисляют до оксида P_2O_{10} и соединяют с водой. Полученная по этому методу термическая фосфорная кислота отличается более высокой чистотой и повышенной концентрацией (80 %).

Соли фосфорной кислоты. Так как фосфорная кислота является трехосновной, она образует три типа солей-фосфатов:

1) фосфаты — образуются, когда все атомы водорода в кислоте замещены другими атомами, например, K_3PO_4 — фосфат калия, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ — фосфат аммония.

2) гидрофосфаты — образуются, когда два атома водорода в кислоте замещены другими атомами, например, K_2HPO_4 — гидрофосфат калия, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — гидрофосфат аммония.

3) дигидрофосфаты — образуются, когда в кислоте замещен только один атом водорода, например, KH_2PO_4 — дигидрофосфат калия, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ — дигидрофосфат аммония.

Фосфаты аммония и всех щелочных металлов растворяются в воде. Из кальциевых солей фосфорной кислоты в воде растворяется только дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Фосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и гидрофосфат кальция CaHPO_4 растворяются в органических кислотах.

Минеральные удобрения. Вещества, в составе которых содержатся питательные элементы, важные для растений, называются *минеральными удобрениями*. Их вносят в почву с целью получения высокого и устойчивого урожая и повышения плодородия почвы. Минеральные удобрения в основном делятся на макро- и микроудобрения, простые, сложные, смешанные, азотсодержащие, фосфорсодержащие, калийсодержащие удобрения.

Макро- и микроудобрения. Для роста и развития растений в основном необходимы следующие химические элементы (их 10): С, О, Н, N, P, K, Ca, Mg, Fe, S. Для минерального питания растений важнейшими элементами являются N, P, K и некоторые другие, которые необходимы растениям в большем количестве. Поэтому их называют макроэлементами, а вещества, содержащие в своем составе эти элементы, называются *макроудобрениями*, или обычными удобрениями.

Удобрения, содержащие в своем составе кроме важнейших элементов N, P, K еще и другие элементы B, Cu, Co, Mn, Zn, MO, I в микроколичествах, называются *микроудобрениями*.

Простые удобрения содержат в своем составе один питательный элемент, например, в составе натриевой селитры имеется азот, а в составе хлорида калия — калий.

Сложные удобрения. В составных частицах сложных удобрений имеются два и более питательных элемента, например, в состав калиевой селитры входит калий и азот, в нитрофоске — азот, фосфор, калий.

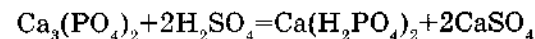
Смешанные удобрения состоят из механической смеси простых и сложных удобрений. Их еще называют смесью удобрений.

Азотные удобрения содержат в своем составе связанный азот. Это селитры (нитраты натрия, калия, аммония и кальция), соли аммония, жидкий аммиак, аммиачная вода, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (имеет в своем составе 47 % азота). В настоящее время наиболее часто используемое удобрение — аммиачная селитра, или нитрат аммония.

Фосфорные удобрения — кальциевые и аммониевые соли фосфорной кислоты. Они составляют половину всех производимых удобрений. Самые распространенные фосфорные удобрения следующие.

Фосфоритная мука. Ее получают размельчением фосфорита. Так как она содержит в своем составе малорастворимую в воде соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, то ее можно использовать только в кислых почвах — подзолистых и торфяных, или в смеси с кислыми удобрениями, например, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или навозом.

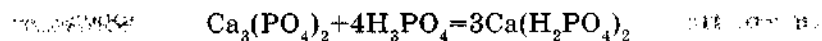
Простой суперфосфат получают действием серной кислоты на фосфорит или апатит:



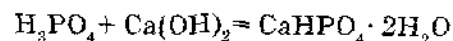
Полезной частью простого суперфосфата является дигидрофосфат кальция, который хорошо растворяется в воде и поэтому его можно применять в различных почвах.

Зернистые удобрения имеют преимущества перед порошкообразными удобрениями: их легче хранить, удобно вносить в почву при помощи сеялок, но самое главное — во многих почвах они намного повышают урожайность.

Двойной суперфосфат — концентрированное фосфорное удобрение, состоящее из $\text{Ca}(\text{P}_2\text{O}_4)_2$. Преимущество двойного суперфосфата заключается в том, что в нем отсутствует балласт — CaSO_4 , что снижает затраты на его перевозку и внесение в почву. Двойной суперфосфат получают разложением природного фосфата фосфорной кислотой:



Преципитат — фосфорное удобрение, состоящее из $\text{CaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нерастворимое при его внесении в кислые почвы. Его получают нейтрализацией фосфорной кислоты раствором гидроксида кальция:



Костяную муку получают при переработке костей животных, в ее состав входит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Аммофос — удобрение, содержащее в своем составе фосфор и азот. Его получают при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Обычно в его состав входят $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Итак, кальциевые и аммонийные соли фосфорной кислоты являются фосфорными удобрениями.

Калиевые удобрения тоже важны для питания растений. Если в почве недостаточно калия, то заметно снижаются выносливость растений и урожай. Поэтому 90 % всех добываемых солей калия используется в качестве калиевых удобрений.

Самыми важными калиевыми удобрениями являются следующие:

1) **необработанные соли** — измельченные природные соли, в основном состоящие из минералов, — сильвинита $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ и каинита $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

2) **Концентрированные удобрения** — переработанные природные калийные соли — KCl и K_2SO_4 .

3) **древесина и торфяная зола**: в их состав входит поташ K_2CO_3 .

8.4. ЭЛЕМЕНТЫ ПОДГРУППЫ КИСЛОРОДА, ОБЩИЕ СВОЙСТВА, СОЕДИНЕНИЯ.

Типическими элементами главной подгруппы шестой группы периодической системы являются кислород, сера, селен, теллур и полоний. Последний из них — радиоактивный металл, с химической точки зрения полоний мало изучен.

Во внешней электронной оболочке атомы рассматриваемых элементов содержат шесть электронов. Они менее активны по сравнению с галогенами и являются неметаллами (кроме полония). Атомы элементов данной группы могут присоединять по два электрона с образованием отрицательных двухзарядных ионов. В соединениях с металлами и водородом их степень окисленности, как правило, равна — 2. В соединениях с неметаллами, например, с кислородом, она может иметь значение +4 или +6. Исключение при этом составляет сам кислород.

По величине электроотрицательности он уступает только фтору, поэтому только в соединении с этим элементом (OF_2) его окисленность положительна (+2). В соединениях со всеми другими элементами окисленность кислорода отрицательна и обычно равна — 2 (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Свойства элементов подгруппы кислорода

Свойства	O	S	Se	Te	Po
1. Порядковый номер	8	16	34	52	84
2. Валентные электроны	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
3. Энергия ионизации атома, эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
4. Относительная электроотрицательность	3,50	2,6	2,48	2,01	1,76
5. Степень окисления в соединениях	-1, -2 +2	-2, +2 +4, +6	-2, +4 +6	-2, +4 +6	-2, +2
6. Радиус атома, нм	0,066	0,104	0,117	0,137	0,161

Как и в группе галогенов, физические и химические свойства рассматриваемых элементов закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Появление новых электронных слоев влечет за собой увеличение радиусов атомов, уменьшение электроотрицательности, понижение окислительной активности незаряженных атомов и усиление восстановительных свойств атомов со степенью окисленности — 2. Поэтому неметаллические свойства, ярко выраженные у кислорода, оказываются очень ослабленными у теллура.

Водородные соединения элементов подгруппы кислорода соответствуют формуле H_2R (R — символ элемента): H_2O ; H_2S ; H_2Se ;

Элементы подгруппы кислорода, соединяясь с водородом, образуют соединения в форме H_2R (R — символ элемента): H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te . Они называются галководородами. Растворяясь в воде, они образуют кислоты (формула та же) с увеличением порядкового номера элемента усиливается и сила кислоты. Причиной этого является уменьшение связывающей энергии в ряду соединений H_2R .

Сера, селен и теллур образуют с кислородом соединения одинакового типа RO_2 и RO_3 . Им соответствуют кислоты H_2RO_3 и H_2RO_4 . Сила этих кислот с увеличением порядкового номера элемента уменьшается. Они все проявляют окислительные свойства, а кислоты типа H_2RO_3 проявляют также и восстановительные свойства.

Кислород и его свойства. Самый распространенный элемент на земле — кислород. Кислород в свободном состоянии присутствует в атмосферном воздухе и составляет 23,2 % по весу и 20,9 % по его объему. В связанном состоянии кислород входит в состав воды (88,9 %), в состав различных минералов и горных пород, а также является составной частью тканей всех животных и растений. Общее количество кислорода приблизительно равно половине всей внешней оболочки земного шара (воздух, вода и земная кора).

Кислород был впервые получен в чистом виде К. В. Шееле в 1772 г., а затем в 1774 г. Д. Пристли (Англия), который выделил его из оксида ртути (II). Однако Пристли не знал, что полученный им газ входит в состав воздуха. Только спустя несколько лет Лавуазье, подробно изучивший свойства этого газа, установил, что он является составной частью воздуха.

Физические свойства. Кислород — газ без цвета и запаха. Он немного тяжелее воздуха: масса 1 л кислорода при нормальных условиях равна 1,43 г, а 1 л воздуха — 1,29 г. Кислород при температуре -183°C и при обычном давлении превращается в легкоподвижную жидкость голубого цвета, а при $-218,8^{\circ}\text{C}$ твердеет в снежоподобную массу. Кислород растворяется в воде, хотя и в небольших количествах: 100 объемов воды при 0°C растворяют 4,9, а при 20°C — 3,1 объема кислорода.

Жидкий кислород имеет голубой цвет и притягивается магнитным полем. В составе природного кислорода бывает три изотопа: $^{16}_8\text{O}$ (99,76 %), $^{17}_8\text{O}$ (0,04 %) и $^{18}_8\text{O}$ (0,20 %).

Получение. В лабораторных условиях кислород получают из бертолетовой соли. Бертолетову соль нагревают в присутствии катализатора (оксид марганца (IV)) и получают хлорид калия и кислород: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$

Относительно чистый кислород получают при разложении перманганата калия: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$

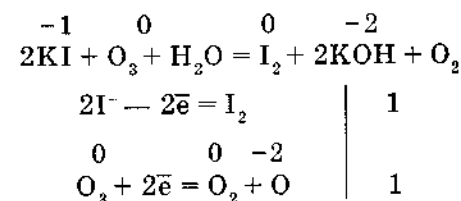
Кислород, применяемый в технических целях, получают из воздуха. Для этого воздух сжимают и сжигают, в составе этой смеси содержится 54 % жидкого кислорода, 44 % жидкого азота и 2 % жидкого аргона. Затем, используя разницу температур кипения жидкого кислорода (-183°C) и жидкого азота ($-195,8^{\circ}\text{C}$), эти вещества разделяются друг от друга. В настоящее время аппаратура, используемая для отделения этих смесей, дает возможность получать их в очень чистом виде. Жидкий азот, полученный методом разделения сжиженного воздуха, применяется в технических целях (в основном для производства аммиака).

Очень чистый кислород получают электролизом воды. Этим способом широко пользуются страны, в которых достаточно дешевая электроэнергия. Полученный кислород используют там же, где его производят, или перевозят в железнодорожных цистернах в жидком виде. Часто кислород поставляют в стальных баллонах под давлением 15 мПа.

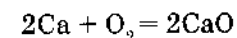
Химические свойства. На внешнем электронном уровне атома кислорода не хватает двух электронов. Кислород, активно присоединяя эти электроны от других элементов, проявляет степень окисления -2 . Но в соединениях кислорода со фтором (OF_2 и O_2F_2) их общая пара электронов сдвигается в сторону более электроотрицательного элемента. В этом случае степень окисления кислорода соответственно равна $+2$ и $+1$, а фтора -1 .

Молекула кислорода состоит из двух атомов O_2 , связанных химической связью, обладающей неполярными ковалентными свойствами.

Озон. Молекула озона состоит из трех атомов кислорода O_3 . Озон является аллотропическим видоизменением кислорода. Несмотря на то, что озон и кислород состоят из одного элемента, они имеют разные свойства. Озон — газ с характерным запахом. Он разъедает органические вещества, окисляет многие металлы, в том числе золото и платину. Озон — окислитель, более сильный, чем кислород. Например, озон вытесняет йод из раствора йодида калия, тогда как с кислородом эта реакция не протекает.

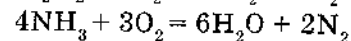
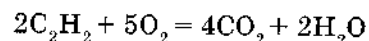


Озон действует как отбеливатель и дезинфектор. Самое важное свойство кислорода — его способность образовывать оксиды со всеми элементами, кроме неона, гелия и аргона. При этом со многими веществами кислород, особенно при нагревании, непосредственно вступает в реакцию. Например:



С галогенами, золотом и платиной кислород не вступает в реакцию непосредственно. Их оксиды получают косвенными способами.

Сложные вещества вступают во взаимодействие с кислородом при определенных условиях. При этом образуются оксиды, а в некоторых случаях — оксиды и простые вещества. Например:



Кислород в природе играет очень важную роль. При его участии совершается один из важнейших жизненных процессов — дыхание. Важное значение имеет и другой процесс, в котором участвует кислород, — тление и гниение погибших животных и растений, при этом сложные органические вещества превращаются в более простые (в конечном результате в CO_2 , воду и азот), а последние вновь вступают в общий круговорот веществ в природе.

Применение кислорода весьма разнообразно. Его применяют для интенсификации химических процессов во многих производствах (например, в производстве серной и азотной кислот, в доменном процессе).

Процессы окисления в кислороде идут интенсивнее, чем на воздухе. Это можно доказать на примере горения в кислороде стальной проволоки, угля и серы. Для интенсификации процесса окисления применяют вместо воздуха кислород или обогащенный кислородом воздух.

В металлургии используется большое количество кислорода для получения высоких температур. Температура пламени смеси кислород — ацетилен доходит до 3500°C , а температура пламени смеси водород — кислород — до 3000°C .

Когда в доменную печь вдувают воздух, обогащенный кислородом, температура пламени в печи намного увеличивается. В результате этого ускоряется процесс плавления и повышается производительность печи. Если при плавлении стали использовать вместо воздуха (в мартеновском и бессемерском процессах) частично или полностью кислород, то повышается эффективность процесса. В этом случае не только интенсифицируются процессы плавления, но и улучшается качество стали.

Обогащенный кислородом воздух (до 60 % O_2) эффективно используют в цветной металлургии для окисления сульфидных руд цинка, меди и других металлов.

В медицине кислород используется для облегчения дыхания больных (кислородные подушки и др.).

8.5. СЕРА, ОКСИДЫ СЕРЫ, СЕРНАЯ КИСЛОТА

Нахождение в природе. Сера широко распространена в природе. В свободном состоянии (самородная сера) в больших количествах встречается в Италии (остров Сицилия) и США, в республиках Средней Азии, в Крыму и других районах.

Сера часто встречается в виде соединений с другими элементами. Важнейшими ее природными соединениями явля-

ются сульфиды металлов: FeS_2 — железный колчедан, или пирит, ZnS — цинковая обманка, PbS — свинцовый блеск; HgS — киноварь и др., а также соли серной кислоты (кристаллогидраты): $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гипс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глауберова соль, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — горькая соль и др.

Сера содержится в организмах животных и растений, так как входит в состав белковых молекул. Органические соединения серы содержатся в нефти.

Физические свойства. Сера — твердое хрупкое вещество желтого цвета. В воде практически нерастворима, но хорошо растворяется в сероуглероде, анилине и некоторых других растворителях. Плохо проводит теплоту и электричество. Сера образует несколько аллотропных модификаций. Природная сера состоит из смеси четырех устойчивых изотопов: $^{32}_{16}\text{S}$, $^{33}_{16}\text{S}$, $^{34}_{16}\text{S}$, $^{36}_{16}\text{S}$.

Получение. Самородную серу очищают от примесей (песка, глины и др.). Для этого ее расплавляют, и в результате жидкая сера легко отделяется от твердых примесей. При затвердевании получается комовая сера, дальнейшую очистку которой проводят перегонкой. Однако сера, полученная выплавкой из руды (комовая сера), обычно содержит еще много примесей. Дальнейшую ее очистку производят перегонкой в печах, где сера нагревается до кипения. Пары серы поступают в выложенную кирпичом камеру. Вначале, пока камера холодная, сера прямо переходит в твердое состояние и оседает на стенках в виде светло-желтого порошка (серный цвет). Когда камера нагреется до 120°C , пары конденсируются в жидкость, которую выпускают из камеры в формы, где она застывает в виде палочек. Полученная таким образом сера называется черенковой.

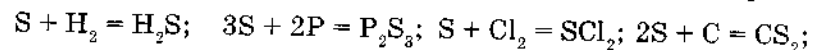
Важным источником получения серы служит железный колчедан FeS_2 , называемый также пиритом, и полиметаллические руды, содержащие сернистые соединения меди, цинка и других цветных металлов.

Некоторое количество серы (газовая сера) получают из газов, образующихся при коксовании и газификации угля.

Химические свойства. Атом серы, имея незавершенный внешний энергетический уровень, может присоединять два электрона и проявлять степень окисления -2 . Такую степень окисления сера проявляет в соединениях с металлами и водородом (например, Na_2S и H_2S). При отдаче или оттягивании электронов к атому более электроотрицательного элемента степень окисления серы может быть $+2$, $+4$ и $+6$. Сера легко образует соединения со многими элементами. При сгорании ее на воздухе или в кислороде образуется оксид серы (IV) SO_2

и частично оксид серы (IV) SO_2 : $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ и $2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. Это наиболее важные оксиды серы.

При нагревании сера непосредственно соединяется с водородом, галогенами (кроме йода), фосфором, углем, а также со всеми металлами, кроме золота, платина и иридия. Например:

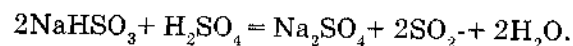


Как следует из примеров, в реакциях с металлами и некоторыми неметаллами сера является окислителем, в реакциях же с более активными неметаллами, как, например, с кислородом, хлором, — восстановителем.

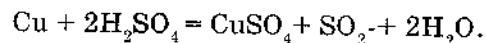
Применение. Сера широко применяется в промышленности и в сельском хозяйстве. Около половины добываемой серы расходуется для получения серной кислоты. Используют серу для вулканизации каучука: каучук приобретает повышенную прочность и упругость. В виде серного цвета (тонкого порошка) сера применяется для борьбы с болезнями винограда и хлопчатника. Она употребляется также для получения пороха и светящегося состава спичек. В медицине ее используют в виде серных мазей для лечения кожных заболеваний.

Оксид серы (IV). Оксид серы (IV), или сернистый газ, в обычных условиях — бесцветный газ с резким удушливым запахом. При охлаждении до -10°C снижается в бесцветную жидкость. В жидком виде его хранят в стальных баллонах.

В лабораториях оксид серы (IV) получают путем взаимодействия гидросульфита натрия с серной кислотой:



а также путем нагревания меди с концентрированной серной кислотой:



Оксид серы (IV) образуется также при сжигании серы.

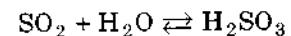
В промышленных условиях SO_2 получают при обжиге пирита FeS_2 или сернистых руд цветных металлов (цинковой обманки ZnS , свинцового блеска PbS и др.). Образующийся в этих условиях оксид серы (IV) SO_2 употребляется главным образом для получения оксида серы (VI) SO_3 и серной кислоты.

В присутствии катализатора при нагревании SO_2 присоединяет кислород воздуха и образует SO_3 : $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$

В этой реакции сера изменяет степень окисления от +4 до +6. Значит, для SO_2 характерны восстановительные свойства.

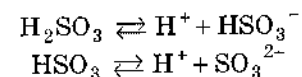
Оксид серы (IV) проявляет все свойства кислотных оксидов.

Сернистая кислота. Оксид серы (IV) хорошо растворим в воде (в 1 объеме воды при 20°C растворяется 40 объемов SO_2). При этом образуется существующая только в водном растворе сернистая кислота:



Реакция соединения SO_2 с водой обратима. В одном растворе оксид серы (IV) и сернистая кислота находятся в химическом равновесии, которое можно смещать. При связывании H_2SO_3 щелочью (нейтрализация кислоты) реакция протекает в сторону образования серной кислоты: при удалении SO_2 (продувание через раствор азота или нагревание) реакция протекает в сторону исходных веществ. В растворе сернистой кислоты всегда имеется оксид серы (IV), который придает ему резкий запах.

Сернистая кислота обладает всеми свойствами кислот. В растворе H_2SO_3 диссоциирует ступенчато:



Важное применение находит раствор гидросульфата кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (сульфитный щелок), которым обрабатывают волокна древесины и бумажную массу.

Оксид серы (VI). Оксид серы (VI), или триоксид серы — бесцветная жидкость, затвердевающая при температуре ниже 17°C в твердую кристаллическую массу. Он очень сильно поглощает влагу, образуя серную кислоту $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, поэтому его хранят в запаенных колбах.

Оксид серы (VI) обладает всеми свойствами кислотных оксидов. Получают его окислением SO_2 . Он является промежуточным продуктом в производстве серной кислоты.

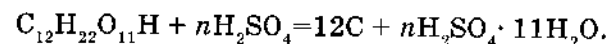
Серная кислота. Серная кислота представляет собой бесцветную вязкую маслянистую жидкость, плотностью 1,83 г/мл (20°C). Температура плавления серной кислоты составляет $10,3^\circ\text{C}$, при температуре $10,4^\circ\text{C}$ она превращается в твердую кристаллическую массу.

При нагревании безводная серная кислота (так называемый моногидрат) отщепляет SO_3 , который улетучивается. Отщепление идет до тех пор, пока не получится изотропный раствор. Он содержит 98,3 % H_2SO_4 и 1,70 % воды. Этот раствор кипит и перегоняется без изменения состава при $338,8^\circ\text{C}$.

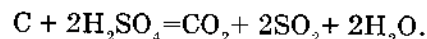
В промышленности используют 99,5 % H_2SO_4 . Серная кислота крайне гигроскопична. Она поглощает влагу с выделением большого количества теплоты, вследствие чего прили-

вать воду к концентрированной кислоте нельзя — произойдет разбрызгивание кислоты. Для разбавления необходимо серную кислоту приливать небольшими количествами к воде.

Концентрированная серная кислота обугливает органические вещества — сахар, бумагу, дерево, волокна и т. д., отнимая от них элементы воды. При этом образуются гидраты серной кислоты. Обугливание сахара можно выразить уравнением:



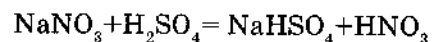
Образовавшийся уголь частично вступает во взаимодействие с кислотой:



Поэтому кислота, которая идет в продажу, имеет бурый цвет от случайно попавших и обуглившихся в ней пыли и органических веществ.

На поглощении воды серной кислотой основана осушка газов.

Как сильная нелетучая кислота H_2SO_4 вытесняет другие кислоты из сухих солей. Например,

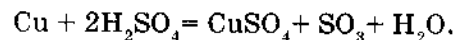


Однако, если H_2SO_4 добавляется к растворам солей, то вытеснение кислот не происходит.

Очень важное химическое свойство серной кислоты — отношение ее к металлам. Разбавленная и концентрированная серная кислота реагирует с ними различно.

Разбавленная серная кислота растворяет металлы, расположенные в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода. Однако на поверхности свинца образуется пленка $PbSO_4$, которая защищает его от дальнейшего взаимодействия с кислотой; металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после водорода, с разбавленной H_2SO_4 не реагируют.

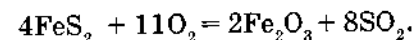
Концентрированная серная кислота при обычной температуре со многими металлами не реагирует. Поэтому безводную серную кислоту можно хранить в железной таре и перевозить в стальных цистернах. Однако при нагревании концентрированная H_2SO_4 взаимодействует почти со всеми металлами (кроме Pt, Au и некоторых других). При этом она выступает как окислитель, сама восстанавливается обычно до SO_2 . Водород в этом случае не выделяется, а образуется вода. Например,



Серная кислота обладает всеми свойствами кислот.

Получение. Наибольшее значение имеет контактный способ получения серной кислоты любой концентрации. Процесс состоит из трех стадий: 1) получение SO_2 ; 2) окисление SO_2 в SO_3 ; 3) получение H_2SO_4 .

Серную кислоту получают обжигом пирита FeS_2 в специальных печах:



Для ускорения обжига пирит предварительно измельчают, а для более полного выгорания серы вводят значительно больше воздуха (кислорода), чем требуется для реакции. Газ, выходящий из печи обжига, состоит из оксида серы (IV), кислорода, азота, соединений мышьяка (из примесей в колчедане) и паров воды. Он называется обжиговым газом.

Обжиговый газ подвергается тщательной очистке, так как содержащиеся в нем даже ничтожные количества соединений мышьяка, а также пыль и влага отравляют катализатор. От соединений мышьяка и пыли газ очищают, пропуская через специальные электрофилтры и промывную башню; влага поглощается концентрированной серной кислотой в сушильной башне. Очищенный газ, содержащий кислород, нагревается в теплообменнике до $450^\circ C$ и поступает в контактный аппарат. Внутри контактного аппарата имеются решетчатые полки, заполненные катализатором.

Раньше в качестве катализатора использовали мелко раздробленную металлическую платину. Впоследствии она была заменена соединениями ванадия — оксидом ванадия (V) V_2O_5 или сульфатом ванадия $VOSO_4$, которые дешевле платины и медленнее отравляются.

Реакция окисления SO_2 в SO_3 обратима: $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$

Увеличение количества кислорода в обжиговом газе повышает выход оксида серы (VI): при температуре $450^\circ C$ он обычно достигает 95 % и выше.

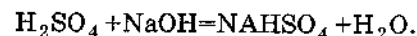
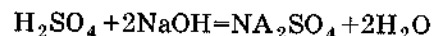
SO_3 поглощается концентрированной серной кислотой — образуется *олеум*. Разбавляя олеум водой, можно получить кислоту необходимой концентрации. Следует отметить, что поглощать оксид серы (VI) концентрированной H_2SO_4 , а не водой, целесообразнее, так как он выходит из контактного аппарата мелко распыленный и с парами воды образует туман, состоящий из мелких капелек серной кислоты, который не поглощается водой. При поглощении SO_3 концентрированной серной кислотой туман не образуется.

Концентрированную серную кислоту переводят по железной дороге в стальных цистернах.

Значение серной кислоты. Серная кислота является важнейшим продуктом основной химической промышленности, занимающейся производством неорганических кислот, щелочей, солей, минеральных удобрений и хлора.

По разнообразию применения серная кислота занимает первое место среди кислот. Наибольшее количество ее расходуется для получения фосфорных и азотных удобрений. Будучи нелетучей, серная кислота используется для получения других кислот — соляной, плавиковой, фосфорной, уксусной и т. д. В машиностроении серной кислотой очищают поверхность металлов от оксидов перед покрытием (никелированием, хромированием и др.). Серная кислота применяется в производстве взрывчатых веществ, искусственного волокна, красителей, пластмасс и др. В сельском хозяйстве она используется для борьбы с сорняками (гербицид). Таким образом, можно сказать, что серная кислота применяется почти во всех отраслях промышленности.

Соли серной кислоты. Серная кислота, являясь двухосновной, образует два ряда солей: средние, называемые сульфатами, и кислые, называемые гидросульфатами. Сульфаты образуются при полной нейтрализации кислоты щелочью (на один моль кислоты приходится два моля щелочи), а гидросульфаты — при недостатке щелочи (на один моль кислоты — один моль щелочи):



Многие соли серной кислоты имеют большое практическое значение.

Сульфат натрия Na_2SO_4 кристаллизуется из водных растворов с десятью молекулами воды ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и в таком виде называется глауберовой солью по имени немецкого врача и химика И. Р. Глаубера. Безводная соль применяется при изготовлении стекла.

Сульфат магния MgSO_4 содержится в морской воде. Из растворов кристаллизуется в виде гидрата $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Сульфат кальция CaSO_4 встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до $150-170^\circ\text{C}$ теряет $3/4$ содержащейся в нем кристаллизационной воды и переходит в так называемый жженный гипс, или алебастр ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Будучи замешан с водой в жидкое тесто, жженный гипс довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Благодаря этому свойству гипс применяется для изготовления отливочных

форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурки стен и потолков. В хирургии при переломах используют гипсовые повязки.

8.6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ ГАЛОГЕНОВ

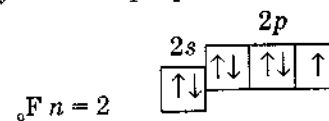
В подгруппу галогенов входят фтор, хлор, бром, иод и астат (астат — радиоактивный элемент, изучен мало). Это p -элементы VII группы периодической системы Д. И. Менделеева. На внешнем энергетическом уровне их атомы имеют по 7 электронов. Этим объясняется общность их свойств (см. табл. 8.4).

Таблица 8.4

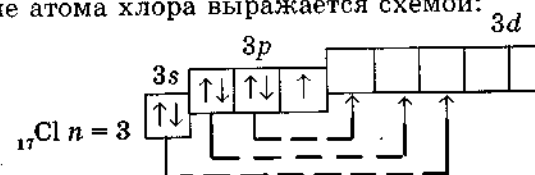
Свойства элементов подгруппы галогенов

№	Свойства	F	Cl	Br	I	At
1.	Порядковый номер	9	17	35	53	85
2.	Валентные электроны	$2s^2p^5$	$3s^2p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
3.	Энергия ионизации атома эВ	17,42	12,97	11,84	10,43	9,2
4.	Относительная электроотрицательность	4,1	2,83	2,74	2,21	1,90
5.	Степень окисления в соединениях	-1	+3, +5, +7	+3, +5, +7	+3, +5, +7	+3, +5
6.	Радиус атома	0,034	0,099	0,114	0,133	

Они легко присоединяют по одному электрону, проявляя степень окисления -1 . Такую степень окисления галогены имеют в соединениях с водородом и металлами. Однако атомы галогенов, кроме фтора, могут проявлять и положительные степени окисления: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Возможные значения степеней окисления объясняются электронным строением атомов, которое у атомов фтора можно представить схемой:



Являясь наиболее электроотрицательным элементом, фтор может только принимать один электрон на $2p$ -подуровень. У него один неспаренный электрон, поэтому фтор бывает только одновалентным, а его степень окисления всегда -1 . Электронное строение атома хлора выражается схемой:

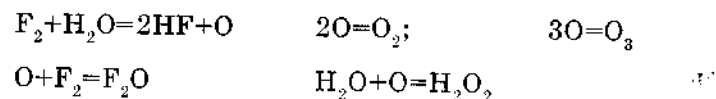


У атома хлора один неспаренный электрон на 3p-подуровне и в обычном (невозбужденном) состоянии хлор одновалентен. Но поскольку хлор находится в III периоде, то у него имеется еще пять орбиталей 3d-подуровня, в которых могут разместиться 10 электронов. В возбужденном состоянии атома хлора электроны переходят с 3p- и 3s-подуровней на 3d-подуровень (на схеме показано стрелками). Разъединение электронов, находящихся в одной орбитали, увеличивает валентность на две единицы. Очевидно, хлор и его аналоги (кроме фтора) могут проявлять лишь нечетную переменную валентность — 1, 3, 5, 7 — и соответствующие положительные степени окисления. У фтора нет свободных орбиталей, а, значит, при химических реакциях не происходит разъединения спаренных электронов в атоме. Поэтому при рассмотрении свойств галогенов всегда надо учитывать особенности фтора и его соединений.

Водные растворы водородных соединений галогенов являются кислотами: HF — фтороводородная (плавиковая), HCl — хлороводородная (соляная), HBr — бромоводородная, HI — йодоводородная.

Следует иметь в виду, что помимо общих свойств галогены имеют и различия. Это особенно характерно для фтора и его соединений. Сила кислот в ряду HF—HCl—HBr—HI возрастает, что объясняется уменьшением в том же направлении энергии связи HR (где R — элемент). Плавиковая кислота слабее других из этого ряда, так как энергия связи H—F наибольшая в этом ряду. В такой же последовательности уменьшается и прочность молекулы HG (где G-галоген), что обусловлено ростом межъядерного расстояния. Растворимость малорастворимых солей уменьшается в ряду AgCl—AgBr — AgI; в отличие от них соль AgF хорошо растворима в воде.

Фтор прочнее всех удерживает электроны, так как у него одна степень окисления (–1). Фтор иначе взаимодействует с водой, чем хлор: разлагает воду с образованием фтороводорода, фторида кислорода (II), пероксида водорода, кислорода и озона:



Поскольку радиус атома возрастает, а энергия ионизации уменьшается, то в ряду F—At уменьшаются неметаллические свойства. Наиболее сильно они выражены у фтора.

Реакционная способность галогенов снижается в ряду F—Cl—Br—I, поэтому предыдущий элемент вытесняет последующий из кислот типа HG и их солей. В этом случае активность галогенов возрастает: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

Галогены вследствие их большой химической активности находятся в природе исключительно в связанном состоянии, главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

Фтор встречается в природе чаще всего в виде минерала плавикового шпата CaF_2 , получившего это название потому, что его прибавление к железным рудам приводит к образованию легкоплавких шлаков при выплавке чугуна.

Хлор. Важнейшим природным соединением хлора является хлорид натрия (поваренная соль) NaCl, который служит основным сырьем для получения других соединений хлора. Главная масса хлорида натрия находится в воде морей и океанов, где его содержание достигает 3,5 %. Воды многих озер также содержат значительное количество хлорида натрия (около 26 %). Хлорид натрия встречается также и в твердом виде, образуя местами в земной коре мощные пласты так называемой каменной соли.

В России у побережья Дона и на южных территориях Урала вблизи Оренбургской области добывают соли высокой чистоты, в этих местах слои солей достигают до 100 м. В природе распространены и другие соединения хлора, например, хлорид калия в виде минералов карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сильвина KCl.

Бром. Подобно хлору, бром находится в природе преимущественно в виде солей калия, натрия и магния. Бромиды металлов содержатся в морской воде и в воде некоторых озер.

Йод. Соединения йода также имеются в морской воде, но в столь малых количествах, что непосредственное выделение их из воды очень затруднительно. Однако существуют некоторые водоросли, которые накапливают йод в своих тканях. Зола этих водорослей служит сырьем для получения йода. Значительные количества йода содержатся в подземных буровых водах. Содержание галогенов в земной коре очень мало. В земной коре количество йода в процентном отношении масс составляет 0,2 %, фтора — 0,08 %, брома — 0,001 %, иода — 0,0001 %.

Физические свойства. В обычных условиях **фтор** представляет собой светло-желтый газ, при охлаждении ниже $-219,6^\circ\text{C}$ переходит в затвердевающую жидкость.

Раствор хлора в воде называется **хлорной водой**. Хлор хорошо растворяется в органических растворителях. Хлор вызывает раздражение дыхательных путей, и при вдыхании в больших количествах приводит к смерти от удушья.

В природном хлоре содержатся два изотопа: ^{35}Cl (75,4 %) и ^{37}Cl (24,6 %). Хлор — ядовитый газ желто-зеленого цвета с резким запахом, тяжелее воздуха в 2,5 раза. Хлор под давлением

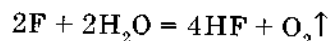
ем около 6 атмосферных единиц уже при комнатной температуре превращается в жидкость. Сжиженный хлор обычно хранят и транспортируют в стальных баллонах или цистернах.

Бром в чистом виде — тяжелая темно-красная ядовитая жидкость с резким запахом. При попадании брома на кожу образуются сильные ожоги.

Йод в чистом виде — твердое кристаллическое тело черновато-серого цвета с металлическим блеском. Плотность 4,93. Имеет своеобразный запах, заметно летуч при обычной температуре. При 113,7° плавится и при 184,5° кипит с образованием обильных фиолетовых паров. При охлаждении пары непосредственно превращаются в мелкие кристаллики йода. Йод сублимирует (возгоняется), чем пользуются для его очистки.

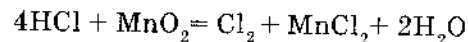
Все галогены обладают очень резким запахом. Вдыхание их даже в небольших количествах вызывает сильное раздражение дыхательных путей и воспаление слизистых оболочек. Более значительные количества галогенов могут вызвать тяжелое отравление.

Галогены сравнительно мало растворимы в воде. Один объем воды растворяет при комнатной температуре около 2,5 объемов хлора. Такой раствор называется хлорной водой. При опускании хлора в охлажденную до 0°С воду из раствора отделяются зеленовато-желтые кристаллы. Растворимость брома при 20°С составляет около 3,5 г., а растворимость йода всего 0,02 г. на 100 г воды. Фтор не может быть растворим в воде, так как интенсивно разлагается:

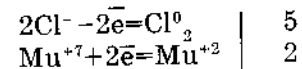
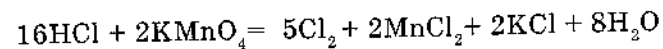


Значительно лучше, чем в воде, бром и йод растворяются в органических растворителях: сероуглероде, этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле. Этим пользуются для извлечения брома и йода из водных растворов. Если, например, взболтать водный раствор йода с большим количеством сероуглерода (не смешивающегося с водой), то почти весь йод перейдет из воды в сероуглерод, окрасив его в фиолетовый цвет.

Хлор. В лабораторных условиях хлор получают из соляной кислоты при взаимодействии ее с оксидом марганца (IV). Реакция протекает при нагревании:

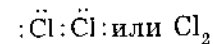


Это окислительно-восстановительный процесс HCl, где хлорид-ион Cl^- , — восстановитель; MnO_2 — окислитель. Вместо окислителя MnO_2 можно применить перманганат калия KMnO_4 . Тогда реакция протекает при обычной температуре, т. е. без нагревания.

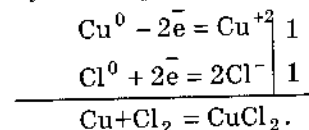


В промышленности хлор получают электролизом концентрированного раствора хлорида натрия. Хлор выделяется на аноде. При этом образуются водород (выделяется на катоде) и гидроксид натрия (остается в растворе). Сжиженный хлор (сжижается при комнатной температуре при давлении 600 кПа) держат в стальных баллонах и в таком виде перевозят к месту потребления.

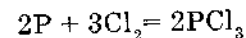
Химические свойства. Молекула **хлора** состоит из двух атомов, характер связи в ней ковалентный неполярный:



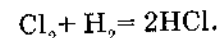
Сильные окислительные свойства хлор проявляет при взаимодействии с металлами. При этом атомы металла отдают электроны, а молекулы хлора их принимают. Например,



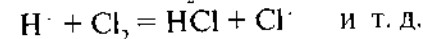
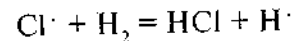
Хлор взаимодействует также со многими неметаллами. Например,



Своеобразно реагирует хлор с водородом. В темноте смесь хлора с водородом не взаимодействует. Однако при сильном освещении реакция протекает очень быстро, со взрывом:



В действительности, как показали исследования, эта реакция протекает значительно сложнее. Молекула Cl_2 поглощает квант света $h\nu$ и распадается на атомы (неорганические радикалы $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^\cdot$). Каждый из атомов-радикалов хлора $\text{Cl}^\cdot$ реагирует с молекулой водорода. При этом образуются $\text{H}^\cdot$ и HCl . В свою очередь, атом-радикал водорода $\text{H}^\cdot$ реагирует с молекулой Cl_2 , образуя HCl и $\text{Cl}^\cdot$ и т. д. Наглядно это можно изобразить схемой:



Первоначальное возбуждение вызвало цепь последовательных реакций. Такие реакции называются цепными. В итоге

цепной реакции хлора с водородом получается хлороводород. Хлор взаимодействует с водой с образованием двух кислот — соляной (сильная кислота) и хлорноватистой (слабая кислота). Реакция обратимая: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$.

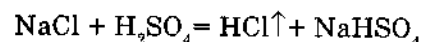
Хлорноватистая кислота очень неустойчива. При нагревании или на свету она разлагается на соляную кислоту и кислород: $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{O}_2$.

Хлорноватистая кислота — сильный окислитель. Образованием ее объясняются отбеливающие свойства хлора в присутствии влаги (воды). Сухой хлор не отбеливает. Хлор непосредственно не взаимодействует с кислородом, азотом и углем. При отсутствии влаги хлор не реагирует с железом. Это дает возможность хранить его в стальных баллонах и цистернах.

Применение. Хлор применяется для обеззараживания питьевой воды (хлорирование воды), отбелики тканей и бумажной массы. Большое его количество расходуется для получения соляной кислоты, хлорной извести, а также различных химических соединений, содержащих хлор.

Хлороводород — одно из важнейших соединений хлора. Это бесцветный газ с резким запахом. При вдыхании раздражает дыхательные пути и вызывает удушье. В 1,3 раза тяжелее воздуха. Во влажном воздухе «дымит», т. е. с водяными парами воздуха образует мельчайшие капельки тумана. При 0°C в одном объеме воды растворяется около 500 объемов хлороводорода. Водный раствор хлороводорода называется соляной, или хлороводородной кислотой.

В лабораторных условиях хлороводород получают при взаимодействии хлорида натрия с концентрированной серной кислотой. При этом образуется хлороводород и кислая соль (гидросульфат натрия):

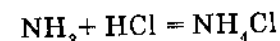
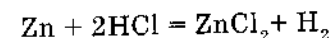


Как указывалось ранее, хлороводород можно получить при горении водорода в хлоре: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$.

На этих реакциях основаны промышленные способы получения соляной кислоты. Способ, основанный на реакции взаимодействия между NaCl и концентрированной H_2SO_4 , называется *сульфатным*. Способ, основанный на реакции горения водорода в хлоре, называется *синтетическим*. В обоих случаях получающийся хлороводород поглощается водой в специальных поглотительных башнях. Газ и вода движутся противотоком (газ снизу вверх, вода сверху вниз) для более полного растворения газа в воде.

Соляная кислота — бесцветная жидкость. Концентрированная соляная кислота содержит около 37 % хлороводорода

и во влажном воздухе «дымит». Являясь сильной кислотой, она обладает всеми свойствами кислот. Многие металлы, основные оксиды, основания и некоторые соли и газы взаимодействуют с соляной кислотой. Например:



Соляная кислота применяется для получения ее солей (хлорида бария, хлорида цинка и др.), при травлении металлов, а также в пищевой промышленности и медицине. Как реагент используется во всех химических лабораториях.

Хранят и перевозят соляную кислоту в гуммированных цистернах и бочках, т. е. сосудах, внутренняя поверхность которых покрыта кислотостойкой резиной, а также в стеклянных бутылках и полиэтиленовой посуде.

Хлорид натрия (каменная соль, поваренная соль, галит) NaCl является приправой к пище, служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др., используется для консервирования пищевых продуктов.

Хлорид калия KCl — ценное калийное удобрение.

Хлорид цинка ZnCl_2 используется для пропитки древесины в целях предохранения ее от гниения, применяется также при паянии для смачивания поверхности металла (устраняет пленку оксида, и припой хорошо пристает к металлу); известны кристаллогидраты $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Хлорид бария BaCl_2 — ядовитое вещество, применяемое для борьбы с вредителями сельского хозяйства (свекловичным долгоносиком, луговым мотыльком и др.).

Хлорид кальция CaCl_2 (безводный) — широко применяется для осушки газов (при этом образуется кристаллогидрат соли $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и в медицине.

Хлорид алюминия AlCl_3 (безводный) часто используется как катализатор при органических синтезах.

Хлорид ртути (II), или *сулема*, HgCl_2 — сильный яд; очень разбавленные растворы соли применяются как сильнодействующее дезинфицирующее средство; используется также для дубления кожи, в органическом синтезе.

8.7. БЛАГОРОДНЫЕ ГАЗЫ, ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В 1894 г. английский физик Дж. Рэлей установил, что плотность азота, полученного из воздуха (1,2572 г/л), несколько больше, чем плотность азота, полученного из его соединений (1,2505 г/л). Профессор химии У. Рамзай предположил, что разница в плотности вызвана присутствием в атмосфер-

ном азоте примеси какого-либо более тяжелого газа. Связывая азот с раскаленным магнием или вызывая действием электрического разряда его соединение с кислородом оба ученых выделили из атмосферного азота небольшое количество химически инертного газа. Так был открыт неизвестный элемент, названный аргоном.

Аргон в обычных условиях — газ без цвета и запаха, тяжелее воздуха в 1,5 раза. Плотность при нормальных условиях — 1,7809 г/л., относительная атомная масса — 39,948. Аргон характеризуется очень низкой химической активностью, что и дало название газу (в переводе с греч. означает «пассивный»). Ни при каких условиях аргон не вступает в химическую реакцию.

Вслед за аргоном были выделены *гелий, неон, криптон и ксенон*, содержащиеся в воздухе в ничтожных количествах. Эти элементы характеризуются очень низкой химической активностью, что и дало основание назвать их благородными, или инертными газами. Атомы благородных газов не соединены в молекулы, иначе говоря, их молекулы одноатомные.

Последний элемент подгруппы — **радон** — был открыт при изучении радиоактивных превращений. Радон — радиоактивный элемент, он содержится в природе в незначительных количествах, и его свойства еще мало изучены.

Благородные газы заканчивают собой каждый период системы элементов. Кроме гелия, все они имеют в наружном электронном слое атома восемь электронов, образующих очень устойчивую систему. Также устойчива и электронная оболочка гелия, состоящая из двух электронов.

Как уже отмечалось, химическая активность благородных газов мала. Поэтому традиционным методом относительную атомную массу определить невозможно и для ее определения пользуются физическими методами.

Температура сжижения и затвердевания благородных газов тем ниже, чем меньше их атомные массы или порядковые номера: самая низкая температура сжижения у гелия, самая высокая — у родона. Долгое время считалось, что атомы благородных газов вообще не способны к образованию химических связей с атомами других элементов. Были известны лишь сравнительно нестойкие молекулярные соединения благородных газов, например, гидраты, образующиеся при действии сжатых благородных газов на кристаллизующуюся переохлажденную воду.

Из всех благородных газов уникальными свойствами обладает гелий. Гелий был открыт в 1868 г. двумя астрономами: французом П. Жансеном и англичанином Д. Локьером при изучении спектров Солнца. В этих спектрах обнаружи-

лась ярко-желтая линия, которая не встречалась в спектрах известных в то время элементов. Эта линия была приписана существованию на Солнце нового элемента, не известного на Земле, который получил название гелий (от греч. «гелиос» — Солнце). Спустя почти 30 лет после этого Рамзай при нагревании минерала клевента получил газ, спектр которого оказался тождественным спектру гелия. Таким образом, гелий был открыт на Солнце раньше, чем его нашли на Земле. После водорода гелий — самый легкий из всех газов. Он более чем в 7 раз легче воздуха.

ГЛАВА IX ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

9.1. ПОЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Если в периодической системе элементов Д. И. Менделеева провести диагональ от бериллия к астату, то справа вверх от диагонали будут находиться элементы — неметаллы (исключая элементы побочных групп), а слева вниз — элементы-металлы (к ним же относятся элементы побочных групп). Элементы, расположенные вблизи диагонали (например, Be, Al, Ti, Ge, Nb, Sb и др.), обладают двойственным характером.

Руководствуясь делением элементов на семейства, можно сказать, что к элементам-металлам относятся s-элементы I и II групп, все d- и f-элементы, а также p-элементы главных подгрупп: III (кроме бора), IV (Ge, Sn, Pb), V (Sb, Bi) и VI (Po). Как видно, наиболее типичные элементы-металлы расположены в начале периодов (начиная со второго).

Особенностью строения атомов металлов является небольшое число электронов во внешнем электронном слое, как правило, не превышающее трех.

Атомы металлов имеют обычно большие атомные радиусы. В периодах наибольшие радиусы атомов у щелочных металлов. Они наиболее химически активны, т. е. атомы металлов легко отдают электроны и являются хорошими восстановителями. Лучшие восстановители — металлы главных подгрупп I и II групп.

В соединениях металлы всегда проявляют положительную степень окисления — от +1 до +4. Атомы металла, лишённые электронов, превращаются в положительные ионы, которые снова притягивают к себе свободно движущиеся электроны. Одновременно другие атомы металла отдают электро-

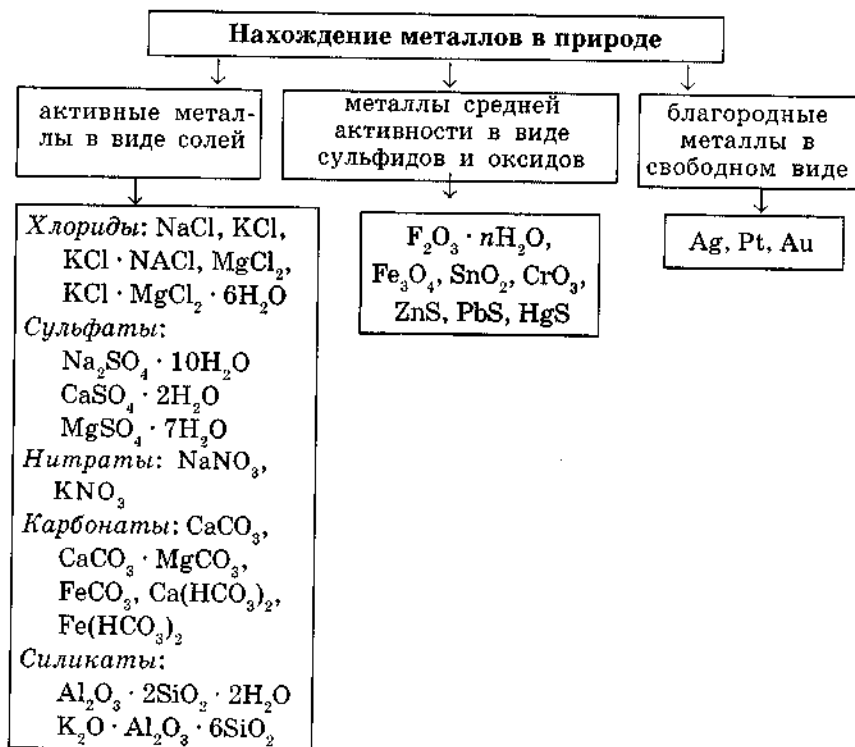
ны. Таким образом, внутри куска металла постоянно циркулирует так называемый «электронный газ», который прочно связывает между собой все атомы металла. Электроны оказываются как бы обобществленными одновременно всеми атомами металла. Такой особый тип химической связи между атомами металлов обуславливает как физические, так и химические свойства металлов.

Кристаллическая решетка в которой частицы соединены между собой посредством металлической связи, называется **металлической кристаллической решеткой**. В узлах ее находятся атомы металла, которые постоянно отдают и принимают электроны, превращаясь в ион металла, затем в нейтральный атом и снова в ион.

Нахождение в природе. На земле самый распространенный металл — алюминий, затем железо, кальций, натрий, калий, магний и титан. Другие металлы встречаются в меньшем количестве. Например, в земной коре находится: хрома — всего 0,3 %, никеля — 0,2 %, меди — 0,01 %.

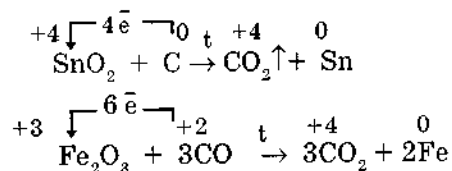
Металлы встречаются в природе как в свободном состоянии (самородные металлы), так и в виде химических соединений.

Нахождение металлов в природе можно изобразить в следующей схеме:

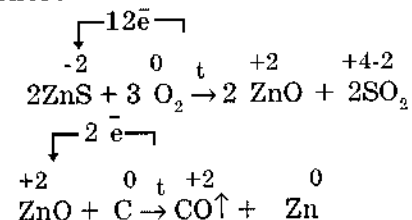


Способы получения. Наиболее активные металлы получают из расплавов солей электролизом, менее активные — с помощью реакций восстановления.

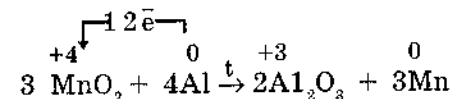
1. Оксид металла восстанавливают углем или оксидом углерода (II) CO:



2. Сульфид металла предварительно переводят в оксид путем окислительного обжига:



3. Затем оксид металла восстанавливают углем:



4. Электролиз из расплавов солей.

Металлы обладают рядом сходных физических свойств, отличающих их от неметаллов.

При обычных условиях все металлы (за исключением ртути) — *твердые вещества с характерным металлическим блеском*. Важное свойство металлов — *электропроводность*, которая обусловлена наличием подвижных электронов в кристаллической решетке металлов.

Металлы имеют свойство *отражать радиоволны*. Благодаря этим свойствам металлы применяют в радиолокаторах.

Характерным свойством металлов является *высокая теплопроводность*, не свойственная неметаллам. Наиболее электро- и теплопроводимыми металлами являются серебро, медь, алюминий: Hg, Pb, Fe, Zn, Mg, Al, Au, Cu, Ag. Электро- и теплопроводность в данном ряду увеличивается от Hg до Ag. Наряду с медными изготавливаются и алюминиевые электрические провода.

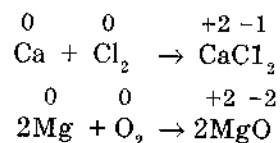
Важным свойством металлов является *пластичность*: под действием внешней нагрузки металлы могут деформировать-

ся не разрушаясь. Такое свойство обусловлено возможностью перемещения электронов, которые удерживают смещающиеся слои металла. Благодаря пластичности металлы можно ковать, прокатывать в листы, подвергать штамповке (щелочные металлы, золото, серебро, медь). Но некоторые металлы не поддаются ковке, являются хрупкими. Например, самыми хрупкими металлами являются металлы, расположенные в V, VI и VII группах периодической системы Д. И. Менделеева. В атомах этих элементов находится от 5 до 7 свободных электронов. Увеличение свободных электронов приводит к увеличению прочности отдельных ионных слоев, что препятствует свободному движению электронов, поэтому пластичность металлов уменьшается.

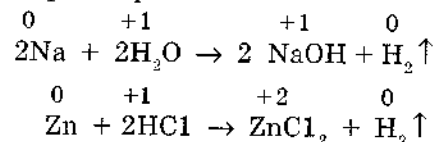
Различна также *плотность* металлов. Она тем меньше, чем меньше атомная масса элемента-металла и чем больше радиус его атома. Самый легкий из металлов — литий, самый тяжелый — осмий. Металлы с плотностью меньше 5 г/см³ называются легкими, остальные — тяжелыми.

Металлы отличаются по *твердости*. Самый твердый металл — хром, а самые мягкие — калий, рубидий и цезий. Самый легкоплавкий металл — ртуть, ее температура плавления — 38,9° С. Вольфрам — самый тугоплавкий металл, температура его плавления 3390° С.

Химические свойства металлов. Атомы металлов сравнительно легко отдают валентные электроны и переходят в положительно заряженные ионы. Поэтому металлы являются восстановителями. В этом, собственно, и состоит их главное и наиболее общее химическое свойство. Очевидно, металлы, как восстановители, будут вступать в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества, кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие соединения. Соединения металлов с галогенами называются галогенидами:



В этом случае неметаллы являются окислителями. Активные металлы взаимодействуют с водой, которая вступает в роли окислителя. Например, металлы взаимодействуют с водой, кислотами и растворами солей:

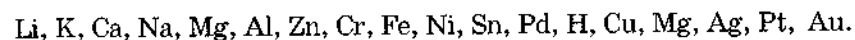


Таким образом, отношение металлов к неметаллам, кислотам, растворам солей менее активных металлов, к воде и щело-

чам подтверждает их главное химическое свойство — восстановительную способность. Однако восстановительные свойства металлов различны. Чтобы сравнивать между собой восстановительную активность любых металлов, например цинка и меди и т. п., недостаточно только периодической системы.

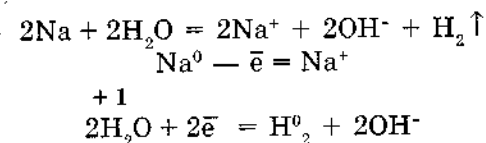
Металлы способны вытеснять друг друга из растворов солей. Это свойство металлов впервые изучил русский ученый Н. Н. Бекетов в 1865 г. Он расположил металлы по их химической активности в «вытеснительный ряд», т. е. ряд напряжений металлов. При сравнении металлов, занимающих то или иное положение в периодической системе, за меру их химической активности — восстановительной способности — принимается величина энергии ионизации свободных атомов.

Если учитывать энергию ионизации свободных атомов металла и энергию гидратации образующихся ионов, то металлы можно расположить в следующем порядке:

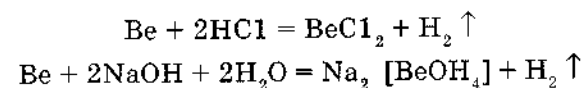


Получаем *электрохимический ряд напряжений металлов*. Ионы лития и калия, имеющие одинаковый заряд, но различные радиусы, будут создавать около себя неодинаковые электрические поля. Поле, возникающее вблизи маленьких ионов лития, будет более сильным, чем поле около больших ионов калия. Отсюда ясно, что ионы лития будут гидратироваться с выделением большей энергии, чем ионы калия. Для лития суммарная затрата энергии оказывается меньшей, в связи с чем литий в ряду напряжений стоит раньше калия.

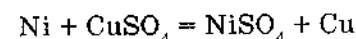
Металлы, расположенные в начале ряда, — от лития до алюминия — восстанавливают водород из воды с образованием щелочи:

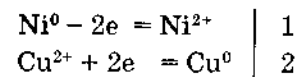


Все металлы, стоящие до водорода, восстанавливают его из кислот с образованием солей:

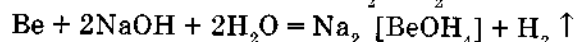
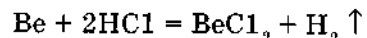


Каждый последующий металл может быть восстановлен из раствора своей соли предыдущим металлом:





Металлы, гидроксиды которых амфотерны, как правило, взаимодействуют с растворами и кислот, и щелочей. Например:



Металлы могут образовывать химические соединения между собой. Они имеют общее название — *интерметаллические соединения*, или *интерметаллиды*. Примером могут служить соединения некоторых металлов с сурьмой: Na_2Sb , Ca_2Sb , NiSb , Ni_4Sb , FeSb . В них чаще всего не соблюдаются степени окисления, характерные в соединениях с неметаллами. Обычно это бертоллиды.

Химическая связь в интерметаллидах преимущественно металлическая. По внешнему виду они похожи на металлы. Твердость интерметаллидов, как правило, выше, а пластичность намного ниже, чем у образующих их металлов. Многие интерметаллиды нашли практическое применение.

Сплавы. Металлы в чистом виде используются редко. В основном используются сплавы металлов. Твердый раствор одного металла в другом называется сплавом. Сплавы обладают значительно лучшими механическими свойствами, чем исходные металлы. Сплав может состоять из двух и более компонентов, в том числе и неметаллов.

Сплавы получают путем смешивания металлов в расплавленном состоянии. При этом возможны следующие типичные случаи.

1. Расплавленные металлы смешиваются между собой в любых соотношениях, неограниченно растворяясь друг в друге. При их охлаждении получаются твердые растворы.

2. Расплавленные металлы смешиваются между собой в любых соотношениях, однако при охлаждении твердый раствор не образуется. При затвердевании таких сплавов получается масса, состоящая из мельчайших кристалликов каждого из металлов. При этом сплав представляет собой механическую смесь.

3. Расплавленные металлы при смешивании взаимодействуют друг с другом, образуя химическое соединение интерметаллидов.

Наряду со сплавами, состоящими только из металлов, существуют сплавы, образованные металлом и неметаллом, например, чугун и сталь — сплавы железа с углеродом.

Свойства сплавов значительно отличаются от свойств входящих в их состав металлов. Температура плавления сплава

часто бывает ниже температуры плавления каждого из металлов, образующих данный сплав. Так, сплав из 36 % свинца (т. пл. 327°С) и 64 % олова (т. пл. 232°С) плавится при 181°С. Одним из важнейших сплавов является дюралюминий — сплав алюминия (основной) с медью (2,2–5,2 %), магнием (0,2–2,7 %), марганцем (0,2–1 %) и других компонентов. Дюралюмины — легкие прочные коррозионностойкие сплавы. Используются как конструкционный материал для авиа- и машиностроения.

9.2. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Металлы подвергаются коррозии. Под коррозией понимают разрушение металла под воздействием окружающей среды это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс. По механизму протекания разрушений различают два типа коррозии: химическую и электрохимическую.

Химической коррозией называется разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения электрического тока в системе. В этом случае происходит взаимодействие металлов с составными частями среды — с газами и неэлектролитами.

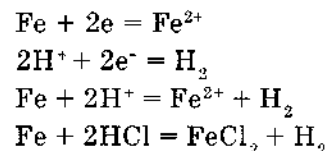
Большой вред приносит разновидность химической коррозии — так называемая газовая коррозия, т. е. соединение металлов с кислородом воздуха. Скорость окисления многих металлов сильно возрастает при повышении температуры. Так, на железе уже при 250–300°С появляется видимая пленка оксидов. При 600°С и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления: FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 . Окалина не защищает железо от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые облегчают доступ кислорода к металлу. Поэтому при нагревании железа свыше 800°С скорость окисления его очень быстро растет.

Примером химической коррозии в неэлектролитах может служить разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания. В топливе содержатся примеси — сера и ее соединения, которые при сгорании превращаются в оксиды серы (IV) и (VI) — коррозионно-активные вещества. Они разрушают детали реактивных двигателей — сопла и др.

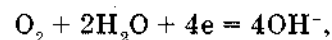
Наибольший вред приносит электрохимическая коррозия.

Электрохимической коррозией называется разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока. В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому).

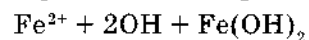
В качестве примера электрохимической коррозии можно привести коррозию железа в контакте с медью в растворе электролита — соляной кислоты (т. е. при высокой концентрации ионов водорода H^+). При таком контакте возникает гальванический элемент. Более активный металл — железо (анод) — окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , образуя с хлорид-ионами среды хлорид железа (II) $FeCl_2$. Ионы же водорода движутся к меди (катоде), где, принимая электроны, разряжаются. В ионной форме эти реакции могут быть выражены суммарным уравнением:



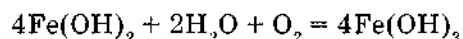
На катодах вместо разряда ионов водорода (или молекул воды) может протекать процесс восстановления кислорода, растворенного в электролите:



т. е. связывание электронов на поверхности катода осуществляется молекулами кислорода. Это так называемая кислородная деполяризация катода. Какой процесс будет протекать, зависит от условий: в кислой среде выделяется водород (происходит водородная деполяризация катода: $2H^+ + 2e = H_2$), в нейтральной и щелочной средах (при коррозии стали, железа) происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется. В этом случае образовавшиеся гидроксид-ионы OH^- соединяются с перешедшими в раствор ионами Fe^{2+} :



Гидроксид железа (II) в присутствии воды и кислорода воздуха переходит в гидроксид железа (III).



Электрохимическую коррозию вызывают главным образом примеси других металлов и неметаллических веществ или неоднородность поверхности. Согласно теории электрохимической коррозии, в этих случаях для соприкосновения металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая из воздуха) на его поверхности возникают гальванические микроэлементы. При этом металл с более отрицательным потенциалом разрушается — ионы его переходят в раствор, а электроны переходят к менее активному металлу, на котором происходит восстановление растворенного в воде кислорода (кислородная деполяризация).

Таким образом, при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микрогольванических элементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного металла к менее активному (проводнику), и более активный металл корродирует. Скорость коррозии тем больше, чем дальше расположены друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов те металлы, из которых образовался гальванический элемент (гальваническая пара).

На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем выше его кислотность (т. е. меньше pH), а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры.

Некоторые металлы при соприкосновении с кислородом воздуха или в агрессивной среде переходят в пассивное состояние, при котором резко замедляется коррозия. Например, концентрированная азотная кислота легко делает пассивным железо, и оно практически не реагирует с концентрированной азотной кислотой. В таких случаях на поверхности металла образуется плотная защитная оксидная пленка, которая препятствует контакту металла со средой.

Защита от коррозии. Коррозия металлов протекает непрерывно и причиняет огромные убытки. Подсчитано, что прямые потери железа от коррозии составляют около 15–20 % его ежегодной выплавки. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства. Поэтому имеют очень большое значение методы защиты металлов и сплавов от коррозии. Они весьма разнообразны. Назовем некоторые из них:

1. Защитные поверхностные покрытия металлов бывают металлические (покрытие цинком, оловом, свинцом, никелем, хромом и др.) и неметаллические (покрытие лаком, краской, эмалью и другими веществами). Эти покрытия изолируют металл от внешней среды. Так, кровельное железо покрывают цинком: из оцинкованного железа изготавливают многие изделия бытового и промышленного значения. Слой цинка предохраняет железо от коррозии, так как хотя цинк и является более активным металлом, чем железо, он покрыт оксидной пленкой. Покрытие железных изделий никелем, хромом помимо защиты от коррозии придает им красивый внешний вид.

2. Создание сплавов с антикоррозионными свойствами. Введением в состав стали до 12 % хрома получают нержавеющую сталь, устойчивую к коррозии. Добавки никеля, кобальта

и меди усиливают антикоррозионные свойства стали, так как повышается склонность сплавов к пассивации. Создание сплавов с антикоррозионными свойствами — одно из важных направлений борьбы с коррозией.

3. Протекторная защита применяется при защите конструкций (подземный трубопровод, корпус, судно), находящихся в среде электролита (морская вода, подземные, почвенные воды и т. д.). Сущность такой защиты заключается в том, что конструкцию соединяют с протектором — более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, тем самым предохраняя от разрушения конструкцию. По мере разрушения протекторов их заменяют новыми. На этом принципе основана электрозащита. Конструкция, находящаяся в среде электролита, также соединяется с другим металлом (обычно куском железа, рельсом и т. п.), но через внешний источник тока. При этом защищаемую конструкцию присоединяют к катоду, а металл — к аноду источника тока. Электроны отнимаются от анода к источникам тока, анод (защищающий металл) разрушается, а на катоде происходит восстановление окислителя.

4. Изменение состава среды. Для замедления коррозии металлических изделий в электролит вводят вещества (чаще всего органические), называемые замедлителями коррозии, или ингибиторами. Они применяются в тех случаях, когда металл следует защищать от разъедания кислотами.

В последние годы разработаны летучие (или атмосферные) ингибиторы. Ими пропитывают бумагу, которой обертывают металлические изделия: пары ингибиторов адсорбируют на поверхности металла и образуют на ней защитную пленку.

Ингибиторы широко применяются при химической очистке от накипи паровых котлов, снятии окалины с обработанных изделий, а также при хранении и перевозке соляной кислоты в стальной таре. К числу неорганических ингибиторов относятся нитриты, хроматы, фосфаты, силикаты.

ГЛАВА X МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ГРУПП

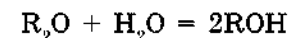
10.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ ЛИТИЯ

Подгруппу лития составляют s-элементы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, атомы которых на внешнем энергетическом уровне имеют по одному электрону. При химическом взаимодействии они отдают валентные электроны, проявляя постоянную степень окисления, равную +1.

Простые вещества этих элементов называются *щелочными металлами*. Все щелочные металлы — сильные восстановители. Они являются самыми активными металлами. В соединениях преобладает преимущественно ионная связь.

С ростом порядкового номера и уменьшением энергии ионизации металлические свойства элементов закономерно усиливаются. Это типичные представители элементов-металлов. Ими начинается каждый период периодической системы (кроме первого).

Элементы подгруппы лития образуют с кислородом оксиды R_2O . Оксиды с водой образуют основания ROH :



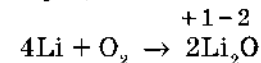
Сила оснований усиливается от лития к цезию, так как в этом направлении возрастает радиус атома.

Водородные соединения щелочных металлов отвечают формуле RH . Это гидриды металлов — белые кристаллические вещества. В гидридах степень окисления водорода равна -1.

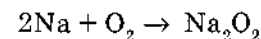
Физические свойства. Щелочные металлы характеризуются незначительной твердостью, малой плотностью и низкими температурами плавления и кипения. Наименьшую плотность имеет литий, самую низкую температуру плавления — франций.

Химические свойства. Атомы щелочных металлов при химическом взаимодействии легко отдают валентные электроны, переходя в положительно заряженные ионы.

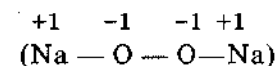
В реакциях с кислородом только литий образует оксид:



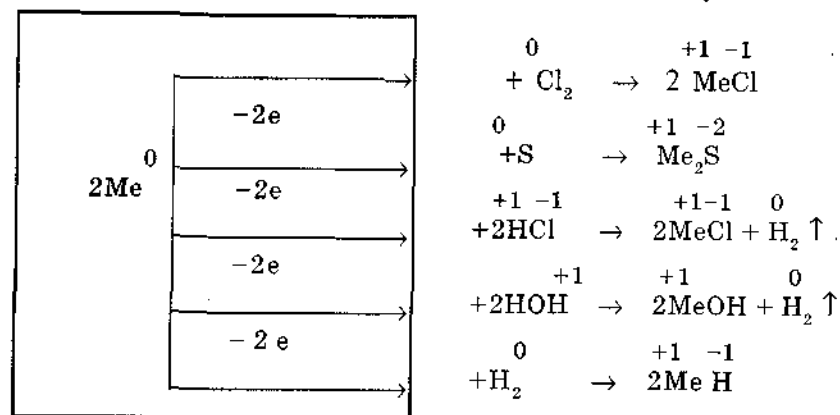
Остальные металлы образуют пероксиды, например:



Пероксиды считаются солями водорода пероксида H_2O_2 .



Щелочные металлы — сильные восстановители. Они легко взаимодействуют со многими неметаллами. Представим схему этих реакций (щелочной металл обозначен буквами Me):



На воздухе щелочные металлы быстро окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина. Вследствие высокой активности рубидия и цезия их атомы легко теряют электроны под действием света (фотоэффекта), поэтому Rb и Cs широко применяются для изготовления фотокатодов, используемых в измерительных схемах, устройствах, звукопроизведении в оптических фонограммах и др.

Натрий и калий. В природе щелочные металлы в свободном виде не встречаются. Натрий и калий входит в состав различных соединений. Наиболее важным является соединение натрия с хлором NaCl, образующее залежи каменной соли, а также содержащееся в морской воде и соляных источниках. Обычно верхние слои залежей каменной соли содержат калийные соли. Они имеются в морской воде, однако в значительно меньших количествах, чем соли натрия. Самые большие в мире запасы калийных солей находятся на Урале в районе Соликамска (минералы сильвинит NaCl · KCl и карналлит KCl · MgCl₂ · 6H₂O).

Физические свойства. Натрий и калий — серебристо-белые металлы, плотность первого — 0,97 г/см³, второго — 0,86 г/см³, очень мягкие, легко режутся ножом.

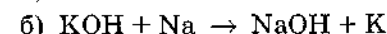
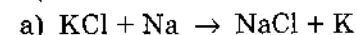
Природный натрий состоит из одного изотопа ²³₁₁Na, калий — из двух стабильных изотопов ³⁹₁₉K (93,08 %) и ⁴¹₁₉K (6,91 %) и одного радиоактивного ⁴⁰₁₉K (0,01 %). В исследованиях применяются радиоактивные изотопы, получаемые искусственным путем: ²²₁₁Na, ²⁴₁₁Na и ⁴²₁₉K.

Получение. Натрий получают электролизом расплавленного хлорида или гидроксида натрия. При электролизе рас-

плава NaCl на катоде выделяется натрий Na⁺ + e = Na, а на аноде — хлор: 2Cl⁻ - 2e = Cl₂.

При электролизе расплава NaOH на катоде выделяется натрий, а на аноде — вода и кислород: 4OH⁻ - 4e = 2H₂O + O₂.

Калий также можно получить электролизом расплавленных KCl и KOH. Однако этот способ получения калия не нашел распространения из-за технических трудностей (низкий выход по току, трудность обеспечения техники безопасности). Современное промышленное получение калия основано на следующих реакциях:



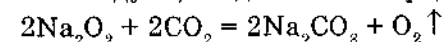
В способе (а) через расплавленный хлорид калия пропускают пары натрия при 800°С, а выделяющиеся пары калия конденсируют. В способе (б) взаимодействие между расплавленным гидроксидом калия и жидким натрием осуществляется противотоком при 440°С в реакционной колонке из никеля. Этим же способом получают сплав калия с натрием, который применяется как жидкий металлический теплоноситель в атомных реакторах. Сплав калия с натрием используется также в качестве восстановителя в производстве титана.

Химические свойства. Атомы натрия и калия при химическом взаимодействии легко отдают валентные электроны, переходя в положительно заряженные ионы: Na⁺ и K⁺. Оба металла — сильные восстановители.

На воздухе натрий и калий быстро окисляются, поэтому их хранят под слоем керосина. Они легко взаимодействуют со многими неметаллами — галогенами, серой, фосфором и др. Бурно реагируют с водой. С водородом при нагревании образуют гидриды NaH, KH. Гидриды металлов легко разлагаются водой с образованием соответствующей щелочи и водорода:



При сгорании натрия в избытке кислорода образуется пероксид натрия Na₂O₂, который взаимодействует с влажным углекислым газом воздуха, выделяя кислород:



На этой реакции основано применение пероксида натрия для получения кислорода на подводных лодках и для регенератора воздуха в закрытых помещениях.

Основные соединения щелочных металлов, получаемые в промышленности. Общую формулу щелочей можно изобразить как MeOH. В промышленности гидроксиды получают электролизом концентрированных растворов NaCl и KCl. Гидроксиды натрия и калия являются одними из важных продуктов химической промышленности.

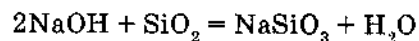
Основные формулы оксидов и пероксидов Me_2O и Me_2O_2 . Пероксид натрия имеет практическое значение. При сгорании натрия в избытке кислорода образуется пероксид натрия Na_2O_2 , который взаимодействует с влажным углекислым газом воздуха, выделяя кислород. При действии на пероксид натрия разбавленных кислот также получается пероксид водорода:



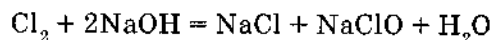
Едкие щелочи. Гидроксид натрия NaOH образует твердые белые, очень гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 322°C . Из-за сильного разъедающего действия на ткани, кожу, бумагу и др. органические вещества он называется также **едким натром** («натр» — старое название оксида натрия).

В воде гидроксид натрия растворяется с выделением большого количества теплоты вследствие образования различных гидратов. Гидроксид натрия следует хранить в хорошо закупоренных сосудах, так как он легко поглощает из воздуха диоксид углерода, постепенно превращаясь в карбонат натрия.

В твердом состоянии на воздухе гидроксид натрия поглощает влагу. В расплавленной щелочи растворяются фарфор и стекло:



Основным способом получения гидроксида натрия является электролиз водного раствора хлорида натрия. В ходе электролиза на катоде разлагаются ионы водорода и одновременно вблизи катода накапливаются ионы натрия и гидроксид-ионы, т. е. получается гидроксид натрия; на аноде выделяется хлор. Очень важно, чтобы продукты электролиза не смешивались, так как гидроксид натрия легко взаимодействует с хлором; в результате образуются хлорид и гидрохлорид натрия:



Гидроксид натрия получают в очень больших количествах. Он является одним из важнейших продуктов основной химической промышленности. Применяют его для очистки нефтяных продуктов — бензина и керосина, для производства мыла, искусственного шелка, бумаги, в текстильной, кожевенной, химической промышленности, а также в быту (каустик, каустическая сода).

Гидроксид калия, или едкий калий, KOH получается аналогично гидроксиду натрия — электролизом раствора хлорида калия. Хотя действие его такое же, как и гидроксида натрия, применяют его гораздо реже из-за высокой стоимости.

10.2. МЕТАЛЛЫ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ И СПОСОБЫ ЕЕ УСТРАНЕНИЯ

В главную подгруппу II группы входят s-элементы: бериллий, кальций, стронций, барий и радий. В виде простых веществ это типичные металлы. Атомы элементов подгруппы бериллия на внешнем уровне имеют по два электрона. Отдавая их, они проявляют в соединениях степень окисления +2.

С ростом порядкового номера элемента отдача электронов облегчается и металлические свойства элементов закономерно возрастают. Более ярко они проявляются у щелочных металлов.

Металлы подгруппы бериллия химически довольно активны. На воздухе они окисляются, при этом получают основные оксиды типа RO , которым соответствуют основания типа $\text{R}(\text{OH})_2$. Растворимость и основной характер оснований возрастают от Be к Ra . $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотерное соединение.

По свойствам бериллий и магний несколько отличаются от остальных металлов. Например, Be с водой не взаимодействует, Mg взаимодействует лишь при нагревании, а остальные металлы — при обычных условиях.

Бериллий, магний и щелочные металлы с водородом образуют гидриды общей формулы RH_2 .

Из металлов подгруппы бериллия наибольшее значение имеют кальций и магний.

Кальций. Кальций относится к распространенным элементам. Общее содержание его в земной коре составляет 3, 6 %. В природе наиболее широко распространены следующие соединения кальция: минерал кальцит CaCO_3 (из него образованы массивы известняка, мрамора и мела), гипс $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, ангидрит CaSO_4 . Кальций в виде фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ входит в состав апатитов, фосфоритов и костей животных. Он содержится также в природных водах и почве.

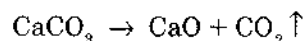
Получение. В промышленности кальций получают электролизом смеси расплавленных солей: 6 частей хлорида кальция CaCl_2 и 1 часть фторида кальция CaF_2 . Последний добавляется для понижения температуры плавления хлорида кальция, при которой проводится электролиз.

Физические свойства. Кальций — серебристо-белый и довольно твердый металл, легкий (пл. $1,55 \text{ г/см}^3$). Температура плавления и кипения выше, чем у щелочных металлов. Природный кальций состоит из смеси шести изотопов с массовыми числами — 40 (основной изотоп), 42, 43, 44, 46 и 48. В исследованиях применяется искусственный изотоп $^{45}_{20}\text{Ca}$.

Химические свойства. На воздухе кальций быстро покрывается слоем оксида, а при нагревании сгорает ярким красноватым пламенем. С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды быстро вытесняет водород, образуя гидроксид. Кальций — очень активный металл, легко соединяющийся с галогенами, серой, азотом и восстанавливающий при нагревании оксиды многих металлов. При нагревании в струе водорода металлический кальций соединяется с водородом, образуя гидрид. Соединения кальция окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

Применение. Применение металлического калия связано с его высокой химической активностью, он используется для восстановления из соединений некоторых металлов, например, урана, хрома, циркония, цезия, рубидия, для удаления из стали и некоторых других сплавов кислорода и серы, обезвреживания органических жидкостей, поглощения остатков газов в вакуумных приборах.

Важнейшие соединения кальция, получаемые в промышленности. Оксид кальция в промышленности получается при обжиге известняка, мела и других карбонистых пород.



Оксид кальция представляет собой белое, очень огнестойкое вещество, плавящееся только при температуре около 2600°C. Он обладает химическими свойствами оксидов активных металлов.

Взаимодействие оксида кальция с водой сопровождается выделением значительного количества теплоты.

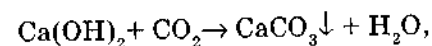
Реакция гашения извести: $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + Q$, а образующийся при этом продукт называется в технике гашеной известью.

Гашеная известь — твердое вещество белого цвета, растворимое в воде, однако растворимость его невелика (при 20°C — 1,5 г в 1 л воды). Раствор гашеной извести в воде называется *известковой водой*.

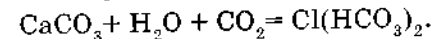
Смесь гашеной извести, песка и воды называется строительным, или известковым раствором. Он применяется в строительстве. Раствор затвердевает постепенно.

Известковое молочко — белая мутная жидкость (суспензия), используется для получения хлорной извести, при производстве сахара, как дезинфицирующее средство для растений.

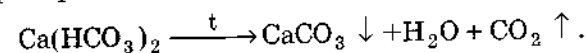
Известковая вода. Раствор гашеной извести в воде называется известковой водой. Он обладает щелочными свойствами. При пропускании через известковую воду оксид углерода (IV) сначала мутнеет:



а при дальнейшем пропускании муть исчезает:

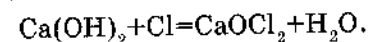


При повторном нагревании снова появляется муть, при этом гидрокарбонат кальция переходит в карбонат кальция

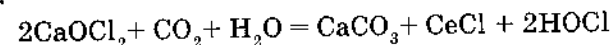


Карбонат кальция нерастворим в воде, поэтому известковая вода при пропускании через нее диоксида углерода мутнеет. Однако, если пропускать CO_2 через известковую воду долгое время, то мутная вначале жидкость постепенно светлеет, и, наконец, становится совершенно прозрачной. Растворение происходит вследствие образования кислой соли — гидрокарбоната кальция. Почвенные и грунтовые воды, содержащие CO_2 , просачиваясь сквозь почву и особенно сквозь пласты известняка, растворяют карбонат кальция и уносят его с собой в виде гидрокарбоната в ручьи, реки и моря.

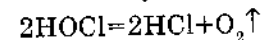
Хлорная известь имеет большое практическое значение. При действии хлора на сухую гашеную известь получается хлорная известь:



Хлорная известь представляет собой белый порошок с резким запахом, она обладает сильными окислительными свойствами. Во влажном воздухе под действием диоксида углерода она постепенно разлагается, выделяя хлорноватистую кислоту:

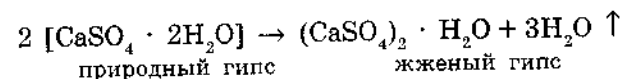


Хлорноватистая кислота неустойчива и легко разлагается:

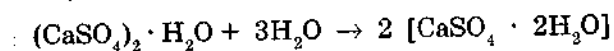


Хлорная известь применяется для отбеливания тканей, бумаги, а также для дезинфекции.

Гипс. Сульфат кальция CaSO_4 встречается в природе в больших количествах в виде минерала гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При нагревании до 150–170°C гипс теряет 3/4 содержащейся в нем кристаллизационной воды и переходит в жженный гипс или алебастр ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



При смешивании с водой жженный гипс довольно быстро затвердевает, снова превращаясь в $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Благодаря этому свойству гипс применяется для изготовления отливочных форм и слепков с различных предметов, а также в качестве вяжущего материала для штукатурки стен и потолков. В хирургии при переломах используют гипсовые повязки.

Магний весьма распространен в природе. В больших количествах он встречается в виде карбоната магния, образуя минералы магнезии MgCO_3 и доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Ионы Mg^{2+} содержатся в морской воде, придавая ей горький вкус. Общее количество магния в земной коре составляет около 2,35 % (масс).

Магний — серебристо-белый, очень легкий металл (плотность 1,74 г/см³). На воздухе он мало изменяется, так как быстро покрывается тонким слоем оксида, защищающего его от дальнейшего окисления. В кислотах магний легко растворяется с выделением водорода. Щелочи на магний не действуют. При нагревании на воздухе магний сгорает, образуя оксид магния MgO и небольшое количество нитрида магния Mg_3N_2 . Магний горит ярким пламенем. Пламя магния богато ультрафиолетовыми лучами. Магний используют для фотовспышек в фотографии и в пиротехнике.

Главная область применения металлического магния — это получение на его основе различных легких сплавов. Прибавление к магнию небольших количеств других металлов резко изменяет его механические свойства, значительно увеличивая твердость, прочность и сопротивляемость коррозии. Особенно ценными свойствами обладают сплавы, называемые электродами. Достоинством магниевых сплавов является их малая плотность (около 1,8 г/см³). Они используются прежде всего в ракетной технике и в авиастроении, а также в авто-, мото- и приборостроении.

Оксид магния MgO обычно получают путем прокаливания природного магнезита MgCO_3 . Он представляет собой белый рыхлый порошок, известный под названием жженая магнезия. Благодаря высокой температуре плавления (около 3000° С) оксид магния применяется для приготовления огнеупорных тиглей, труб, кирпичей.

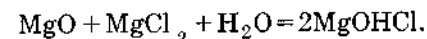
Гидроксид магния Mg(OH)_2 образуется в виде малорастворимого белого осадка при действии щелочей на растворимые соли магния. В отличие от гидроксида бериллия Be(OH)_2 гидроксид магния обладает только основными свойствами, представляя собой основание средней силы.

Сульфат магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, или горькая соль, содержится в морской воде. В отличие от сульфатов щелочноземельных металлов хорошо растворим в воде.

Хлорид магния $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ образует бесцветные, хорошо растворимые, расплывающиеся на воздухе кристаллы. Гигроскопичность неочищенной поваренной соли обуславливается примесью к ней незначительных количеств хлорида магния.

Карбонат магния MgCO_3 встречается в природе в виде минерала магнезита. При действии соды на растворимые соли магния получается не средняя соль, а смесь основных карбонатов. Эта смесь применяется в медицине под названием белая магнезия.

Технический продукт — магнезиальный цемент — получается путем замешивания оксида магния с концентрированным водным раствором хлорида магния:



Магнезиальный цемент в качестве вяжущего материала применяется при изготовлении мельничных жерновов, точильных камней, различных плит. Его смесь с древесными опилками (ксилолит) используют для покрытия полов.

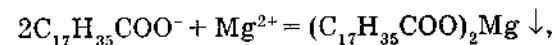
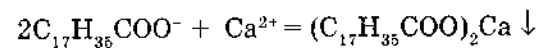
Большое применение находят природные силикаты магния: тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и асбест $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$.

Последний благодаря своей огнестойкости, малой теплопроводности и волокнистой структуре является прекрасным теплоизоляционным материалом.

Соли магния содержатся в небольшом количестве в почве и необходимы для питания растений, так как магний входит в состав хлорофилла.

Жесткость воды и способы ее устранения. В природе чистая вода не встречается: она всегда содержит примеси каких-либо веществ. В частности, взаимодействуя с солями, содержащимися в земной коре, она приобретает определенную жесткость.

Жесткость воды — совокупность свойств, обусловленных содержанием в воде катионов кальция Ca^{2+} и катионов магния Mg^{2+} . Если концентрация этих катионов велика, то воду называют жесткой, если мала — мягкой. Именно эти катионы придают специфические свойства природным водам. При стирке белья жесткая вода ухудшает качество тканей и требует повышенной затраты мыла, которое расходуется на связывание катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} :

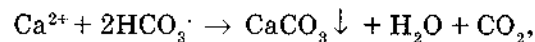


и пена образуется лишь после полного осаждения этих катионов.

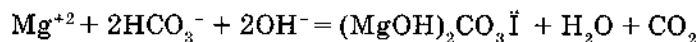
Катионы кальция Ca^{2+} обуславливают кальциевую жесткость, катион магния Mg^{2+} — магниевую жесткость воды. Общая жесткость складывается из кальциевой и магниевой, т. е. из суммарной концентрации в воде катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} .

По отношению к процессам умягчения воды различают жесткость карбонатную и некарбонатную. *Карбонатной* называется жесткость, вызванная присутствием той части катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в воде гидрокарбонатным ионам HCO_3^- . Иными словами, карбонатная жесткость вызвана присутствием гидрокарбонатов кальция и магния.

При кипячении гидрокарбонаты разрушаются, а образующиеся малорастворимые карбонаты выпадают в осадок, и общая жесткость воды уменьшается на значение карбонатной жесткости. Поэтому карбонатную жесткость называют также временной жесткостью. При кипячении катионы кальция Ca^{2+} оседают в виде карбоната кальция:



а катионы магния Mg^{2+} — в виде основного карбоната или в виде гидроксида магния (при $\text{pH} > 10,3$):



Гидроксид-ионы OH^- образуются за счет взаимодействия ионов HCO_3^- с водой: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$. Остальная часть жидкости, сохранившаяся после кипячения воды, называется *некарбонатной*. Она определяется содержанием в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот, главным образом, сульфатов и хлоридов. При кипячении эти соли не удаляются. Поэтому некарбонатную жесткость называют также постоянной жесткостью.

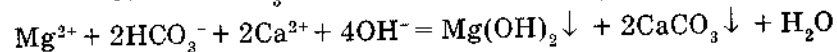
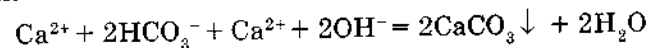
Рассмотрим количественную характеристику жесткости воды. Степень жесткости воды выражается по-разному. Часто ее выражают числом миллиэквивалентов (мэкв) катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 л воды. Так как 1 мэкв жесткости отвечает содержанию 20,04 мг/л катионов Ca^{2+} или 12,16 мг/л катионов Mg^{2+} , то, согласно определению, общую жесткость воды K (в мэкв/л) можно вычислить по формуле:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{20,04} + \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{12,16},$$

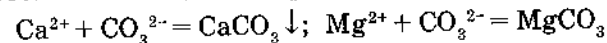
где $[\text{Ca}^{2+}]$ и $[\text{Mg}^{2+}]$ — концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , г/л.

По жесткости природная вода делится на *очень мягкую* — с жесткостью до 1,5 мэкв/л; *мягкую* — от 1,5 до 4 мэкв/л; *средней жесткости* — от 4 до 8 мэкв/л; *жесткую* — от 8 до 12 мэкв/л; *очень жесткую* — свыше 12 мэкв/л.

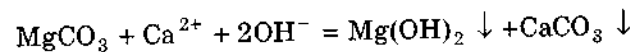
Очень часто жесткую воду перед употреблением умягчают с помощью различных химических веществ. Так, карбонатную жесткость можно устранить добавлением гашеной извести:



При одновременном добавлении извести и соды можно избавиться от карбонатной и некарбонатной жесткости (известковый содовый способ). Карбонатная жесткость при этом устраняется известью, а некарбонатная — содой:



и далее



Применяются и другие способы устранения жесткости воды, среди которых один из наиболее современных основан на применении катионитов (катионитный способ). Имеются твердые вещества, которые содержат в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Они получили название ионитов. Особенно распространены ионообменные смолы, получаемые на основе синтетических полимеров.

10.3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОДГРУППЫ БОРА

Главную подгруппу III группы (подгруппа бора) составляют элементы: бор, алюминий, галлий, индий и таллий.

Все элементы подгруппы относятся к p -элементам. Их атомы на внешнем энергетическом уровне имеют по три электрона (s^2p^1), чем объясняется сходство их свойств. В химических соединениях эти элементы проявляют степень окисления, равную +3 (бор также и -3), хотя для таллия более устойчивой является степень окисления +1.

Металлические свойства элементов подгруппы бора выражены значительно слабее, чем у элементов подгруппы бериллия. Так, бор, который в периоде расположен между бериллием и углеродом, относится к неметаллам. Он имеет наибольшую энергию ионизации атома (71,35 эВ). Внутри подгруппы с возрастанием заряда ядра энергия ионизации атомов уменьшается и металлические свойства элементов усиливаются. Алюминий — уже металл, но нетипичный. Его гидроксид обладает амфотерными свойствами. У таллия более сильно выражены металлические свойства, а в степени окисления +1 он близок к элементам — металлам подгруппы лития.

Все элементы подгруппы бора образуют оксиды типа R_2O_3 . Им отвечают гидроксиды состава $R(OH)_3$. Кроме бора в водных растворах они могут находиться в виде гидратированных ионов R^{3+} . Бор — кислотообразующий элемент.

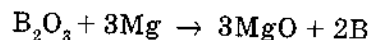
Из металлов главной подгруппы III группы наибольшее значение имеет алюминий.

Бор. На внешнем энергетическом уровне бора имеются три электрона $2S^22P^1$. Природный бор состоит из двух стабильных изотопов: ^{10}B и ^{11}B .

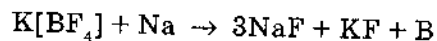
Нахождение в природе. В свободном состоянии этот элемент в природе не встречается. Он входит в состав природных полиборных кислот и их солей.

К главным природным соединениям бора относятся борная кислота H_3BO_3 и соли борных кислот, из которых наиболее известна бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, боратовая соль $2Mg_3B_8O_{15} \cdot MgCl$, пардермит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 3H_2O$, колиманит $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, кернит $Na_2B_4O_7$ и др.

Получение. Впервые Гей-Люссак и Тенар 1908 г. получили свободный бор восстановлением борного ангидрида B_2O_3 магнием. При этом бор выделяется в виде аморфного порошка, загрязненного примесями. В настоящее время бор получают главным образом методом металлотермии, восстанавливая оксид бора B_2O_3 натрием, магнием или алюминием:



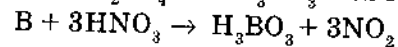
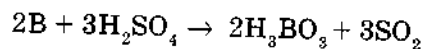
или



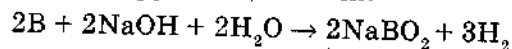
Чистый кристаллический бор получают термическим разложением или восстановлением его галогенидов, а также методом электролиза из расплава соединений бора.

Свойства. Бор образует несколько аллотропных модификаций, которые отличаются строением кристаллов. Кристаллические модификации бора представляют собой черные или темно-серые вещества. Кристаллический бор имеет высокую твердость. В химическом отношении бор достаточно инертен, его активность увеличивается с повышением температуры.

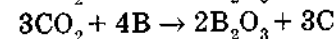
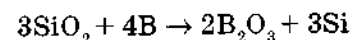
При комнатной температуре бор соединяется только с фтором. Вода и разбавленные кислоты не действуют на бор; концентрированные серная и азотная кислоты и смесь «царская водка» окисляют его при нагревании:



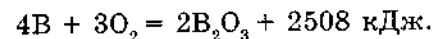
Бор хорошо реагирует с щелочами:



При высоких температурах бор обладает сильным восстановительным свойством:



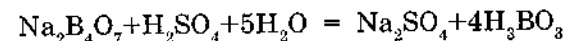
Если нагреть аморфный бор до $700^\circ C$, он загорается и горит красноватым пламенем, превращаясь в оксид, при этом выделяется большое количество теплоты:



При высокой температуре бор соединяется со многими металлами, образуя бориды, например, борид магния Mg_3B_2 . С галогенами бор также реагирует при нагревании и образует вещества с общей формулой BX_3 .

В соединениях с неметаллами степень окисления бора +3; все эти соединения ковалентны.

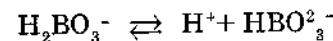
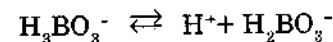
Борная кислота в природе встречается в свободном виде, в виде минерала *сассолина* и он является единственной минеральной кислотой. Его трудно извлекать из лавы вулканов. Борная кислота может быть получена действием серной кислоты на горячий раствор тетробората натрия $Na_2B_4O_7$:



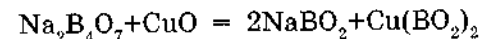
Впервые борная кислота была получена в 1699 году французским алхимиком Вильгельмом Гомбертом путем нагревания железного купороса с кристаллами буры.

Чистая борная кислота представляет собой белые кристаллы, блестящие чешуйки которых растворяются в горячей воде. Борная кислота обладает дезинфицирующим действием, ее применяют в медицине.

Борная, или точнее ортоборная кислота является очень слабой кислотой, диссоциирует в незначительной степени только на первой ступени:

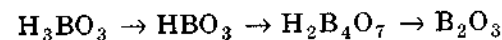


Реакция оксида меди (II) с бурой имеет следующий вид:



Образующаяся при этом синего цвета соль называется «жемчужина буры».

При нагревании борная кислота постепенно теряет воду:



Оксид бора (борный ангидрид) — бесцветная хрупкая стеклообразная масса, плавящаяся при температуре около 300°С. Борный ангидрид очень огнестоек и не восстанавливается углем даже при белом калении. Его добавляют в состав для изготовления термостойких стекол. Оксид бора и бура широко применяется в производстве легкоплавкой глазури для фарфоровых и фарфоровых изделий и особенно для чугунной посуды (эмаль). Кроме того, они используются при изготовлении специальных сортов стекла, в качестве удобрения.

При обычных условиях бор реагирует со фтором, а при нагревании — и с другими галогенами, образуя *галогениды*. Среди галогенидов бора наиболее практическое значение имеет фторид бора.

Фторид бора BF_3 — бесцветный газ с температурой кипения 101°С. Фтор самый электроотрицательный элемент, поэтому соединение бора со фтором — очень прочное соединение. В этом соединении атом бора может быть акцептором электронной пары. Действительно, BF_3 соединяется по донорно-акцепторному способу с водой, аммиаком и другими веществами. Одно из таких соединений — фторборат HBF_4 ($\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$). Эта кислота считается сильнее азотной и плавиковой кислот.

Водородные соединения бора называются бороводороды (бораны) — B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_6H_6 , B_6H_{14} и др.

Алюминий относится к числу весьма распространенных элементов. Среди металлов по распространенности в природе ему принадлежит первое место. При выветривании многих алюмосиликатов образуется глина. Основной состав глины соответствует формуле: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Алюмосиликат состава $(\text{Na}, \text{K})_2 [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ — минерал нефелин — относится к важнейшим алюминиевым рудам. Крупные залежи нефелина имеются на Кольском полуострове и в Красноярском крае.

Бокситы — горная порода, состоящая главным образом из гидратированного оксида алюминия и оксидов железа, которые придают им красный цвет. Содержат от 30 до 60 % Al_2O_3 . Из бокситов получают алюминий. Месторождения бокситов имеются на Урале, в Казахстане, Сибири и др.

Корунд — минерал состава Al_2O_3 , обладает большой твердостью, применяется как абразивный материал.

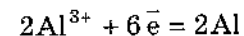
Криолит — минерал состава $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, или Na_3AlF_6 . В настоящее время его получают искусственным путем. Применяется в металлургии алюминия.

Физические свойства. Алюминий — серебристо-белый металл, легкий, но механически прочный. Плотность его равна 2,7 г/см³, температура плавления 660°С. Обладает хорошей электрической проводимостью и теплопроводностью, но

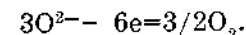
уступает в этом отношении меди. Легко поддается обработке: прокатывается в фольгу, вытягивается в тонкую проволоку, отливается. Легко образует сплавы. При 600°С алюминий становится хрупким и его можно истолочь в зерна или порошок. Природный алюминий состоит из одного изотопа $^{27}_{13}\text{Al}$ (100 %).

Получение. В промышленности алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 с добавкой фторида кальция CaF_2 . Электролиз проводится при 950–980°С. Сырье применяется чистым, так как примеси при электролизе восстанавливаются и загрязняют алюминий.

Чистый оксид алюминия Al_2O_3 , свободный от воды, оксидов железа, а также от оксида кремния (IV), получают из боксита и в последние годы из нефелита. Он хорошо растворяется в расплавленном криолите. Добавка фторида кальция способствует поддержанию температуры ниже 1000°С, улучшая электрическую проводимость электролита, уменьшает его плотность, что способствует выделению алюминия. При электролизе такого расплава алюминий выделяется на катоде.



На угольном аноде разряжаются оксид-ионы O^{2-} , входящие в состав Al_2O_3 :

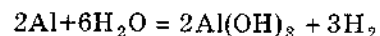


Производство алюминия требует большой затраты электроэнергии и минералов: для получения 1 т алюминия расходуется около 20 тыс. кВт/ч электроэнергии, около 2 т оксида алюминия, 40–60 кг криолита, 20–30 кг добавок других фторидов и 20–30 кг анодного угля. Поэтому заводы по производству алюминия обычно располагаются около больших гидроэлектростанций, производящих дешевую электроэнергию.

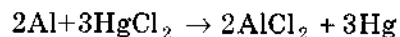
Химические свойства. У атома алюминия на внешнем энергетическом уровне находятся три электрона, которые он отдает при химическом взаимодействии. Во всех своих устойчивых соединениях алюминий имеет степень окисления +3. Он является сильным восстановителем.

Алюминий легко соединяется с кислородом уже при обычной температуре. При этом поверхность его покрывается оксидной пленкой Al_2O_3 , предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Толщина оксидной пленки составляет 0,00001 мм. Она прочна, тверда и гибка, не отстает при растяжении, сгибании, проводит ток, плавится при 2050°С, тогда как алюминий плавится при 660°С. Оксидная пленка придает поверхности матовый вид. Благодаря ей алюминий не разрушается (не корродирует) от влаги и воздуха.

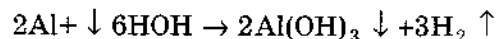
Если оксидную пленку разрушить (например, потерев поверхность алюминия наждачным порошком или опустив ее в горячий раствор щелочи), то алюминий будет взаимодействовать с водой:



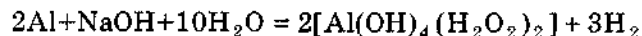
Если на поверхность алюминия нанести соли ртути, реакция пойдет по следующему уравнению:



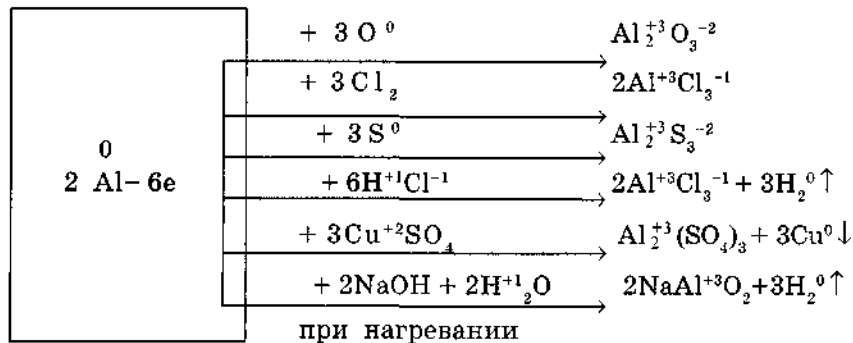
Выделяющаяся ртуть растворяет алюминий, и образуется амальгама алюминия. На поверхности амальгамы алюминия оксидная пленка не сохраняется, поэтому алюминий при обычных температурах взаимодействует с водой:



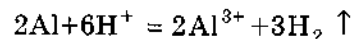
В отличие от многих металлов на алюминий очень сильно действует раствор щелочей. Например:



Поэтому в алюминиевой посуде нельзя хранить щелочи и щелочные растворы. При нагревании алюминий реагирует с неметаллами и сложными соединениями.

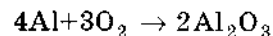


Оксид алюминия не растворяется в воде. Он амфотерен — взаимодействует с кислотами (с большим трудом) и щелочами:

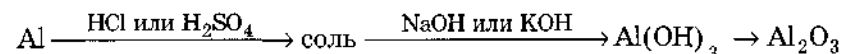


Важнейшие соединения алюминия — оксиды и гидроксиды — можно получить:

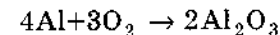
1. Сжиганием порошков алюминия:



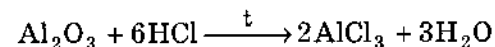
2. На основе приведенной схемы осуществить превращение



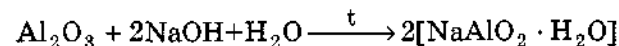
Оксид алюминия (глинозем) Al₂O₃ — вещество белого цвета, весьма тугоплавкое, с очень высокой твердостью. Проявляет свойства основных оксидов:



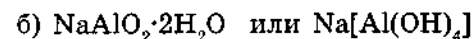
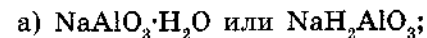
Оксид алюминия, проявляя свойства кислотных оксидов, взаимодействует с щелочами и образует металлоалюминатные кислоты и их соли.



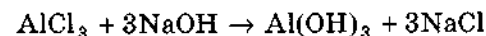
С присутствием воды:



В водных растворах натрий алюминат присоединяет одну или две молекулы воды.

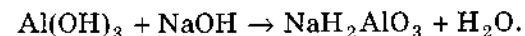
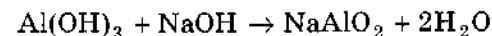


Гидроксид алюминия Al(OH)₃ — белое твердое вещество, в воде практически не растворимо. Получается косвенным путем — из солей алюминия действием на них растворами щелочей:



Если выделить белый гелеобразный гидроксид алюминия, можно получать белое кристаллическое вещество, практически не растворимое в воде.

Гидроксид алюминия — амфотерный гидроксид. Гидроксид алюминия, как и все гидроксиды, вступает в реакцию с кислотами, образуя соли. При взаимодействии с растворами щелочей образует алюминаты, т. е. соли, в которых алюминий входит в состав аниона.



По физическим свойствам соли алюминия — растворимые в воде, твердые кристаллические вещества. Химические свойства схожи с химическими свойствами солей. Эта соли гидролизуются вследствие образований сильных анионов и слабых катионов в растворах.

ГЛАВА XI

МЕТАЛЛЫ ПОВОЧНЫХ ПОДГРУПП

11.1. СВОЙСТВО ОКСИДОВ, ГИДРОКСИДЫ И СОЛИ ХРОМА И ЖЕЛЕЗА. ЧУГУН И СТАЛИ

Побочную подгруппу VI группы составляют элементы: хром, молибден и вольфрам. Наружный электронный слой атомов элементов подгруппы хрома содержит один или два электрона, что обуславливает металлический характер этих элементов и их отличие от элементов главной подгруппы. Вместе с тем, их максимальная степень окисленности равна +6, так как, помимо наружных электронов, в образовании связей может участвовать еще соответствующее число электронов из недостроенного предпоследнего слоя.

Для хрома и его аналогов наиболее типичны производные высшей степени окисленности, во многом схожие с соответствующими соединениями серы. Среди элементов этой группы наиболее практическое значение имеет хром.

Хром содержится в земной коре в количестве 0,03 % (масс). В природе он встречается главным образом в виде хромистого железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, богатые месторождения которого имеются в Казахстане и на Урале. Крупные рудники высококачественных хромовых руд находятся на юге Африки, Турции, южной Родезии и Югославии.

При восстановлении хромистого железняка углем получается сплав хрома с железом — феррохром, который непосредственно используется в металлургической промышленности при производстве хромистых сталей. Для получения чистого хрома сначала получают оксид хрома (III), а затем восстанавливают его алюминотермическим способом.

Хром представляет собой твердый блестящий металл, плавящийся при 1890°C , плотностью $7,16 \text{ г/см}^3$. При комнатной температуре хром стоек и к воде и к воздуху. Разбавленные серная и соляная кислоты растворяют хром с выделением водорода. В холодной концентрированной азотной кислоте хром нерастворим и после обработки ею становится пассивным.

Металлический хром используется для хромирования, а также в качестве одного из важнейших компонентов легированных сталей. Введение хрома в сталь повышает ее устойчивость против коррозии как в водных средах при обычных температурах, так и в газах при повышенных температурах. Кроме того, хромистые стали обладают повышенной твердостью. Хром входит в состав нержавеющей кислотоупорных жаропрочных сталей. Хром используют в качестве покрытия ме-

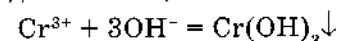
таллических поверхностей различных изделий. После полировки хромированные детали приобретают красивый внешний вид, поэтому их используют для отделки, а также для изготовления специальных зеркал. Такие покрытия обычно наносят электрохимическим способом.

Хром образует три оксида: оксид хрома (II) (закись хрома CrO), имеющий основной характер; оксид хрома (III) (окись хрома Cr_2O_3), проявляющий амфотерные свойства; оксид хрома (VI) (хромовый ангидрид CrO_3 — кислый оксид). Соответственно этим трем оксидам известны и три ряда соединений хрома.

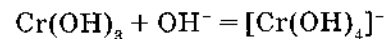
Соединения хрома (II). При растворении хрома в соляной кислоте получается раствор голубого цвета, содержащий хлорид хрома (II) CrCl_2 . Если к этому раствору прилить щелочи, то выпадает желтый осадок — гидроксид хрома (II) Cr(OH)_2 . Соединения хрома (II) неустойчивы и быстро окисляются кислородом воздуха в соединения хрома (III).

Соединения хрома (III). Оксид хрома (III) Cr_2O_3 представляет собой тугоплавкое вещество зеленого цвета, применяемое под названием «зеленого крона» для приготовления клеев и масляной краски. При сплавлении с силикатом оксид хрома (III) окрашивает их в зеленый цвет и поэтому служит для окраски стекла и фарфора. Cr_2O_3 входит также в состав полирующих средств.

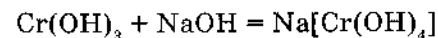
Гидроксид хрома (III) Cr(OH)_3 выпадает в виде синевато-серого осадка при действии щелочей на соль хрома (III).



Подобно гидроксидам алюминия и цинка он имеет амфотерный характер и растворяется в кислотах с образованием солей хрома (III), а в щелочах — с образованием изумрудно-зеленых растворов хромитов, например:



или



Хроматы, полученные сплавлением Cr_2O_3 с оксидами других металлов и известные главным образом для двухвалентных металлов, имеют состав, отвечающий формуле $\text{M}(\text{CrO}_4)_2$, и представляют собой соли метахромистой кислоты HCrO_4 . К ним относится и природный хромистый железняк $\text{Fe}(\text{CrO}_4)_2$.

Из солей хрома (III) самой распространенной является двойная соль хрома и калия — хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$, образующие сине-фиолетовые кристаллы. Хромокалиевые квасцы применяются в кожевенной промышленности для дубления кож и в текстильной промышленности в качестве протравы при крашении.

Соли хрома (III) во многом похожи на соли алюминия. В водных растворах они сильно гидролизуются и легко превращаются в основные соли. Со слабыми кислотами хром (III), подобно алюминию, солей не образует.

Соединения хрома (VI). Важнейшими соединениями хрома (VI), или хромового ангидрида CrO_3 и солей являются кислоты: хромовая H_2CrO_4 и бихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Обе кислоты существуют только в водном растворе, и при попытках выделить их из раствора распадаются на хромовый ангидрид и воду; но соли их достаточно стойки. Соли хромовой кислоты называются *хроматами*, а бихромовой — *бихроматами*.

Общая характеристика семейства железа. В побочной подгруппе VIII группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева находится 9 элементов: железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина. Сходные между собой элементы этой группы образуют горизонтальные группировки, так называемые *триады*. Элементы железа, кобальт и никель образуют триаду железа, или семейство железа. Остальные элементы VIII группы составляют семейство платиновых металлов, которое включает триады палладия и платины. По свойствам эти семейства существенно различаются между собой.

Атомы элементов триады железа имеют на внешнем энергетическом уровне по 2 электрона, которые они отдают в химических реакциях. Однако в образовании химических связей участвуют и электроны $3d$ -орбиталей второго снаружи уровня. В своих устойчивых соединениях эти элементы проявляют степень окисления +2, +3. Образуют оксиды состава RO и R_2O_3 . Им соответствуют гидроксиды состава $\text{R}(\text{OH})_2$ и $\text{R}(\text{OH})_3$.

Для элементов триады (семейства) железа характерно свойство присоединять нейтральные молекулы, например, оксида углерода (II). Карбониды $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Co}(\text{CO})_4$ и $\text{Fe}(\text{CO})_5$ используются для получения сверхчистых металлов.

Железо после алюминия — самый распространенный в природе металл. Общее содержание его в земной коре составляет 5,1 %. Железо входит в состав многих минералов. Важнейшими железными рудами являются:

1) *магнитный железняк* Fe_3O_4 ; крупные месторождения этой руды высокого качества находятся на Урале в Магнитной горе;

2) *красный железняк* Fe_2O_3 ; наиболее мощное месторождение — Криворожское;

3) *бурый железняк* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; крупное месторождение — Керченское.

Помимо названных месторождений, большие запасы их обнаружены в районе Курской магнитной аномалии, на Кольском полуострове, в Сибири и на Дальнем востоке.

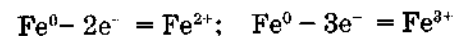
В природе в больших количествах часто встречается серный колчедан (пирит) FeS_2 . Он служит исходным сырьем для получения серной кислоты.

Физические свойства. Железо — блестящий серебристо-белый металл, его плотность $7,87 \text{ г/см}^3$, температура плавления 1539°C . Обладает хорошей пластичностью. Железо легко намагничивается и размагничивается, поэтому применяется в качестве сердечников динамомашии и электромоторов.

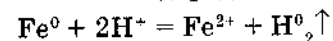
Железо состоит из четырех стабильных изотопов с массовыми числами 54, 56 (основной), 57 и 58. Применяются радиоактивные изотопы $^{55}_{26}\text{Fe}$ и $^{59}_{26}\text{Fe}$.

Химические свойства. Расположение электронов по энергетическим уровням у атомов железа можно представить схемой: 2, 8, $(8 + 6) \cdot 2$. На последнем уровне — 2 электрона, на предпоследнем — 14, в том числе 6 сверхоктетных.

Железо, отдавая два электрона, проявляет степень окисления +2; отдавая три электрона (два внешних и один сверхоктетный с предпоследнего энергетического уровня), проявляет степень окисления +3:

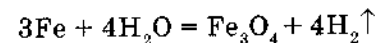


Другие степени окисления для железа не характерны. В разбавленных соляной и серной кислотах железо растворяется, т. е. окисляется ионами водорода:

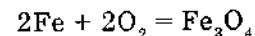


Растворяется железо и в разбавленной азотной кислоте, образуя соль железа (III), воду и продукт восстановления азотной кислоты NH_3 , или N_2O и N_2 .

При высокой температуре ($700-900^\circ \text{C}$) железо реагирует парами воды:



Накаленная железная проволока ярко горит в кислороде, образуя окалину — оксид железа (II, III):

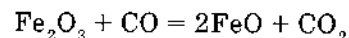


При слабом нагревании железо взаимодействует с хлором и серой, а при высокой температуре — с углем, кремнием и фосфором. Карбид железа Fe_3C называется *цементитом*. Это твердое вещество серого цвета, очень хрупкое и тугоплавкое.

С металлами и неметаллами железо образует сплавы, имеющие исключительно большое значение в народном хозяйстве.

Соединения железа. Для железа наиболее характерны два ряда соединений: соединения железа (II) и железа (III). Известно также небольшое число соединений железа (VI) — ферраты, например феррат калия K_2FeO_4 и феррат бария $BaFeO_4$.

Оксид железа (II) FeO — черный, легко окисляющийся порошок. Получается восстановлением оксида железа (III) оксидом углерода (II) при $500^\circ C$:



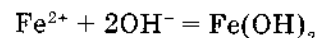
Оксид железа проявляет свойства основного оксида; легко растворяется в кислотах, образуя соли железа (II).

Оксид железа (III) Fe_2O_3 — самое устойчивое природное соединение железа. Растворяясь в кислотах, образует соли железа (III).

Оксид железа (II, III) Fe_3O_4 встречается в природе в виде минерала. Он хороший проводник тока, поэтому используется для изготовления электродов.

Оксидам соответствуют гидроксиды железа.

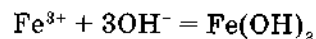
Гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ образуется при действии щелочей на соли железа (II) без доступа воздуха:



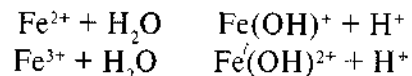
Выпадает осадок белого цвета. При наличии воздуха окраска делается зеленоватой, а затем бурой. Катионы железа (II) Fe^{2+} очень легко окисляются кислородом воздуха или другими окислителями в катионы железа (III) Fe^{3+} . Поэтому в растворах соединений железа (II) всегда имеются катионы железа (III) Fe^{3+} . По этой же причине белый гидроксид железа (II) $Fe(OH)_2$ на воздухе становится сначала зеленоватым, а затем бурым, переходя в гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$:



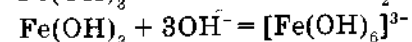
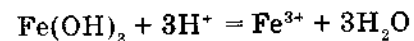
Гидроксид железа (III) $Fe(OH)_3$ образуется в виде красно-бурого осадка при действии щелочами на соль железа (III):



$Fe(OH)_3$ — более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Это объясняется тем, что Fe^{2+} слабее удерживает гидроксид-ионы, т. е. $Fe(OH)_2$ более легко диссоциирует. Поэтому соли железа (II) гидролизуются незначительно, а соли железа (III) — очень сильно:



Гидроксид железа (III) обладает слабо выраженной амфотерностью: он растворяется в разбавленных кислотах и в концентрированных растворах щелочи:



Металлургия — наука о промышленных способах получения металлов из природного сырья. Она делится на черную и цветную.

Черной металлургией называется производство железа и сплавов железа, **цветной** — производство всех остальных металлов.

Металлургические процессы проходят в несколько этапов:

1) обогащение природных руд (очистка от примесей различными способами);

2) получение металлов или их сплавов с помощью химических процессов;

3) техническая обработка полученного металла или его сплава (придание необходимой формы с помощью высокого давления или методом литья).

Вся современная техника связана с применением железа и его сплавов. Например, более 90 % металлов, применяемых в машиностроении, составляют сплавы железа.

Железо является основой черной металлургии, поэтому его добывают в огромных количествах.

Железо почти никогда не применяется в чистом виде, а только в виде сплавов. Важнейшими сплавами железа являются его сплавы с углеродом — различные чугуны и стали.

Среди цветных металлов, выпускаемых и применяемых в производстве, первое место занимает алюминий и его сплавы, второе — медь.

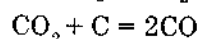
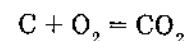
Чугун получают путем восстановления плавки в доменных печах. Это огромные сооружения тридцатиметровой высоты, выдающие в сутки более 2000 т чугуна.

Верхняя часть доменной, через которую загружается шихта, называется *колошником*. Через колошник шихта попадает в длинную шахту печи, расширяющуюся книзу, что облегчает передвижение загружаемого материала сверху вниз. По мере передвижения шихты к наиболее широкой части печи — распару — с ней происходит ряд превращений, в результате которых образуется чугун, стекающий в горн — наиболее горячую часть печи. Здесь же собирается шлак. Чугун и шлак выпускают из печи через специальные отверстия в горне, называемые *летками*. Через верхнюю часть горна в домну вдувают воздух, поддерживающий горение топлива в печи.

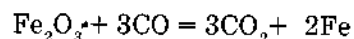
Рассмотрим химические процессы, протекающие при выплавке чугуна. Шихта доменной печи, т. е. комплекс загружаемых в нее веществ, состоит из железной руды, топлива и флюсов, или плавней. Железных руд много. Главные руды —

магнитный железняк Fe_3O_4 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В доменном процессе в качестве железной руды применяются и сидерит FeCO_3 , а иногда и продукт обжига *пирита* FeS_2 , превращающийся после обжига в колчеданных печах в огарок Fe_2O_3 , который можно использовать в металлургии. Такая руда менее желательна из-за большой примеси серы. В доменной печи выплавляют не только чугун, но и *ферросплавы*. Топливо, загружаемое в печь, служит одновременно для поддержания высокой температуры в печи и для восстановления железа из руды, а также участвует в образовании сплава с углеродом. Топливом обычно служит кокс.

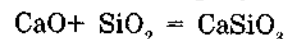
В процессе выплавки чугуна кокс газифицируется, превращается сначала в оксид углерода (IV), а затем в оксид углерода (II):



Образующийся оксид углерода (II) является хорошим газообразным восстановителем. С его помощью идет восстановление железной руды:



Вместе с рудой, содержащей железо, в печь обязательно попадают примеси пустой породы. Они бывают весьма тугоплавки и могут закупорить печь, которая работает непрерывно долгие годы. Для того чтобы пустую породу было легко извлечь из печи, ее переводят в легкоплавкие соединения, превращая *флюсами* (плавнями) в шлак. Например, для перевода в шлак основной породы, содержащей известняк, который разлагается в печи по уравнению $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ добавляют песок. Сплавляясь с оксидом кальция, песок образует силикат:



Это вещество с несравненно более низкой температурой плавления. Его можно выпустить из печи в жидком состоянии.

Существует несколько способов переработки чугуна в сталь. Они основаны на окислении содержащегося в чугуне углерода и примесей и отделении образующихся оксидов в газовую фазу или шлак.

Основными способами переработки чугуна в сталь являются мартеновский и электротермический. При мартеновском способе процесс проводится в особых печах, называемых пламенными регенеративными мартеновскими печами. В плавильную ванну печи загружается чугун, а также железный лом, чистая руда (они содержат кислород) и известь (флюс). Печь обогревается газом, который сгорает над загруженной ванной.

Температура в печи достигает 1800°C . Шихта плавится, и происходит окисление углерода и примесей, содержащихся в чугуне, кислородом воздуха, поступающего в печь вместе с горючими газами, а также кислородом железного лома и руды. В мартеновском способе получения стали кислородное дутье сильно интенсифицирует процесс: повышается производительность печей, уменьшается расход топлива, возрастает выход стали, улучшается ее качество.

В мартеновской печи легко получать легированные стали. Для этого необходимо перед окончанием плавки добавить необходимые металлы или сплавы.

Однако легированные стали выплавляют обычно в особых электрических печах при температуре свыше 3000°C . Это электротермический способ, применяющийся для получения сталей, содержащих тугоплавкие металлы — молибден, вольфрам и др.

Мартеновским способом производится до 85 % стали. Наряду с ним применяют бессемеровский и томасовский способы.

При бессемеровском способе расплавленный чугун поступает в специальный *конвертор* — обычно грушевидный стальной сосуд, выложенный внутри огнеупорным материалом (футеровкой). Сосуд может вращаться. Через конвертор продувается воздух. При этом происходит выгорание (окисление) примесей. Образующиеся оксиды марганца и железа реагируют с футеровкой конвертора. Однако при этом способе передела чугуна содержание серы и фосфора в нем почти не уменьшается, что является недостатком способа.

Томасовский способ служит для переработки чугуна, выплавляемого из железных руд, богатых фосфором. Главное отличие этого способа от бессемеровского состоит в том, что футеровка конвертора изготавливается из доломитовой массы, а в конвертор добавляется известь для связывания оксида фосфора (V), образующегося в результате сгорания фосфора. Получаемый при этом шлак называется томасовским и содержит около 20 % P_2O_5 . Химизм всех способов получения стали один и тот же.

Чистое железо, как простое вещество, можно получить восстановлением оксида железа водородом при нагревании, а также электролизом растворов его солей.

Чугун, сталь и железо — черные металлы — имеют огромное значение в народном хозяйстве. Они служат основой индустриализации, развития сельского хозяйства и укрепления обороноспособности страны.

11.2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ УГЛЕРОДА, СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, СИЛИКАТОВ. ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛА И ЦЕМЕНТОВ

Главную группу подгруппы четвертой группы периодической системы образуют пять элементов: углерод, кремний, германий, олово и свинец.

При переходе от углерода к свинцу размеры атомов возрастают. Поэтому следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и неметаллические свойства будут при этом ослабевать, легкость же отдачи электронов — возрастать. Действительно, уже у германия проявляются металлические свойства, а у олова и свинца они преобладают над неметаллическими. Таким образом, только первые два члена описываемой группы являются неметаллами, германий причисляют и к металлам, и к неметаллам, олово и свинец — металлы.

Для элементов рассматриваемой группы характерны степени окисленности +2 и +4. Соединения углерода и кремния, в которых степень окисленности этих элементов равна +2, многочисленны и сравнительно малостойки.

Кремний после кислорода — самый распространенный элемент на Земле. Он составляет 27,6 % массы земной коры. В природе находится главным образом в виде оксида кремния (VI) SiO_2 и солей кремниевых кислот — силикатов. Они образуют оболочку земной коры. Соединения кремния содержатся в организмах растений и животных.

Нахождение в природе. Наиболее распространенными кремнийсодержащими веществами являются диоксид кремния (кремнезем) SiO_2 , силикаты и алюминаты. К природным силикатам относятся минералы асбест и тальк. Многие природные минералы представляют собой алюмосиликаты. Это поле-вой шпат, каолин, слюда, нефелин.

Оксид кремния (VI) называют также кремнеземом. Это твердое тугоплавкое вещество, широко распространенное в природе в двух видах: 1) *кристаллический кремнезем* — в виде минерала кварца и его разновидностей (горный хрусталь, халцедон, агат, яшма, кремень); кварц составляет основу кварцевых песков, широко используемых в строительстве и в силикатной промышленности; 2) *аморфный кремнезем* — в виде минерала опала состав $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; землистыми формами аморфного кремнезема являются диатомит, трепел (инфузорная земля); примером искусственного аморфного безводного кремнезема может служить силикогель, который получается из метасиликата натрия.

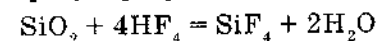
Диоксид кремния (IV). Наиболее стойким соединением кремния является диоксид кремния, или кремнезем, SiO_2 . Он встречается как в кристаллическом, так и в аморфном виде. Кристаллический диоксид кремния находится в природе главным образом в виде минерала кварца. Прозрачные, бесцветные кристаллы кварца, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах, называются *горным хрусталем*. Горный хрусталь, окрашенный примесями в лиловый цвет, называется аметистом, а в буроватый — *дымчатым топазом*. Но чаще кварц встречается в виде сплошных полупрозрачных масс, бесцветных или окрашенных в разные цвета. К мелкокристаллическим разновидностям кварца относятся *агат* и *яшма*. Кварц входит также в состав многих сложных горных пород, например, гранита и гнейса.

Из мелких зерен кварца состоит обычный песок. Чистый песок — белого цвета, но чаще он бывает окрашен соединениями железа в желтый или красноватый цвет.

Кристаллический диоксид кремния очень тверд, нерастворим в воде и плавится около 1610°C , превращаясь в бесцветную жидкость. После охлаждения этой жидкости получается прозрачная стекловидная масса аморфного диоксида кремния, по виду схожего со стеклом.

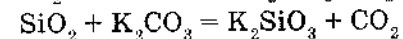
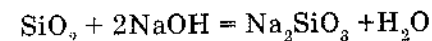
Аморфный диоксид кремния распространен в природе гораздо меньше, чем кристаллический. На дне морей имеются отложения тонкого пористого аморфного кремнезема, называемого трепелом, или кизельгуром. Эти отложения образовались из SiO_2 , входившего в состав организмов диатомидовых водорослей и некоторых инфузорий.

Кислоты, за исключением плавиковой, не действуют на диоксид кремния. Плавиковая же кислота легко вступает с ним в реакцию, образуя фторид кремния и воду:



Кремневые кислоты и их соли. Диоксид кремния — кислотный оксид. Ему соответствуют слабые малорастворимые в воде кремневые кислоты.

Соли кремневой кислоты — силикаты — в большинстве своем нерастворимы в воде; лишь силикаты натрия и калия. Они получают при сплавлении диоксида кремния с едкими щелочами или карбонатами калия и натрия, например:



Благодаря внешнему сходству со стеклом и нерастворимости в воде силикаты натрия и калия получили название растворимого стекла.

Растворимое стекло в виде водных растворов, называемых жидким стеклом, применяется для изготовления кислотоупорного цемента и бетона, керосинонепроницаемых штукатурок по бетону, пропитывания тканей, приготовления огнезащитных красок по дереву, химического укрепления слабых грунтов.

В воде оксид кремния (IV) не растворяется и с ней химически не взаимодействует. Поэтому кремневую кислоту получают косвенным путем, действуя кислотой на раствор силиката калия и натрия:

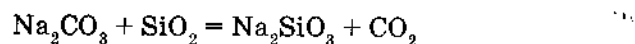
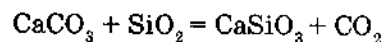


При этом кремневая кислота (в зависимости от концентрации исходных растворов соли и кислот) может быть получена как в виде студнеобразной массы, содержащей воду, так и в виде коллоидного раствора (золя).

При нагревании смесей многих силикатов с другими силикатами или с диоксидами кремния получаются прозрачные амфотерные сплавы, называемые *стеклами*.

Стекла при нагревании размягчаются, постепенно переходя в жидкое состояние. При охлаждении расплавленного стекла затвердевание также происходит постепенно. Для получения стекол с определенными свойствами пользуются разными исходными материалами.

Обычно оконное стекло, а также стекло, из которого изготовляют большую часть стеклянной посуды (бутылки, стаканы и т. п.) состоит главным образом из силикатов натрия и калия, сплавленных с диоксидом кремния. Состав такого стекла приблизительно выражается формулой: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Исходными материалами для его получения служат белый песок, сода и известняк, или мел. При сплавлении смеси этих веществ происходит следующая реакция:



Часто соду заменяют сульфатом натрия Na_2SO_3 и углем. Уголь восстанавливает сульфат натрия Na_2SO_3 , который, вступая в реакцию с песком, образует силикат натрия.

Для получения специального стекла изменяют состав исходных смесей. Заменяя соду Na_2SO_3 поташом K_2CO_3 , получают тугоплавкие стекла (для химической посуды). Заменяя мел CaCO_3 оксидом свинца (II) PbO , а соду поташом, получают хрустальное стекло. Оно обладает большой лучепреломляющей способностью и применяется для изготовления художественной посуды.

Добавка оксидов металлов к исходной смеси придает стеклу различную окраску: оксид хрома (III) Cr_2O_3 — зеленую, оксид кобальта (II) CoO — синюю, оксид марганца (IV) MnO_2 — красновато-лиловую и т. д.

Стекла обычно причисляют к веществам, нерастворимым в воде. Однако при продолжительном действии воды на обычное стекло вода отчасти извлекает из него силикат натрия.

Кроме перечисленных видов стекла большое значение имеет стекла, изготовленные непосредственно из расплавленного в электрической печи кварца.

Цемент. Обычный цемент (силикат-цемент) получают путем обжига смеси глины с известняком.

При обжиге цементной смеси карбонат кальция разлагается на диоксид углерода и оксид кальция; последний вступает во взаимодействие с глиной, при этом получаются силикаты и алюминаты кальция.

Цементная смесь обжигается в специальных вращающихся цилиндрических печах. Такая печь состоит из огромной трубы диаметром от 2,5 до 3,5 м и длиной от 40 до 150 м, изготовленной из стальных плит.

Печь устанавливается слегка с уклоном и внутренняя стенка отделана огнеупорным материалом. С одной стороны печи подается цементная смесь, а с другой — воспламененный природный газ или мазут.

Благодаря уклону и медленному вращению печи, цементная смесь постепенно попадает на пламя. В результате получается обожженный цемент в виде мягких шариков, называемый клинкером. Клинкер измельчают в мелкий порошок. Серо-зеленоватый порошок называется *силикатным цементом* (раньше назывался *портландцементом*).

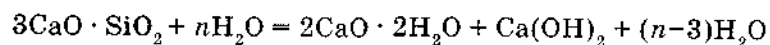
Цементная смесь обычно готовится искусственно. Но местами в природе встречаются известково-глинистые породы — *мергели*, которые по составу как раз подходят к цементной смеси.

Химический состав цементов выражают обычно в процентах содержащихся в них оксидов, из которых главными являются CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 . Отношение массы оксида кальция к массе остальных оксидов называется *гидромодулем цемента*, и определяет технические свойства цемента.

Силикаты цемента можно охарактеризовать следующими минералогическими составами: трехкальциевый силикат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и четырехкальциевый алюмоферрит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

При замешивании силикат-цемента с водой получается тестообразная, через некоторое время затвердевающая масса. Переход ее из тестообразного состояния в твердое называется «схватыванием».

Процесс затвердевания цемента протекает в три стадии. *Первая стадия* заключается во взаимодействии поверхностных слоев частичек цемента с водой согласно схеме:



Из содержащегося в цементном тесте раствора, насыщенного гидроксидом кальция, последний выделяется в аморфном состоянии и, обволакивая цементные зерна, превращает их в связанную массу. В этом состоит *вторая стадия* — собственно схватывание цемента. Затем начинается *третья стадия* — кристаллизация, или твердение. Частицы гидроксида кальция укрупняются, превращаясь в длинные игольчатые кристаллы, которые уплотняют массу силиката кальция. Вместе с тем нарастает механическая прочность цемента.

При употреблении цемента в качестве вяжущего материала его обычно смешивают с песком и водой; эта смесь называется *цементным раствором*.

При смешивании цементного раствора с гравием или щебнем получают бетон. **Бетон** — важный строительный материал: из него строят своды, арки, мосты, бассейны, жилые дома и т. п. Сооружения из бетона с основой из стальных балок или стержней называются железобетонными.

Кроме силикат-цемента, выпускаются и другие виды цемента, в частности, глиноземистый и кислотоупорный.

Глиноземистый цемент получают сплавлением тонко размолотой смеси боксита (природного оксида алюминия) с известняком. Этот цемент содержит в процентном отношении больше оксида алюминия, чем силикат-цемент.

Главными соединениями, входящими в его состав, являются различные алюминаты кальция. Примерный состав глиноземистого цемента следующий: 40 % CaO, 10 % SiO₂ и 50 % Al₂O₃.

Главными соединениями, входящими в его состав, являются различные алюминаты кальция. Глиноземистый цемент затвердевает гораздо быстрее, чем силикатный. Кроме того, он лучше противостоит действию морской воды. Глиноземистый цемент гораздо дороже силикат-цемента, поэтому он применяется в строительстве лишь в специальных случаях.

Кислотоупорный цемент представляет собой смесь тонко размолотого кварцевого песка с «активным» кремнеземистым веществом. В качестве такого вещества применяют подверг-

нутый предварительной химической обработке, или искусственно полученный диоксид кремния. После прибавления к указанной смеси раствора силиката натрия получается пластичное тесто, превращающееся в прочную массу, противостоящую всем кислотам, кроме фтороводорода.

Кислотоупорный цемент применяется главным образом в качестве вяжущего вещества при футеровке химической аппаратуры кислотоупорными плитами. В ряде случаев применяют более дорогой свинец.

11.3. ЛАНТАНОИДЫ И АКТИНОИДЫ

Элементы побочной подгруппы третьей группы и семейства, состоящее из 14 *f*-элементов с порядковыми номерами от 58 до 71, весьма близки друг к другу по своим химическим и физико-химическим свойствам. Эти элементы следуют в периодической системе после лантана, и поэтому называются **лантаноидами**. Иногда их вместе с элементами побочной подгруппы третьей группы называют редкоземельными металлами. Лантаноиды делятся на подгруппы церия и иттрия. От церия до гадолиния называются *легкими лантаноидами*, а от тербия до лютеция — *тяжелыми лантаноидами*.

С возрастанием порядкового номера элементов этого семейства происходит заполнение электронами подуровня третьего снаружи электронного слоя (4*f*-подуровня), строение же наружного, а у большинства элементов и следующих за ним слоев, остается неизменным. По этой причине все лантаноиды очень близки друг к другу по химическим свойствам. Их атомы содержат на внешнем энергетическом уровне по два *s*-электрона, а на последнем — один *d*-электрон. В соответствии с таким электронным строением наиболее характерной степенью окисления лантаноидов в соединениях будет +3.

В ряду лантаноидов с возрастанием порядкового номера размеры атомов элементов уменьшаются. Такое уменьшение радиусов называется *лантаноидное сжатие*.

Это явление имеет одно важное следствие. В результате лантаноидного сжатия размеры атомов и ионов элементов шестого периода, расположенных сразу после лантаноидов, очень близки к размерам атомов и ионов соответствующих элементов пятого периода, в то же время для элементов четвертого и пятого периодов эти характеристики заметно различаются.

Важнейшие минералы, содержащие лантаноиды, — *базтнезит* (Ce, La...)CO₃F, *лопарит* (Na, Ca, Ce...) (Ti, Nb, Ta₂O₆), *монацит* (Ce, La...) PO₄. Они содержатся в составе апатитов.

Вследствие очень большой близости химических свойств соединений лантаноидов выделение их в чистом виде из природных смесей очень затруднено. Однако в последние 20–30 лет разработаны эффективные методы разделения лантаноидов. В настоящее время все они получены в виде чистых металлов.

Лантаноиды серебристо-белые металлы с достаточно высокой химической активностью. Большинство из них при обычных условиях или небольшом нагревании реагирует с кислородом, серой, галогенами, растворяются в неорганических кислотах. Оксиды лантаноидов так же, как и сульфиды, фториды, оксидсульфиды являются нерастворимыми в воде тугоплавкими веществами.

Многие лантаноиды и их соединения применяются в различных областях науки и техники. Они применяются в производстве стали, чугуна и сплавов цветных металлов.

Один из крупных потребителей редкоземельных металлов — *стеклольная промышленность*. Стекло, содержащее церий, не тускнеет под действием радикальных излучений и применяется в атомной технике. Оксиды лантана и неодима входят в состав многих оптических стекол.

Радиоактивный изотоп тулия ^{170}Tm применяется для изготовления портативных генераторов рентгеновских лучей медицинского назначения.

Актиноиды. К семейству актиноидов принадлежат четырнадцать *f*-элементов с порядковыми номерами от 90 до 103, следующих в периодической системе после актиния.

Все актиноиды являются радиоактивными элементами. В природе самыми распространенными из них являются уран и торий, в небольших количествах встречаются актиний, протактиний, нептуний и плутоний. Большинство актиноидов получают искусственным путем, осуществляя ядерные превращения.

Как и в случае лантаноидов, у элементов семейства актиноидов происходит заполнение третьего снаружи электронного слоя (подуровня $5f$); строение же наружного и, как правило, предшествующего электронных слоев остается неизменным от тория до урана. Наиболее характерная степень окисления элементов возрастает от +4 до +6, от урана до кюрия от +6 до +3.

Несмотря на неустойчивость атомов актиноидов, первые семь элементов этого семейства получают в значительных количествах в свободном состоянии и в виде различных соединений — оксидов, галогенидов и др.

Гидроксиды актиноидов $\text{Me}(\text{OH})_3$ имеют основной характер. Отвечающие им соли по своей растворимости схожи с соответствующими солями лантаноидов.

Торий содержится в земной коре в количестве $8,0 \cdot 10^{-4} \%$ (масс). Его минералы всегда сопутствуют редкоземельным элементам, урану и некоторым другим металлам.

В свободном состоянии торий — серебристо-белый тугоплавкий металл. Степень окисления тория в соединениях обычно равна +4, важнейший его оксид — ThO_2 .

Уран получен в 1789 г., но в чистом виде (металл серо-стального цвета) был получен только в 1841 г. Выделен ученым Е. Пелиго. Содержание его в земной коре оценивается в $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ (масс).

Природные соединения урана многообразны. Важнейшими минералами являются: уранит (диоксид урана UO_2), настуран U_3O_8 , карнотит $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{U}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Уран — блестящий серо-стального цвета металл. Степень окисления урана от +3 до +6, в некоторых соединениях +2.

Известны многие соединения урана, в том числе фториды, карбиды, силициды, сульфиды, нитриды, фосфориды и оксиды.



ГЛАВА XII

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

12.1. ФОРМУЛЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. М. БУТЛЕРОВА. ИЗОМЕРИЯ.

К органическим веществам принадлежат соединения углерода с другими элементами.

Органическая химия — самостоятельный и большой раздел химии, который изучает строение, свойства, методы получения органических веществ и возможности их применения. На практике нельзя установить четкую грань между неорганической и органической химией.

Развитие органической химии можно разделить на четыре периода:

1. *Эмпирический период* — это период открытия органических веществ, разработки способов их получения и разделения от других веществ вплоть до становления органической химии как науки (конец XVIII в.)

2. **Аналитический период** — с конца XVIII века до 60-х гг. XIX века. На этом этапе разрабатывались первые теории, органическая химия развивалась как наука.

3. **Период теории строения** — включает в себя период с 60-х гг. XIX века до начала XX века.

4. **Период развития органической химии** — молекулярно-атомистический или научно-эволюционный период настоящего времени.

С органическими веществами человечество знакомо с глубокой древности. Первым органическим веществом, которое знали люди, была уксусная кислота. Из нее, под воздействием щелочи, получали соли. Древние народы знали о брожении виноградного сока. В Галлине и Германии умели варить мыло, готовить пиво. Славянские народы умели готовить напитки из забродившего меда. В Индии, Греции и Египте умели красить ткани, пользуясь органическими веществами. Древние ученые могли разделять вещества на группы по их внешнему виду. Например, вещества, растворяющиеся в воде, считали солями. Известно, что винные кислоты относили к классу солей. Все густые жидкости относили к маслам. Согласно этому, к этой группе, кроме настоящих масел, в те времена относились даже едкий калий, купоросное масло (концентрированная серная кислота). Все летучие соединения принято было называть спиртами. Даже соляная и азотная кислоты, хлорид олова и аммиак из-за своей летучести были причислены, наряду с винным спиртом, к спиртам. Водный раствор аммиака до сих пор называется «нашатырным спиртом».

Органическая химия играет большую роль в жизни и практической деятельности человека. Здесь необходимо перечислить самые важные отрасли производства и переработки органических веществ: каучук, смолы, резина, пластмассы, производство волокна, нефтехимическая промышленность, продукты питания, фармацевтика, лакокрасочная промышленность и др.

Важное значение в нашей современной жизни имеет производство полимеров — синтетических высокомолекулярных соединений.

Теория химического строения А. М. Бутлерова. К середине XIX века в результате развития практической химии было накоплено множество опытных знаний. В связи с этим была необходима теория, которая бы объединила, обобщила эти знания и открыла бы дорогу будущему развитию химии. Такую теорию создал русский ученый А. М. Бутлеров и впервые сообщил о ней в 1861 году на съезде натуралистов в Германии.

Согласно этой теории, атомы и молекулы являются действительно существующей частью веществ, атомы в молекулах соединены между собой в определенном порядке и их порядок соединения можно доказать при помощи химических экспериментов.

Теория химического строения органических веществ Бутлерова определяется следующим образом: *«Химическая природа сложной частицы обозначается природой частиц вещества, из которого она состоит, их количеством и химическим строением»*.

Выводы, сделанные из этой теории, следующие:

1. Атомы элементов, образующие молекулы, соединяются в определенном порядке согласно валентности, причем все валентности должны быть целиком затрачены на соединение атомов друг с другом.

Порядок соединения атомов в молекуле и природу их связи А. М. Бутлеров назвал *химическим строением*.

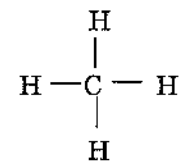
2. Химические свойства веществ связаны с составом и химическим строением их молекул. Данное правило химического строения объясняет явление изомерии.

3. В реакциях может изменяться не целая молекула, а только ее часть. Изучая химическое изменение вещества, можно определить его химическое строение.

4. Изучив свойства определенного вещества, можно определить строение его молекулы, а также выразить свойства и строение вещества определенной формулой.

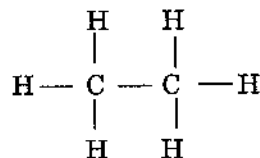
5. Свойство функциональной группы, входящей в состав молекулы, не является неизменным, оно изменяется под действием атома или группы атомов, к которым присоединяется данная функциональная группа.

Рассмотрим на примере известных нам углеводородов первое правило. В молекуле самого простого углеводорода — метана — каждый атом водорода соединен с атомом углерода. Условно обозначая валентность черточкой, порядок соединения атомов в молекуле метана можно выразить следующим образом:

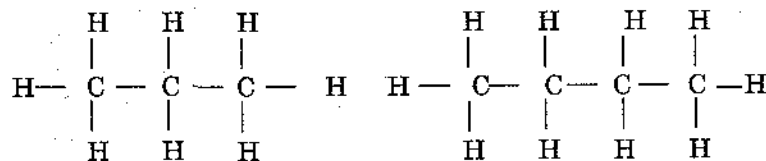


В молекуле этана C_2H_6 видно, что для того чтобы все атомы углерода и водорода образовали одну частицу, атомы угле-

рода должны быть соединены между собой. После того, как два атома углерода, соединяясь между собой, затрачивают по одной валентности, у каждого из них остается по три свободных валентности. Эти шесть свободных валентности позволяют им удерживать шесть атомов водорода:



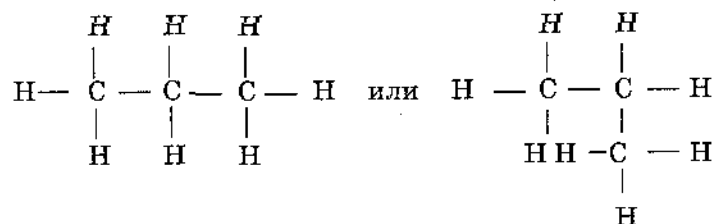
В молекуле пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} атомы соединены в следующем порядке:



Причиной разнообразия углеродных соединений является свойство атомов углерода соединяться между собой и образовывать цепи. В рассмотренных примерах валентность элементов не изменилась. Во всех этих соединениях углерод остается четырехвалентным.

Химические формулы, в которых выражается порядок соединения атомов в молекулах, называются **структурными формулами**, или **формулами строения**.

Нужно иметь в виду, что формулы строения выражают только порядок соединения атомов, но расположение их в пространстве они не показывают. Поэтому, как бы мы ни выразили формулу пропана, она будет выражать только порядок соединения атомов в его молекуле:



Чаще всего формулы строения веществ выражаются в сокращенном виде, например, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. В упрощенной формуле черточки обозначают только связи между атомами углерода.

С современной точки зрения в основные правила теории строения нужно частично внести поправки — мнения о пространственном и электронном строении молекул.

Так, ко второму пункту основных правил теории строения нужно добавить: свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также их химическим, пространственным и электронным строением.

Согласно этому, можно дать современное определение теории химического строения А. М. Бутлерова: **"Химическая природа сложной частицы зависит от ее состава, химического, электронного и пространственного строения"**.

Теория химического строения А. М. Бутлерова является самой важной частью теории органической химии. По значимости ее можно поставить в один ряд с периодической системой Д. И. Менделеева. Так же как и периодическая система, эта теория позволяет упорядочить множество практических материалов, предсказывать существование новых веществ, а также показывать способы их получения, что обеспечивает большой успех органического синтеза. Даже в настоящее время теория химического строения служит путеводной основой для всех исследований в области органической химии.

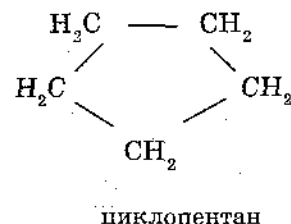
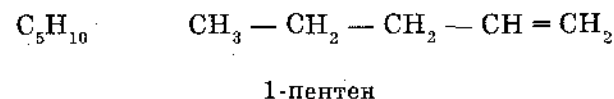
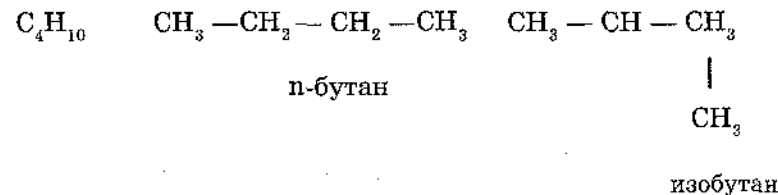
Изомерия. Свойства органических веществ зависят не только от их состава, но и от порядка соединения атомов в их молекулах. Например, состав этилового спирта (винного спирта) и диметилового эфира выражаются одной эмпирической формулой $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Но свойства у них разные: этиловый спирт — жидкость, которая кипит при температуре $78,3^\circ\text{C}$, а диметиловый эфир — газ, сжижающийся при температуре $23,6^\circ\text{C}$.

Изомеры называются вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, одинаковую молекулярную массу, но различное строение и в связи с этим различные свойства.

В процессе развития органической химии понятие изомерии обогатилось за счет пространственного представления химического строения вещества.

В настоящее время изомерами считаются соединения, имеющие одинаковый состав, но отличающиеся пространственным расположением. Согласно этому определению, изомеры делятся на две основные группы: **структурные** и **пространственные**.

В структурных изомерах атомы органических веществ соединяются в различной последовательности. Примерами структурных изомеров могут служить бутан и изобутан, 1-пентен и циклопентан:



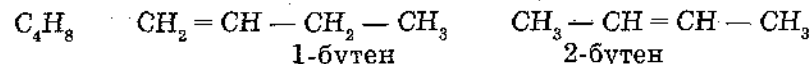
Изобутан и п-бутан имеют одинаковую молекулярную формулу, природа химической связи в их молекулах (δ-связь) также одинакова, но они отличаются последовательностью связей между атомами. 1-пентен и циклопентан также имеют одинаковый состав C_5H_{10} , но последовательность и природа связей между атомами в их молекулах не одинакова.

Структурные изомеры, в свою очередь, подразделяются на группы:

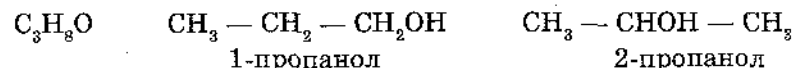
1. **Изомерия цепи** (вышерассмотренные бутан и изобутан).

2. **Изомерия положения:**

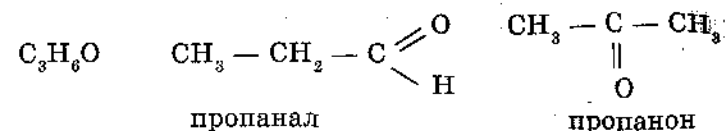
а) по положению двойной связи



б) по положению функциональной группы



3. Изомерия функциональных групп:



Структурная изомерия является одной из причин многочисленности органических соединений. Например, предельному углеводороду с составом $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ соответствует 802, а углеводороду с составом $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — 36 6319 изомеров.

Пространственное строение органических соединений изучает пространственная химия. Пространственную химию можно называть химией соединений в трехмерном пространстве. Пространственное строение соединений связано не только с физическими и химическими свойствами веществ, оно также взаимосвязано с их биологической активностью.

В пространственной химии существуют два важных понятия — **конфигурация** и **конформация**.

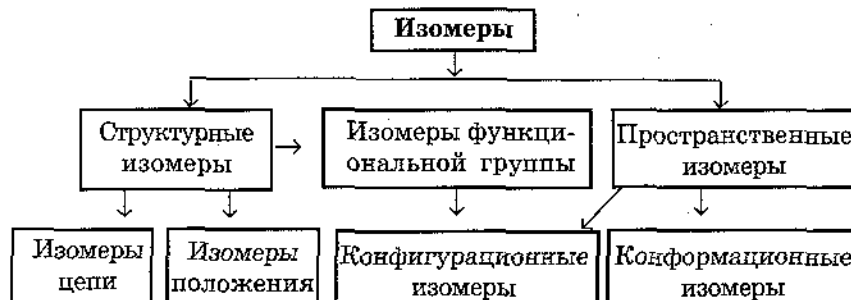
Вращение атомов в пространстве молекулы вокруг одной или нескольких σ-связей и образование разных положений в молекуле называется **конформацией**.

Следовательно, конформационные изомеры (конформеры) — это пространственные изомеры, которые различаются между собой положением некоторых частей молекулы вокруг простой связи.

Конфигурация — расположение атомов в пространстве молекулы в определенном порядке. Органические соединения, имеющие одинаковый состав и химическое строение, могут различаться по конфигурации.

Такие соединения называются **конфигурационными изомерами**.

Итак, классификацию изомеров в общем виде можно представить следующим образом:



12.2. ГОМОЛОГИЧЕСКИЕ РЯДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Соединения, похожие по химическим свойствам, отличающиеся друг от друга по составу (количество CH_2 групп), называются **гомологами**. Гомологи, расположенные в порядке возрастания относительно молекулярной массы, называются гомологическим рядом. CH_2 группа называется **гомологической разницей**.

Примером гомологического ряда может служить ряд предельных углеводородов (алканов). Самый простой представитель этого ряда — метан CH_4 . Гомологи метана следующие: этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} , пентан C_5H_{12} , гексан C_6H_{14} и т. д. Формулу каждого следующего гомолога можно образовать, прибавив к формуле предыдущего углеводорода гомологическую разницу.

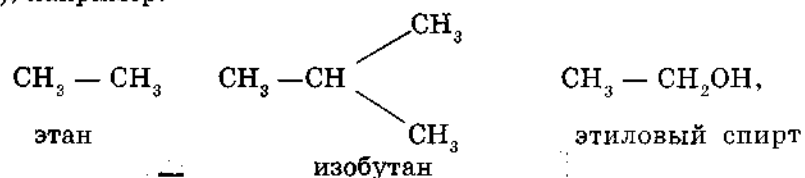
Состав молекул всех членов гомологического ряда можно выразить одной общей формулой. Общая формула гомологического ряда рассмотренных выше предельных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, где n — количество атомов углерода.

Можно составить гомологические ряды для всех классов органических соединений. Если знать свойства одного органического вещества из гомологического ряда, можно рассуждать о свойствах других членов этого ряда. Это свидетельствует о важности понятия "гомология" в органической химии.

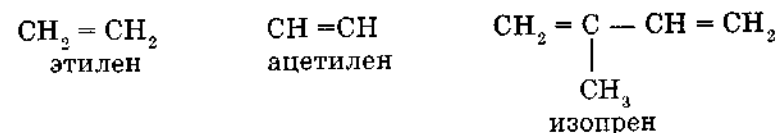
Многочисленность и разнообразие органических соединений требуют наличия их научной классификации. Современная классификация органических соединений основана на теории химического строения органических веществ. Органические соединения классифицируются по углеродному скелету и функциональным группам молекул.

Классификация органических соединений по углеродному скелету. По расположению атомов углерода в молекуле или скелету, который они образуют, органические вещества делятся на следующие основные группы:

1. **Ациклические соединения.** Входящие в эту группу соединения также называются **алифатическими**. Среди соединений этой группы есть **предельные углеводороды** (алканы), например:



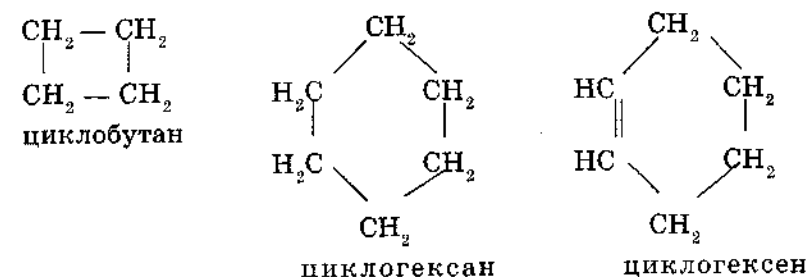
и **непредельные углеводороды** (алкены), например:



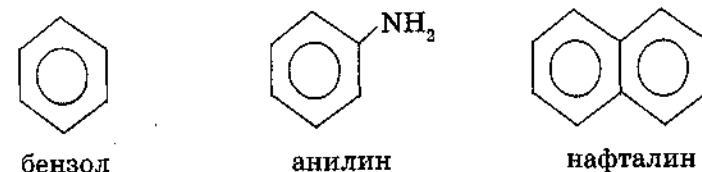
К этой группе относятся также жиры, поэтому раньше эту группу называли **соединения жирного ряда**. Сейчас это название почти не употребляется.

2. **Карбоциклические соединения** делятся на **ароматические углеводороды**, молекулы которых состоят из бензольного кольца, и **изоциклические соединения** (предельные и непредельные), схожие по свойствам с алифатическими соединениями.

Примеры изоциклических соединений:



Ароматические соединения:



3. **Гетероциклические соединения** представляют собой вещества, в состав кольцевых молекул которых входят, кроме атомов углерода, атомы некоторых других элементов (O, S, N и др.) Например:



Рассмотренную классификацию органических соединений можно изобразить в виде схемы:



Классификация органических соединений по функциональным группам в их молекулах. Химические свойства органических соединений зависят от свойств групп атомов, входящих в их состав. Такие группы атомов в молекуле называются *функциональными группами*. Например, если в молекуле есть гидроксильная группа OH, то вещество является спиртом, если есть карбоксильная группа COOH — органическое вещество является кислотой, наличие функциональной группы NH₂ указывает на то, что органическое вещество — аминол и т. д. Обычно функциональная группа определяет химическое свойство вещества.

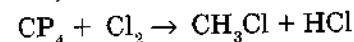
В результате замещения одного или нескольких атомов водорода соответствующими функциональными группами в соединениях трех основных групп вышеприведенной классификации (алифатических, карбоциклических и гетероциклических) получают новые классы органических веществ:

- 1) *углеводороды*;
- 2) *галогенпроизводные* — соединения, в которых один или несколько атомов водорода замещены галогенами;
- 3) *спирты* — соединения, в молекулах которых присутствует гидроксильная группа;
- 4) *простые эфиры*: в их молекулах два углеводородных радикала объединены через кислород;
- 5) *альдегиды и кетоны*: в их молекулах присутствует карбонильная группа (C=O). В альдегидах углерод карбонильной группы связан, с одной стороны, с атомом водорода, с другой, — с углеводородным радикалом. В кетонах углерод карбонильной группы связан с двух сторон с углеводородными радикалами;
- 6) *карбоновые кислоты*: в их молекулах присутствует карбоксильная группа (—COOH);
- 7) *фенолы* — соединения, кольцевые молекулы которых содержат гидроксильную группу;

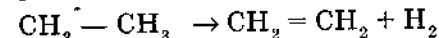
8) *соединения, в молекулах которых функциональные группы содержат азот*. К ним относятся первичные, вторичные, третичные амины, нитрилы, нитросоединения, аминокислоты, азосоединения и диазосоединения.

Типы органических реакций. Подобно неорганическим реакциям, органические реакции разделяются на три основных типа:

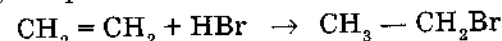
1. *Реакции замещения*, например:



2. *Реакции расщепления*, например:

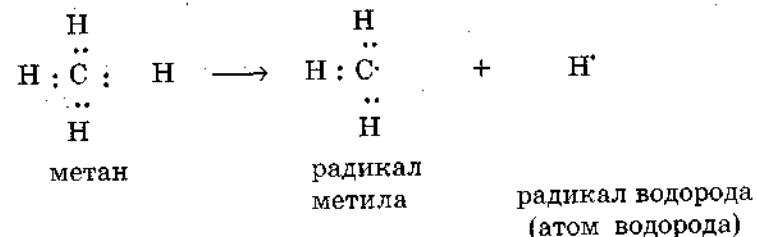


3. *Реакции присоединения*, например:

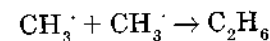
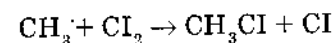


К реакциям присоединения относятся реакции полимеризации. Реакции поликонденсации считаются отдельным видом (типом) органических реакций. По механизму разрыва ковалентной связи в молекулах органических веществ, вступающих в реакцию, их также можно подразделить на классы. Такое подразделение органических веществ основано на двух способах разрыва связи:

1. Если общие электроны делятся между парой атомов, то образуются радикалы, т. е. частицы с неспаренным электроном. Такой разрыв связи называется *радикальным*, или *гомолитическим разрывом*.

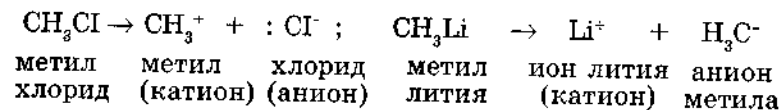


Образовавшиеся радикалы взаимодействуют с молекулами реакционной системы или друг с другом:

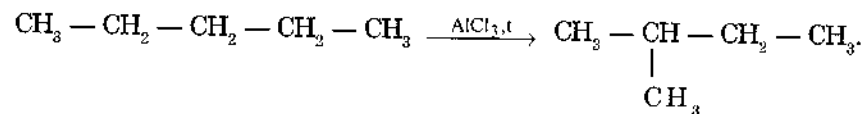


Менее полярные связи (C—C, C—H, N—N) при высокой температуре под действием света или радиоактивного излучения разрываются по радикальному механизму.

2. Если при разрыве связи пара общих электронов остается у одного атома, образуются ионы — катионы и анионы. Такой механизм называется **ионным**, или **гетеролитическим**. При этом образуются органические катионы или анионы:



3. Алканы, в составе которых находится не менее четырех атомов углерода в присутствии хлорида алюминия, участвуют в реакциях **изомеризации**.



ГЛАВА XIII УГЛЕВОДОРОДЫ

13.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА. АЛКАНЫ. МЕТАН И ЕГО ГОМОЛОГИ

Углеводороды — органические соединения, состоящие из двух элементов — углерода и водорода. Таких соединений очень много. Согласно международной номенклатуре, **алканы** — это название предельных углеводородов, **парафины** — исторически сохранившееся название предельных углеводородов (лат. *parum affinis* — *passiv*). Предельные углеводороды относительно пассивны по сравнению с другими углеводородами.

В молекулах углеводородов все валентные связи углерода и водорода полностью насыщены. Поэтому они не способны к реакциям присоединения. Исходя из этого можно дать следующее определение соединениям этой группы: углеводороды, общая формула которых $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, не присоединяющие к себе водород и другие элементы, называются **предельными углеводородами**, или **алканами**.

В общей формуле n является целым числом и показывает количество атомов углерода в молекуле углеводорода. Например, в молекуле углеводорода — декане — 10 атомов углерода. Значит, его молекулярная формула $\text{C}_{10}\text{H}_{2 \cdot 10 + 2}$, т. е. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$.

Самый первый член гомологического ряда алканов — метан. Суффикс **-ан** в названии углеводородов соответствует названиям предельных углеводородов. В составе их молекул бывает два, три, четыре и более атомов углерода. Каждый следующий углеводород в гомологическом ряду предельных углеводородов отличается от предыдущего на группу CH_2 . Изменение состава молекулы на группу CH_2 каждый раз приводит к новому веществу, которое хотя и имеет много общего с соседними членами ряда, но, вместе с тем, по некоторым свойствам отличается от них. Различие гомологов ясно проявляется в их физических свойствах. Низшие члены ряда предельных углеводородов (от CH_4 до C_4H_{10}) — газы; средние члены (от C_5H_{12} до $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) при температуре 20°C — жидкости, остальные (начиная с $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) при обычных условиях находятся в твердом состоянии. Во всех случаях температуры кипения и затвердевания тем выше, чем больше молекулярная масса углеводорода.

Название одновалентного радикала образовывается заменой суффикса **-ан** соответствующего углеводорода на суффикс **-ил** (таблица 13.1.)

Таблица 13.1

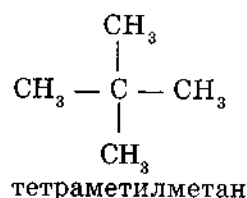
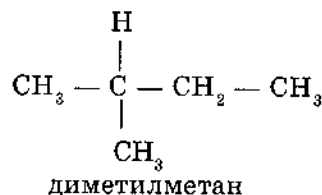
Предельные углеводороды

Формула	Название	Радикал	Название радикала
CH_4	метан	CH_3-	метил
C_2H_6	этан	C_2H_5-	этил
C_3H_8	пропан	C_3H_7-	пропил
C_4H_{10}	бутан	C_4H_9-	бутил
C_5H_{12}	пентан	$\text{C}_5\text{H}_{11}-$	пентил
C_6H_{14}	гексан	$\text{C}_6\text{H}_{13}-$	гексил
C_7H_{16}	гептан	$\text{C}_7\text{H}_{15}-$	гептил
C_8H_{18}	октан	$\text{C}_8\text{H}_{17}-$	октил
C_9H_{20}	нонан	$\text{C}_9\text{H}_{19}-$	нонил
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}-$	детсил

Явление изомерии обуславливает огромное многообразие органических веществ. С увеличением количества атомов углерода в молекуле увеличивается количество изомеров вещества. Например, у бутана 2 изомера, у пентана — 3, у гексана — 5, у декана — 75.

Рациональная номенклатура. Согласно этой номенклатуре, все предельные углеводороды рассматриваются как производные метана, т. е. они образуются при замещении одного или нескольких атомов водорода в молекуле метана на другие

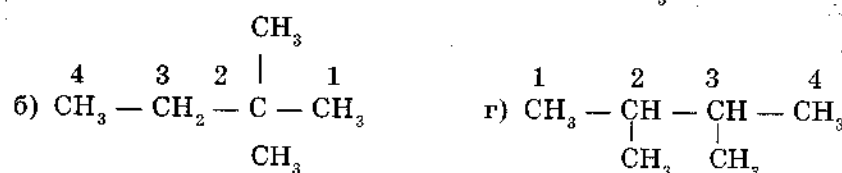
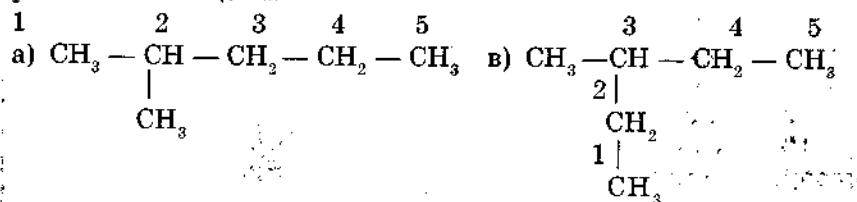
атомы или радикалы. Для того чтобы назвать углеводород по рациональной номенклатуре, для начала определяют атом углерода, соединенный с наибольшим количеством других атомов углерода, затем к названию радикалов, соединенных с этим атомом углерода, добавляют слово "метан". Например:



По рациональной номенклатуре можно определить, из каких радикалов состоит органическое соединение. Но то, что с увеличением числа атомов углерода в гомологическом ряду увеличивается количество изомеров, затрудняет называть их согласно рациональной номенклатуре.

Согласно системе ИЮПАК, для того чтобы назвать углеводороды с разветвленной цепью, все атомы водорода в молекулах рассматриваются как замещенные разными радикалами. Чтобы дать название заданному углеводороду, будем придерживаться определенной последовательности:

1. Выбирается самая длинная цепь атомов углерода и нумеруется с того конца, к которому ближе всего расположено разветвление цепи:



2. Называются радикалы и числом обозначается номер атома углерода, к которому присоединен радикал. Если от одного атома углерода отходят два радикала, то число, показывающее номер атома углерода, повторяется еще раз. Количество одинаковых радикалов обозначается греческим названием соответствующих чисел (ди — два; три — три; тетра — четыре и т. д.).

- а) 2-метил ...; в) 3-метил ...;
б) 2,2-диметил ...; г) 2,3-диметил ...

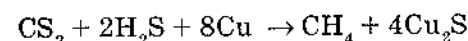
3. Полное название углеводорода определяется исходя из количества атомов углерода в углеводороде:

- а) 2-метилпентан; в) 3-метилпентан;
б) 2,2-диметилбутан; е) 2,3-диметилбутан.

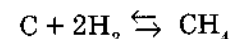
Нахождение в природе. Предельные углеводороды широко распространены в природе и обычно встречаются не в чистом виде, а в составе сложных смесей. Множество примесей алканов обнаружено в растениях. Например, эйкозан ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) найден в листьях петрушки, нонакозан ($\text{C}_{29}\text{H}_{60}$) — в листьях капусты. В смоле отдельных цветов выявлено существование некоторых углеводородов, например, гептакозан ($\text{C}_{27}\text{H}_{56}$), октакозан ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) и триаконтан ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$). В коже яблок, в пчелином воске также встречаются высокомолекулярные углеводороды.

Метан является простейшим представителем класса предельных углеводородов. Выделяется он со дна болот, прудов и стоячих вод, где образуется при разложении растительных и животных останков без доступа воздуха, поэтому метан получил название болотного газа. Метан постоянно скапливается в каменноугольных шахтах, где его называют *рудничным газом*. Он является основной составной частью природного газа газовых месторождений (80–97%). В значительном количестве он содержится в попутном нефтяном газе. В состав природного и нефтяного газа входят также этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и некоторые другие газы. В составе нефти бывают предельные углеводороды в газообразном, жидком и твердом состоянии.

Получение. Впервые метан получил Бертоле в 1856 году, пропуская смесь сульфида углерода и сульфида водорода через нагретую медь.

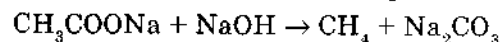


В 1897 году был открыт способ получения метана при непосредственном воздействии на углерод при температуре 1200°C .

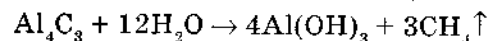


Впоследствии было обнаружено, что при проведении данной реакции в присутствии катализатора — никеля — при температуре 475°C повышается количество получаемого метана. В настоящее время метан можно получить любым из перечисленных выше способов.

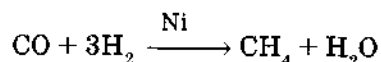
В лабораторных условиях метан может быть получен при нагревании ацетата натрия с едким натром:



или при реакции карбида алюминия с водой:



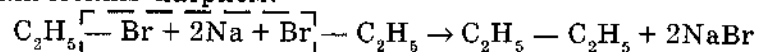
В последнем случае метан получается в более чистом виде. Метан также можно получить из водяного газа:



Этот способ имеет промышленное значение. Но обычно используют метан, образующийся при коксовании каменного угля и природных газов, а также при переработке нефти.

В лабораторных условиях, подобно метану, его гомологи получают путем нагревания соответствующих органических кислот с щелочами.

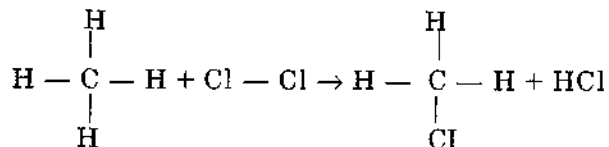
Другой способ — реакция Вюрца — получение гомологов метана путем нагревания моногалогенных образований с металлическим натрием:



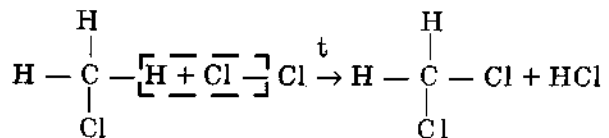
Физические свойства. Метан — газ без цвета и запаха, легче воздуха почти в 2 раза, малорастворим в воде. Этан, пропан, бутан в нормальных условиях — газы, от пентана до пентодекана — жидкости, а следующие гомологи — твердые вещества.

Под температурой и давлением пропан и бутан также могут быть в жидком состоянии. По мере увеличения относительной молекулярной массы предельных углеводородов их температуры кипения и плавления также увеличиваются.

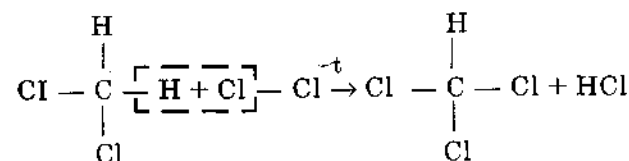
Химические свойства. Самая характерная реакция для предельных углеводородов — это реакция замещения. Например, под действием света метан вступает в реакцию с хлором (при интенсивном воздействии света возможен взрыв):



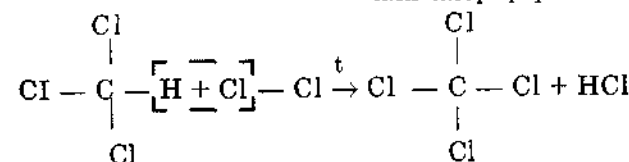
хлорметан, или метилхлорид



дихлорметан, или метиленхлорид

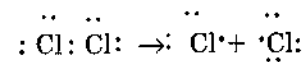


трихлорметан,
или хлороформ

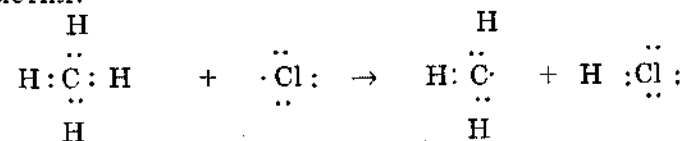


тетрахлорметан,
или тетрахлорид углерода (IV)

На практике реакции углеводородов с галогенами протекают намного сложнее. Молекулы хлора, поглощая световую энергию, расщепляются на атомы:



Атом хлора, обладающий одним неспаренным электроном, очень активен. При столкновении таких атомов хлора с молекулами метана происходит реакция, в результате которой образуется химически очень активный свободный радикал — метил:



радикал метил

Активность радикала метила объясняется также наличием одного неспаренного электрона (неиспользованная валентность).

Частицы, обладающие неспаренными электронами и проявляющие вследствие этого высокую реакционную активность, называются *свободными радикалами*.

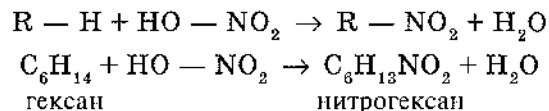
Согласно вышесказанному, реакция между метаном и хлором протекает по радикальному механизму.

Радикалы метила (образующиеся в тысячные доли секунды) вступают в реакцию с другими молекулами хлора, разрывают связи между его атомами и образуют свободные радикалы хлора с неспаренными электронами.

При хлорировании метана под действием света реакция протекает со взрывом, в результате которого образуется хлорид водорода и уголь: $\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 4\text{HCl} + \text{C}$.

Действие азотной кислоты. В обычных условиях концентрированная азотная кислота не вступает в реакцию с предельными углеводородами. При высокой температуре она окисляет углеводороды в оксид углерода (II) и даже переводит их в спирты, альдегиды, кетоны и кислоты.

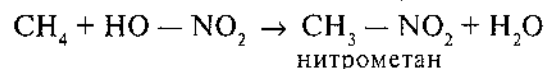
При нагревании разбавленной азотной кислоты с предельными углеводородами происходит реакция замещения атома водорода в углеводороде на остаток азотной кислоты (NO_2). В результате этого образуется нитросоединение. Эта реакция называется **реакцией нитрования**:



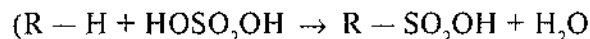
Данная реакция названа в честь русского ученого М. И. Ковалова, открывшего ее в 1888 г.

Одновременно с реакцией нитрования протекает реакция окисления. Например, при нитровании углеводородов азотной кислотой приблизительно 40 % ее уходит на нитрование, а остальная часть расходуется на окисление.

При нитровании метана он почти весь превращается в нитрометан.



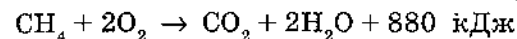
Действие серной кислоты (реакция сульфирования). В нормальных условиях серная кислота не вступает в реакцию с предельными углеводородами, но при высокой температуре углеводороды окисляются под действием этой кислоты. Уже при незначительном нагревании серная кислота вступает в реакцию с алканами и образует их сульфосоединения:



Реакция сульфирования протекает легче, если в молекуле алкана имеется три атома углерода.

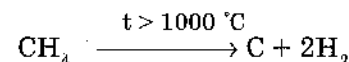
Действие кислорода и окислителей. При нормальных условиях кислород и сильные окислители (KMnO_4 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) на предельные углеводороды не действуют. При взаимодействии окисляющих веществ с алканами при температуре 100–160° С молекулы алканов расщепляются и образуются органические кислоты. Количество атомов углерода в молекуле кислоты бывает всегда меньше количества атомов углерода в молекуле расщепившегося углеводорода.

Следует отметить, что низкомолекулярные углеводороды окисляются труднее, чем высокомолекулярные. Предельные углеводороды горят на воздухе при нагревании, и при этом образуются углекислый газ и вода, например:

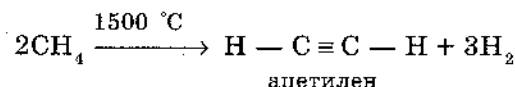


Смесь метана и кислорода в объемном соотношении 1 : 2 или смесь метана с воздухом 1 : 10 горит со взрывом. Смеси других предельных углеводородов с воздухом в других соотношениях также взрывоопасны. Поэтому смеси метана, этана, пропана и бутана с воздухом очень опасны. Такие смеси газов иногда образуются в угольных шахтах, в заводских котельных, мастерских и в жилых домах.

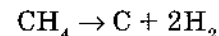
Предельные углеводороды при сильном нагревании (выше 1000° С) без доступа воздуха расщепляются:



Если метан нагревать при высокой температуре (1500° С), то он дегидрогенизуется с образованием ацетилена:

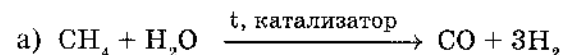


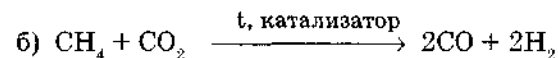
Применение. Метан широко используется в промышленности и в повседневной жизни. Благодаря тому, что при горении метан выделяет большое количество тепла (36000 кДж/м³), его используют в качестве топлива. В последнее время из метана получают много разного сырья. Например, в специальных установках при нагревании метана до 1500° С с малым доступом воздуха получают водород и углерод — *сажу*:



Данная сажа является ценным сырьем для производства автопокрышек. Метан является первичным сырьем для получения метанола, уксусной кислоты, синтетического каучука, синтетического бензина и многого другого ценного сырья. Метан применяют для получения так называемого **синтез-газа**, который представляет собой смесь окиси углерода с водородом ($\text{CO} + \text{H}_2$). Синтез-газ получают в газогенераторах.

При получении синтез-газа из метана обычно пользуются двумя процессами, протекающими в присутствии катализаторов (Ni , MgO или Al_2O_3) при температуре 800–900° С:





В производстве часто обе реакции протекают одновременно. Практическое значение имеют хлорпроизводные метана. Например, *хлорметан* CH_3Cl — легкосжижаемый газ, при испарении поглощает большое количество тепла. Потому его используют в охладительных установках. *Дихлорметан* CH_2Cl_2 , *трихлорметан* (хлороформ) CHCl_3 и *тетрахлорметан* (тетрахлорид углерода) CCl_4 — жидкости, их используют в качестве растворителей. Бромид этила используется как анестезирующее средство для десен.

Средние члены гомологического ряда ($\text{C}_7 - \text{C}_{17}$) используются в качестве растворителей и моторных топлив.

Высокомолекулярные алканы используются для производства жирных кислот, синтетических жиров, смазочных масел и др.

Высокопредельные углеводороды. Окисление парафинов, количество атомов углерода в которых 20–25, имеет большое значение в промышленности. Таким способом получают синтетические жирные кислоты с различной длиной цепи. Ими пользуются при производстве мыла, различных видов моющих средств, смазочных материалов, лаков и эмалей.

Жидкие углеводороды используются в качестве топлива (они входят в состав бензина и керосина). Алканы используются в органическом синтезе.

13.2. ЦИКЛОАЛКАНЫ

Наряду с предельными углеводородами с открытой цепью существуют предельные углеводороды с закрытой (циклической) цепью. Их называют по-разному: алициклические соединения, циклоалканы, циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены.

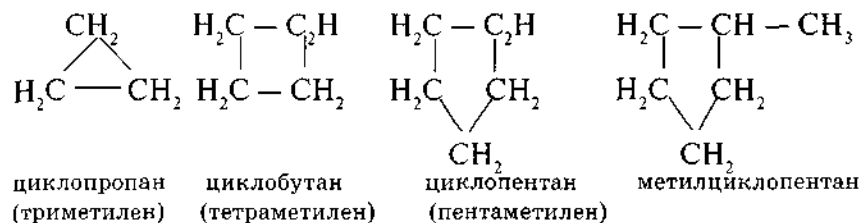
Алициклические соединения. Соединения, молекулы которых состоят из одного циклического кольца, называются *моноциклическими*, из двух колец — *бициклическими*, из трех — *трициклическими*, в таком же порядке состоящие из нескольких колец — *полициклическими*.

Моноциклические соединения являются продуктом образования колец-циклов углеводородами, состоящими из групп метилена, их состав описывает формула C_nH_{2n} .

Названия соединений этого вида когда-то составлялись по количеству групп метилена, входящих в состав молекулы — *триметилен*, *тетраметилен*, *пентаметилен* и т. д.

В настоящее время принято называть их согласно Женевской номенклатуре. Для этого к названию соответствующего

углеводорода-парафина добавляется слово "цикло". Например, циклопропан, циклобутан, циклопентан и т. д.



Нахождение в природе. Циклоалканы, в основном, встречаются в составе некоторых нефтей. Второе название циклоалканов — *нафтены* — берет свое начало отсюда. Впервые циклоалканы, состоящие из пяти и шести членов, были выделены из нефти профессором Московского университета В. В. Марковниковым.

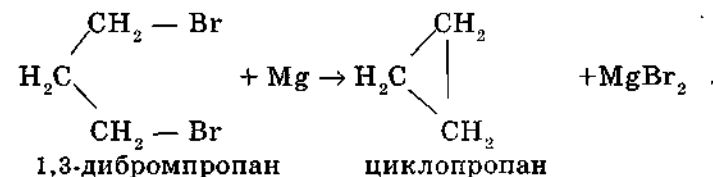
Некоторые циклоалканы, терпены и камфары бывают в составе эфирных масел легколетучих веществ, которые извлекаются из лепестков, листьев, плодов, корней и других частей растений.

Эфирные масла состоят из смеси соединений, сходных по своему строению. Состав этих смесей не одинаков и зависит от места произрастания растения, погодных условий и других факторов. Получение эфирных масел является основной отраслью промышленности в таких странах, как Франция, Италия, Турция, государства Балканского полуострова и др. В Таджикистане созданы специальные хозяйства, которые занимаются выращиванием растений для получения эфирных масел. Один из способов получения эфирных масел — отжимание. Например, в Сицилии эфирные масла вручную отжимаются из корок лимонов, апельсинов и др.

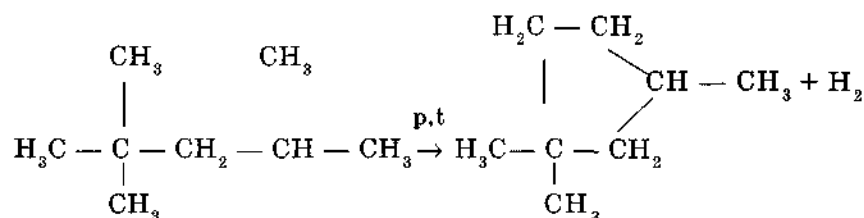
Второй способ получения эфирных масел — перегонка парами воды. Например, в Болгарии таким способом получают 500 кг цветочного масла в год (из 2000–3000 кг лепестков цветов получают 1 кг цветочного масла).

Некоторые эфирные масла получают путем экстракции растений при помощи различных растворителей (хлороформ, эфир, спирт, лигроин).

Получение. В лабораторных условиях циклоалканы получают воздействием активных металлов на дигалогеновые соединения предельных углеводородов.



Циклические соединения можно получить также из парафинов с помощью катализаторов. Например, получение продуктов циклопентана с помощью платинового катализатора:



Циклоалканы можно также выделить из нефти.

Физические свойства. Во многих отношениях циклоалканы похожи на алифатические углеводороды. Физические свойства представителей циклических соединений до циклононана представлены в таблице 13.2.

Циклоалканы

Таблица 13.2

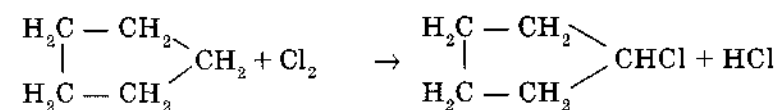
Название	Формула	Температура плавления	Температура кипения
Циклопропан	C_3H_6	-127,6	-32,8
Метилциклопропан	C_4H_8	—	+4,5
Циклобутан	C_4H_8	-90,2	+12,6
Метилциклобутан	C_5H_{10}	—	36,3
Циклопентан	C_5H_{10}	-93,2	49,3
Метилциклопентан	C_6H_{12}	-142,5	71,3
Циклогексан	C_6H_{12}	+6,54	80,7
Метилциклогексан	C_7H_{14}	-126,4	100,8
Циклогептан	C_7H_{14}	-8,1	118,5
Циклооктан	C_8H_{16}	+14,8	150,7
Циклононан	C_9H_{18}	+10,8	178,4

Как видно из таблицы, с переходом с низких циклов к высоким циклам температура кипения циклических углеводородов увеличивается, а с повышением количества атомов углерода в цикле также увеличивается значение этих постоянных величин. Циклоалканы практически не растворяются в воде. Температура кипения и плотность циклических соединений была бы выше, чем температура кипения и плотность соответствующих им алифатических углеводородов.

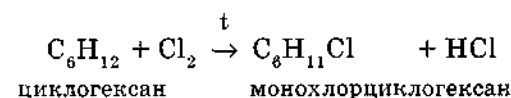
Химические свойства. В химическом отношении свойства циклопарафинов должны быть похожи на свойства углеводородов-парафинов, так как циклены также обладают связями предельных углеводородов и по составу отличаются от парафинов только отсутствием двух атомов водорода.

Химические свойства циклопарафинов, начиная с циклопентана до высших его гомологов, похожи на химические свойства предельных парафинов. Нужно отметить, что это сходство не имеет отношения к циклопропану и циклобутану. Эти два начальных гомолога по своим химическим свойствам напоминают непредельные углеводороды.

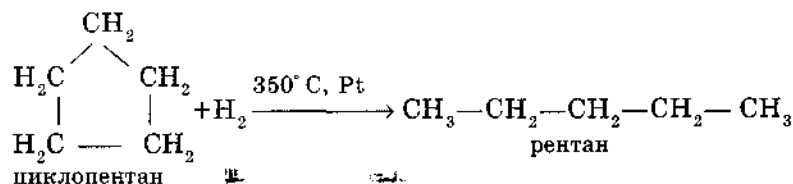
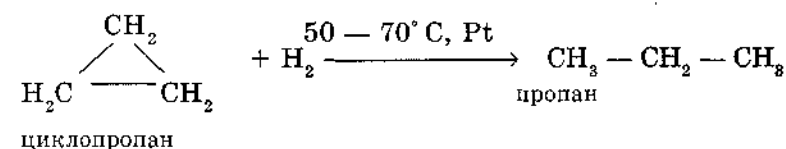
Действие галогенов. При воздействии галогенов на циклопентан и его следующие гомологи их циклические кольца не раскрываются, но атом водорода в кольце замещается на галогид:



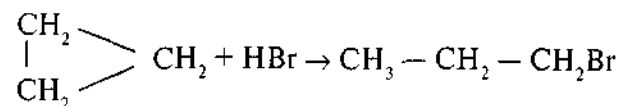
Для соединений с большими циклами характерны реакции замещения. В этом отношении они похожи на парафины. Например, циклогексан вступает в реакцию с хлором следующим образом:



Реакция присоединения. Подобно предельным углеводородам у циклоалканов все связи насыщены, но они отличаются от предельных углеводородов своим свойством вступать в реакции присоединения. Это объясняется разрывом связи между атомами углерода в циклическом кольце, в результате чего образуются связи, способные присоединять атомы водорода и других элементов. Соединения с малыми циклами, по сравнению с их аналогами с большими циклами, вступают легче в реакции присоединения. Например, реакция гидрогенизации (присоединения водорода) для различных циклоалканов протекает при различных температурах:

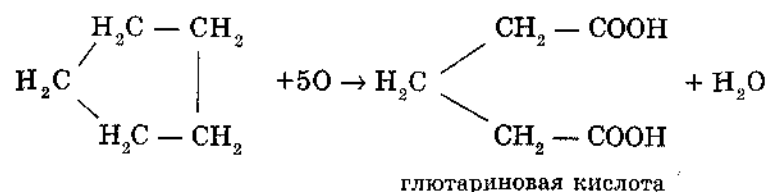


Действие галогеновых кислот. Эти кислоты действуют подобно галогенам, т. е. ряды циклопропана и циклобутана раскрываются под действием именно таких кислот (особенно под действием иодида водорода и бромида водорода) и присоединяют галогеноводороды:



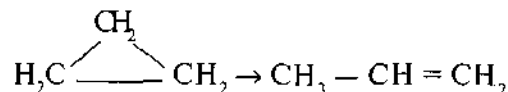
Нужно отметить, что данная реакция с циклобутаном протекает значительно сложнее. Соединения с высокими циклами не присоединяют такие кислоты.

Действие окислителей. При комнатной температуре в нейтральной и щелочной среде циклопропан и его гомологи под действием перманганата немного окисляются. Другие циклопарафины в таких условиях не окисляются. Они, подобно предельным углеводородам, окисляются только при довольно высокой температуре и под действием сильных окислителей. Важно отметить, что в таких условиях в парафиновых углеводородах разрывается связь C — C и их молекулы распадаются, а циклические соединения образуют двухосновные кислоты; вместе с тем образующиеся кислоты имеют столько атомов углерода, сколько их было в циклическом соединении. Например, при окислении циклопентана образуется глютариновая кислота:



Нитрование. Циклы, состоящие из пяти и более циклов, нитруются подобно парафиновым углеводородам (реакция М. И. Коновалова).

Действие высоких температур. Циклопропан при высокой температуре превращается в свой изомер — этилен:



Применение. Из циклоалканов циклогексан, метилциклогексан и некоторые другие имеют практическое значение. При ароматизации нефти эти соединения превращаются в ароматические углеводороды — бензол, толуол и другие со-

единения. Их применяют в производстве красок, лекарств и других продуктов потребления. Циклопропан используется в медицине для наркоза.

Производный циклогексана — циклогексанол — больше используется в качестве растворителя. Получаемая окислением циклогексанола азотной кислотой **адилиновая кислота** используется в производстве полиамидного волокна — капрона, нейлона.

13.3. ОБЩИЕ СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Непредельными называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, связанные между собой двойными или тройными связями. Их также называют ненасыщенными углеводородами, так как их молекулы имеют меньшее число атомов водорода, чем насыщенные.

Непредельные углеводороды делятся на этиленовые, диеновые и ацетиленовые, и выражаются следующей общей формулой:

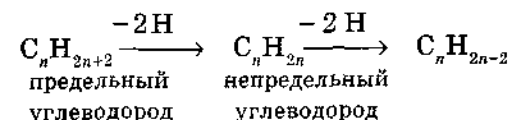


Таблица 13.3

Непредельные углеводороды

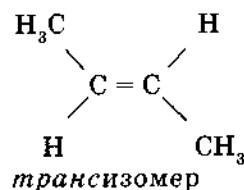
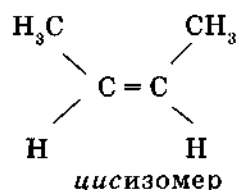
Углеводороды	Характеристика веществ		
	общие формулы	представитель	количество связей
Этиленовые углеводороды	C_nH_{2n}	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ этилен	одна двойная связь
Диеновые углеводороды	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / & & / \\ & \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ & / & & & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$ бутадиен	две двойные связи
Ацетиленовые углеводороды	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ ацетилен	одна тройная связь

Углеводороды, молекулы которых имеют одну двойную связь, называются **этиленовыми углеводородами**, или **олефинами**.

Состав любого углеводорода этого ряда выражает общая формула C_nH_{2n-2} . Простейший непредельный углеводород с двойной связью — этилен C_2H_4 .

В молекулах ацетиленовых углеводородов имеется тройная связь. Их общая формула C_nH_{2n-2} . Важнейший ацетиленовый углеводород — сам ацетилен C_2H_2 . Диеновыми углеводородами называются углеводороды, содержащие в молекуле две двойные связи. Состав этих углеводородов выражается общей формулой C_nH_{2n-2} . По двойной связи к олеинам легко присоединяются галогены, при этом образуются маслянистые жидкости (отсюда и название: франц. *olefiant* — маслородный).

Изомерия и номенклатура олефинов. Для олефинов характерны два вида изомерии. *Структурная* изомерия связана с различным положением двойной связи в углеводородной цепи и с разветвленностью цепи. Другой характерный вид изомерии углеводородов с двойной связью — *пространственная* изомерия, или *стереоизомерия*. Она обусловлена различным положением заместителей относительно плоскости, в которой расположены двойные связи. Для обозначения стереоизомеров олефинов используются приставки *цис-* и *транс-*. Например, бутен-2 имеет следующие стереоизомеры:

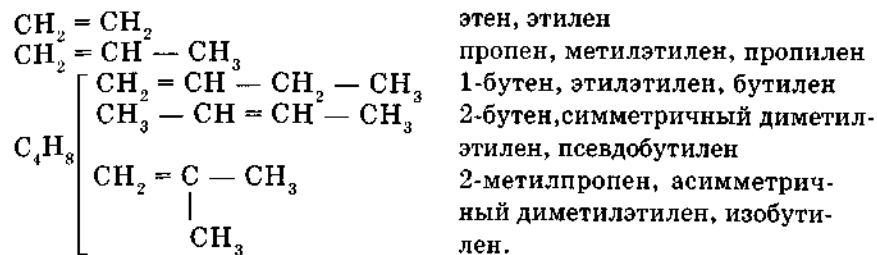


Цис- и трансизомеры различаются по свойствам. Например, температура кипения цисбутена-2 равна 3,7 °С, а транс-бутена-2 — 1 °С.

Названия гомологов по рациональной номенклатуре производятся от названий соответствующих предельных углеводородов путем замены суффикса *-ан* на *-илен*. Например:

CH_4	метан	CH_2	метилен
C_2H_6	этан	C_2H_4	этилен
C_3H_8	пропан	C_3H_6	пропилен
C_4H_{10}	бутан	C_4H_8	бутилен

По заместительной (международной) номенклатуре названия этиленовых углеводородов производят от названий предельных углеводородов, заменяя окончание *-ан* на *-ен* (ен — двойная связь) с указанием номера атома углерода при двойной связи (главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена двойная связь). Например:

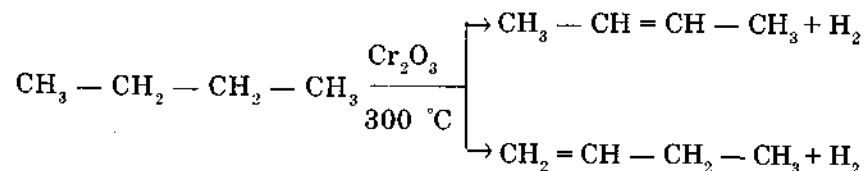


Олефины образуют радикалы. Название радикала складывается из названий соответствующего углеводорода (алкана) и суффикса *-ил*; для радикалов простейших олефинов применяют тривиальные названия, например: $CH_2 = CH -$ винил (этинил), $CH_2 = CH - CH_2 -$ аллил (пропенил).

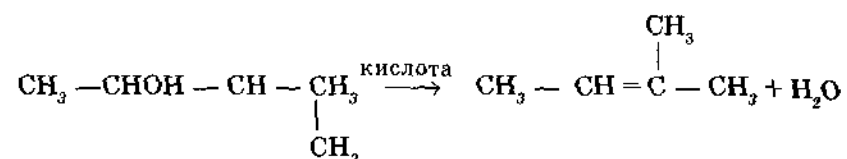
Получение. Олефины содержатся в составе природных горючих газов, нефти и нефтепродуктов. Особенно высоко содержание олефинов в составе канадской нефти.

Основные методы получения олефинов:

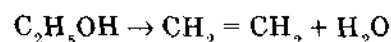
1. *Важным источником получения этилена и его гомологов служат газообразные и жидкие продукты крекинга углеводородов нефти. Крекингом* называют процесс расщепления углеводородов с длинными цепями на молекулы меньшей длины, происходящий в присутствии катализаторов (каталитический крекинг) или при нагревании предельных углеводородов (до 300–600 °С) под давлением (термический крекинг). Например:



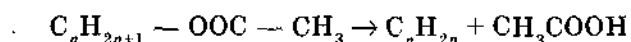
2. В промышленности олефины получают из спиртов методом дегидратации в присутствии концентрированной серной кислоты или других водоотнимающих агентов. Так, этилен можно получить из этилового спирта при нагревании его серной кислотой (160–180 °С):



Этот метод также применяется в лабораторных условиях:



3. В лабораторных условиях олефины получают методом пиролиза эфиров уксусной кислоты:

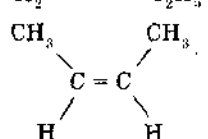
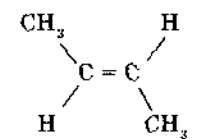


Физические свойства. Первые три представителя олефинов — бесцветные газы от C_2H_4 до $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$; до $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ — жидкости, а начиная с $\text{C}_{19}\text{H}_{38}$ — твердые вещества. Алкены мало растворимы в воде, их плотность меньше 1 г/см^3 .

Состав и химическое строение этиленовых углеводородов влияют на физические свойства олефинов (см. табл. 13.4).

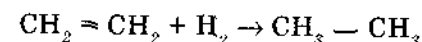
Таблица 13.4

Некоторые физические свойства олефинов

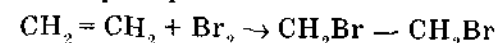
Название	Структурная формула	Температура размягчения, °C	Температура кипения, °C
Этилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	— 169,2	— 103,8
Пропилен	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	— 185,2	— 47,7
1-бутен	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5$	— 185,3	— 6,3
Цис-2-бутен		— 138,9	+ 3,5
Транс-2-бутен		— 105,9	+ 0,9
Изобутилен	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$	— 140,8	— 6,9
1-пентаен	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	— 165,2	+ 30,1

Химические свойства. По химическим свойствам непредельные углеводороды резко отличаются от предельных; они исключительно реакционноспособны и вступают в разнообразные реакции. Имея в молекуле двойную связь, состоящую из σ - и π -связей, они способны вступать в реакцию присоединения за счет разрыва π -связи. Кроме того, π -связь под действием окислителей разрушается легче, чем σ -связь, поэтому олефины участвуют в реакции в качестве восстановителей в окислительно-восстановительных реакциях.

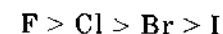
Присоединение водорода (гидрирование). В присутствии катализатора и при нагревании этиленовые углеводороды реагируют с водородом с образованием предельных углеводородов, например:



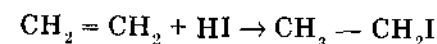
Присоединение галогенов. Реакция протекает при обычных условиях. Например:



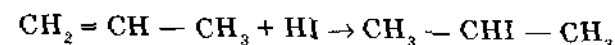
Фтор с олефинами очень быстро вступает в реакцию. Йод по сравнению с другими галогенами реагирует медленнее. Активность галогенов с олефинами можно изображать следующим образом:



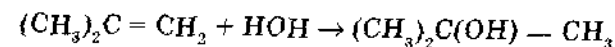
Присоединение галогеноводородов. При присоединении фтористой кислоты к олефинам полученное соединение моментально полимеризуется.



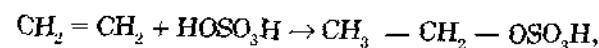
Присоединение галогеноводородов к гомологам этилена происходит по правилу В. В. Марковникова: атом водорода становится к наиболее гидрогенизованному атому углерода, а атом галогена — к наименее гидрогенизованному. Например:



Присоединение воды (реакция гидратации). При гидратации олефинов в присутствии катализаторов (серной кислоты или других катализаторов) образуются спирты; присоединение воды к гомологам этилена происходит в соответствии с правилом Марковникова, например:



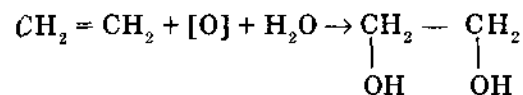
Сначала спирт взаимодействует с серной кислотой, образуя этилсерную кислоту и воду:



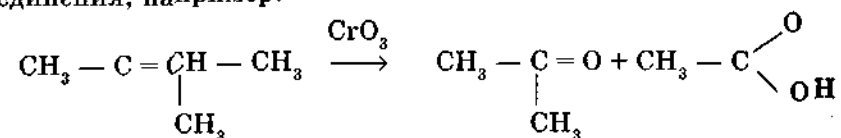
Затем этилсерная кислота при температуре 180–200 °С распадается на серную кислоту и этилен.

Окисление. Олефины легко окисляются, причем в зависимости от силы окислителей реакции могут протекать с разрывом только π -связи или с полным разрывом двойной связи.

Перманганат калия в нейтральной и слабощелочной средах окисляет олефины с размыканием π -связи. Эту реакцию можно изобразить схемой:



Сильные окислители (перманганат калия или дихромат калия в присутствии серной кислоты) окисляют алкены с разрывом молекулы по месту двойной связи. В результате образуются различные кислородсодержащие органические соединения, например:

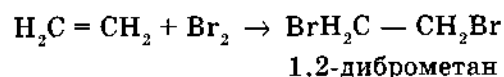


Молекулы этиленовых углеводородов могут соединяться между собой с образованием длинных цепных молекул. Например, при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора олефины полимеризуются.

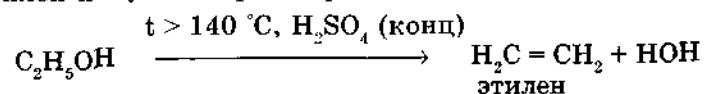
13.4. СВОЙСТВА ЭТИЛЕНА И ЕГО ГОМОЛОГИ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИЛЕНА

Этиленовые углеводороды, согласно международной номенклатуре, называются **алкенами**.

Алкены — углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь между атомами углерода. Состав их выражается общей формулой C_nH_{2n} . Имея в молекуле двойную связь, этилен способен присоединить два одновалентных атома или радикала за счет разрыва π -связи:



Этилен получают при нагревании этилового спирта:

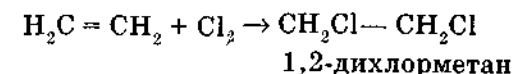


Этилен — бесцветный газ с очень слабым сладковатым запахом, немного легче воздуха, малорастворим в воде, при 103 °С размягчается, при 169,4 °С кристаллизуется.

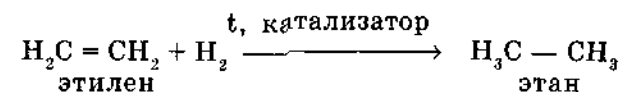
Химические свойства. Этилен и его гомологи проявляют большую реакционную способность, что обусловлено наличием в их молекулах двойной связи.

Алкены способны вступать в реакции присоединения, окисления и полимеризации.

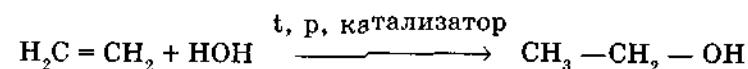
Присоединение. Алкены легко присоединяют галогены, особенно хлор и бром:



Присоединение водорода. Реакция гидрирования алкенов протекает в присутствии катализаторов (платины, коллодия, никеля):



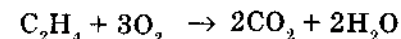
Присоединение воды. Реакция протекает в присутствии катализатора — серной кислоты:



С помощью этой реакции в промышленности получают этиловый спирт.

Этилен и его гомологи также легко присоединяются галогеноводородами.

Этиленовые углеводороды горят. Так, при поджигании на воздухе этилен горит светящимся пламенем:



Применение. Этилен применяют для получения этилового спирта, полиэтилена. Он ускоряет созревание плодов (помидоров, цитрусовых и др.) при введении небольших количеств его в воздух теплиц. Этилен и его гомологи используются как химическое сырье для синтеза многих органических веществ.

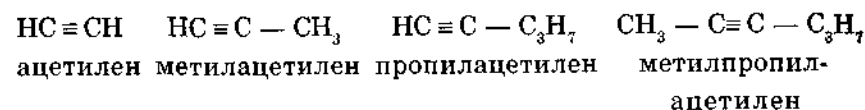
13.5. АЦЕТОН И ЕГО ГОМОЛОГИ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА

В молекулах ацетиленовых углеводородов имеется тройная связь. Их общая формула C_nH_{2n-2} . Важнейший ацетиленовый углеводород — сам ацетилен $HC \equiv CH$. Гомологический ряд образуется при замещении водорода в составе ацетилена на радикалы алкилов. Второй представитель этого ряда $CH_3 - C \equiv CH$; третий — $CH \equiv C - CH_2CH_3$ и т. д.

Изомерия и номенклатура ацетилена. В ацетиленовых углеводородах изомерия наблюдается за счет разветвленности углеродной цепи, а также расположения тройной связи. Их изомеры начинаются с C_4H_6 , например:

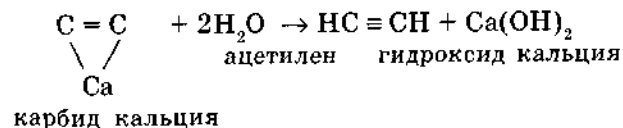


Название ацетиленовых углеводородов образуется путем присоединения к названию радикала слова "ацетилен", например:

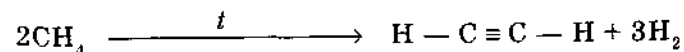


Названия по международной номенклатуре производят от названий предельных углеводородов, заменяя суффикс *-ан* на *-ин*. Главную цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположена тройная связь.

Получение. В промышленности и в лаборатории ацетилен получают из карбида кальция при взаимодействии последнего с водой:



В больших количествах его получают из метана:



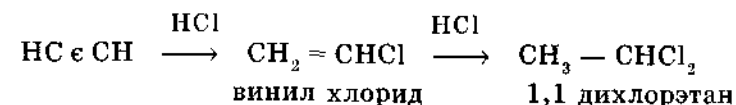
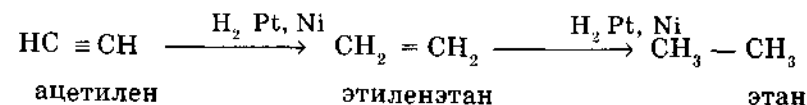
Физические свойства. Ацетиленовые углеводороды от C_4 до C_6 — газы, от C_5 до C_{15} — жидкости и от C_{16} и выше — твердые вещества. Температура размягчения, плавления и плотность изменяются так же, как и в гомологических рядах предельных

и непредельных углеводородов. Однако наличие тройной связи в молекуле оказывает заметное влияние на температуру кипения. Например, 1-бутин кипит при $8,5^\circ C$, 2-бутин — при $27^\circ C$. Соответствующие этилу бутан и бутилен в обычных условиях — газы.

Химические свойства. Тройная связь в молекуле ацетилена складывается из одной σ - и двух π -связей. Тройная связь суммарно прочнее двойной. Однако наличие в молекулах ацетилена непрочных π -связей обуславливает их способность к реакциям окисления и присоединения.

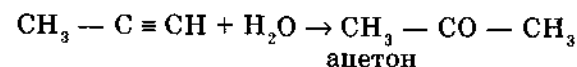
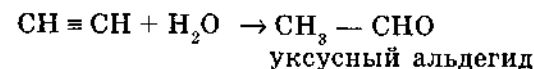
Реакции присоединения протекают аналогично соответствующим олефинам в две стадии: сначала идет присоединение по месту одной π -связи с образованием производных олефинов, затем по месту второй π -связи с образованием производных алканов.

Присоединение водорода происходит при нагревании в присутствии никелевого катализатора. Реакция протекает в две стадии: сначала образуется этилен, затем — этан:



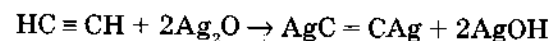
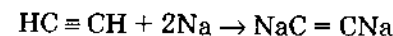
Присоединение галогеноводородов осуществляется по правилу Марковникова.

Присоединение воды протекает в присутствии солей ртути (II) с образованием уксусного альдегида:



Эта реакция получила название в честь *М. Г. Кучерова*, открывшего ее первым.

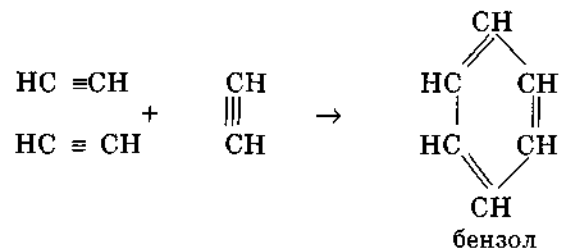
Реакции замещения. Водород, связанный с атомом углерода при тройной связи, очень подвижен, вследствие чего для ацетилена и его гомологов характерны реакции замещения:



К производным ацетилена — ацетиленидам металлов относится карбид кальция, структура которого включает тройную связь углерод — углерод.

Ацетилениды серебра и меди в сухом виде взрываются от удара. Однако карбид кальция весьма устойчив к удару.

Полимеризация. Ацетиленовые углеводороды вступают в реакцию полимеризации и образуют разные соединения. Как показали Н. Д. Зелинский и В. А. Казанский, ацетилен и его гомологи при нагревании в присутствии катализатора активного угля превращаются в ароматические углеводороды.



Применение. Ацетилен применяется в качестве исходного сырья для многих промышленных синтезов. Из него получают уксусную кислоту, синтетический каучук, поливинилхлоридные смолы. Тетрахлор этан $\text{CHCl}_2 - \text{CHCl}_2$ — продукт присоединения хлора к ацетилену — служит хорошим растворителем жиров и многих органических веществ и, что очень важно, безопасен в пожарном отношении. Ацетилен используют для автогенной сварки металлов.

13.6. ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

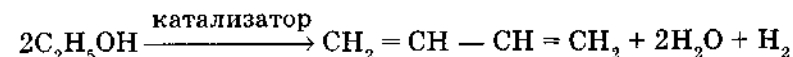
Углеводороды, содержащие углеродные цепи и две двойные связи, называются *диеновыми*. Их состав может быть выражен общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

В зависимости от положения двойных связей в молекулах различают алкадиены с кумулированными связями (двойные находятся при одном атоме углерода), например $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CR}_2$; сопряженными связями (две двойные связи разделены одинарной), например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; изолированными связями, например $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$. Наибольшее практическое значение имеют алкадиены с сопряженными двойными связями.

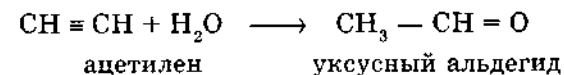
Способы получения. Тривиальное название бутадиена-1,3 — дивинил. В промышленности бутадиен-1,3 получают дегидри-

рованием бутана в присутствии катализаторов. Старым способом получения бутадиена-1,3 является каталитическая дегидратация (отщепление молекулы) и дегидрирование этилового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Бутадиен-1,3 используется для получения синтетического каучука. Вышеуказанный способ разработал в 1930 г. С. В. Лебедев и реализовал его на заводе по производству каучука.

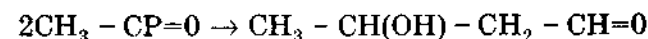
Метод заключается в следующем. Пары этилового спирта пропускают при 400–500 °С над катализатором. Реакцию можно выразить схемой:



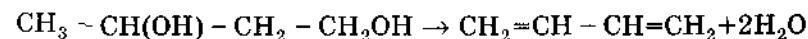
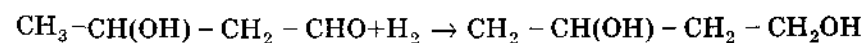
Дивинил также можно получить из ацетилена. Для этого к ацетилену в присутствии катализатора (соли ртути) присоединяется вода. Эта реакция называется реакцией Кучерова:



Полученный уксусный альдегид в присутствии едкого натрия подвергается реакции конденсации алдола:



При восстановлении алдола образуется двухатомный спирт — 1,3-бутандиол, затем в присутствии катализатора (фосфорной кислоты) дегидратируется и получают дивинил:



1,3-бутандиол

дивинил

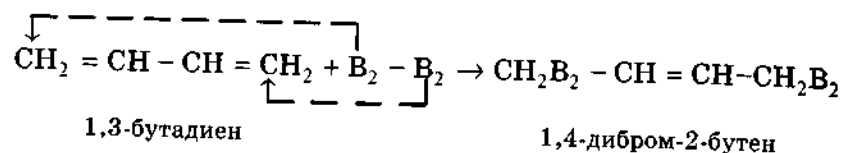
Физические свойства. Дивинил при обычных условиях представляет собой бесцветный газ с температурой плавления 4,5 °С. Практически нерастворим в воде.

Физические свойства диеновых углеводородов подобно гомологическому ряду предельных углеводородов меняются в определенной закономерности.

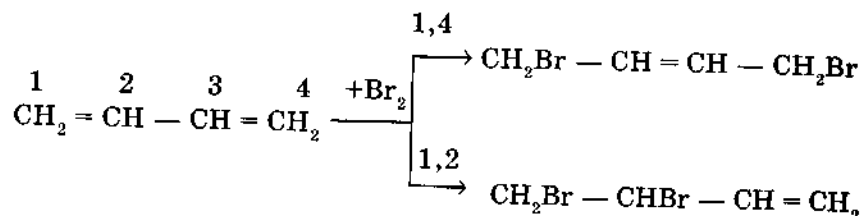
Изопрен — жидкость с температурой плавления 34,1 °С, температурой кипения 146,0 °С.

Химические свойства. По химическим свойствам бутадиен и изопрен аналогичны непредельным углеводородам — для них

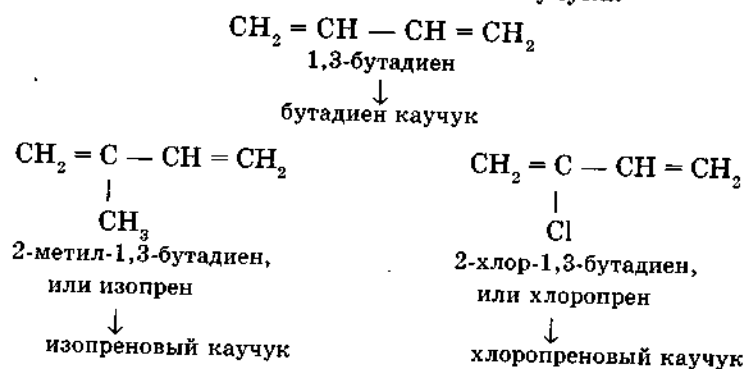
характерны реакции присоединения, обычно присоединение происходит по краям молекулы этих диенов. Так, при взаимодействии с бромом двойные связи разрываются, к крайним атомам углерода присоединяются атомы брома, а свободные валентности образуют двойную связь, т. е. в результате присоединения происходит перемещение двойной связи:



Присоединение галогенов:



Применение. Диеновые углеводороды в основном используются в производстве синтетического каучука:



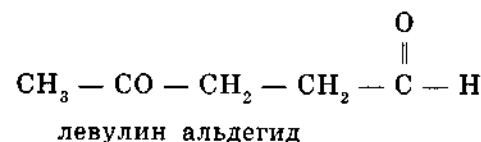
13.7. ПРИРОДНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК

В современной промышленности важную роль играют эластомеры — высокомолекулярные вещества, сохраняющие эластичность в широком интервале температур. Типичными эластомерами являются каучуки.

Каучуки — это эластичные материалы, из которых методом вулканизации (нагреванием с серой) получают резину. Различают натуральный каучук и синтетический.

Натуральный каучук получают из природного сырья — сока дерева гевеи, распространенного в Южной Америке (главным образом в Бразилии). На воздухе белый млечный сок этого дерева быстро твердеет и темнеет, превращаясь в эластичную массу.

Натуральный каучук представляет собой полимер изопрена, его состав отвечает формуле:

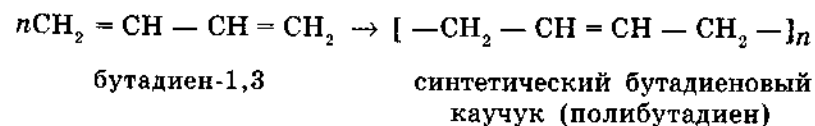


Каучук не растворяется в воде, немного растворяется в этиловом спирте, водородсульфиде, хлороформе. В бензине сначала замачивается, затем растворяется. Наиболее ценное свойство каучука — высокая эластичность: под действием силы его можно растягивать, а после снятия нагрузки он сжимается, принимая прежнюю форму. Каучук термопластичен: при нагревании он теряет эластичность, а при низких температурах становится жестким и хрупким.

Для улучшения качества натуральных и синтетических каучуков их превращают в резину. **Резина** — это вулканизированный каучук.

Сущность вулканизации состоит в том, что атомы серы присоединяются к линейным (нитевидным) молекулам каучука по месту двойных связей и как бы сшивают эти молекулы друг с другом. В результате вулканизации липкий и непрочный каучук превращается в упругую эластичную резину. Резина прочнее каучука и более устойчива к изменению температуры.

Синтетический каучук в промышленном масштабе впервые получен в 1932 г. по способу С. В. Лебедева. Его получают полимеризацией дивинила. Процесс полимеризации, протекающий в присутствии катализатора (металлического натрия), можно выразить схемой:



13.8. НЕФТЬ И ЕЕ ПЕРЕРАБОТКА

Нефть — маслянистая жидкость темно-бурого или почти черного цвета с характерным запахом. Она легче воды (пл. 0,73 — 0,97 г/см³), в воде практически нерастворима.

По разведанным запасам нефти страны СНГ занимают первое место в мире.

По составу нефть — сложная смесь углеводородов различной молекулярной массы, главным образом жидких (в них растворены твердые и газообразные углеводороды). Обычно это углеводороды парафиновые, циклоалканы, ароматические, соотношение которых в нефтяных различных месторождениях колеблется в широких пределах. Бакинская и эмбинская нефти содержат больше циклоалканов (с пяти- и шестичленными кольцами), грозненская и западноукраинская — парафиновых, уральская — ароматических. Кроме углеводородов, нефть содержит кислородные, сернистые и азотистые органические соединения. Сырая нефть обычно не применяется. Для получения из нефти технически ценных продуктов ее подвергают переработке.

Первичная переработка нефти заключается в ее перегонке. Перегонку производят на нефтеперерабатывающих заводах после отделения попутных газов. При перегонке нефти получают светлые нефтепродукты: бензин (температура кипения — от 40 до 150–200 °C), газойль — соляровое масло (температура кипения выше 300 °C), а в остатке — вязкую черную жидкость — *мазут*. Мазут подвергают дальнейшей переработке. Его перегоняют под уменьшенным давлением (чтобы предупредить разложение) и выделяют смазочные масла: веретенное, машинное, цилиндрическое и др. Из мазута некоторых сортов нефти выделяют вазелин и парафин. Остаток мазута после отгонки называют нефтяным *песком*, или *гудроном*.

Продукты перегонки нефти имеют различное применение. Бензин в больших количествах используется как авиационное и автомобильное топливо. Он состоит обычно из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 5 до 9 атомов углерода.

Лигроин служит топливом для дизельных двигателей, а также растворителем в лакокрасочной промышленности. Большие количества его перерабатывают в бензин.

Керосин применяется как горючее для реактивных и тракторных двигателей, а также для бытовых нужд. Он состоит из углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 9 до 16 атомов углерода.

Соляровое масло используется как моторное топливо, а *смазочные масла* — для смазки механизмов.

Вазелин используется в медицине. Он состоит из смеси жидких и твердых углеводородов.

Парафин применяется для получения высших карбоновых кислот для пропитки древесины в производстве спичек и карандашей, для изготовления свечей, гуталина и т. д. Он состоит из смеси твердых углеводородов.

Гудрон — нелетучая темная масса, после частичного окисления применяется для получения асфальта.

Мазут помимо переработки на смазочные масла и бензин используется в качестве котельного жидкого топлива.

При *вторичных методах переработки нефти* происходит изменение структуры углеводородов, входящих в ее состав. Среди этих методов большое значение имеет *крекинг* (расщепление) углеводородов нефти, проводимый с целью повышения выхода бензина.

Термический крекинг проводится при нагревании исходного сырья (мазута и др.) при температуре 450–550 °C и давлении 2–7 МПа. Этим способом получают главным образом автомобильный бензин. Выход его из нефти достигает 70 %. Термический крекинг открыт русским инженером В. Г. Шуховым в 1891 г.

Каталитический крекинг производится в присутствии катализаторов (обычно алюмосиликатов) при 450 °C и атмосферном давлении. Этим способом получается авиационный бензин с выходом до 80 %. Такому виду крекинга подвергается преимущественно керосиновая и газойлевая фракции нефти. При каталитическом крекинге наряду с реакциями расщепления протекают реакции изомеризации. В результате последних образуются предельные углеводороды с разветвленным углеводородным скелетом молекул, что улучшает качество бензина.

Важным каталитическим процессом является *ароматизация углеводородов*, т. е. превращение парафинов и циклопарафинов в ароматические углеводороды. При нагревании тяжелых фракций нефтепродуктов в присутствии катализатора (платины или молибдена) углеводороды, содержащие 6–8 атомов углерода в молекуле, превращаются в ароматические углеводороды. Эти процессы протекают при *риформинге* (облагораживании бензинов).

При крекинг-процессах образуется большое количество газов (газы крекинга), которые содержат главным образом предельные и непредельные углеводороды. Эти газы используются в качестве сырья для химической промышленности.

В последние годы (наряду с увеличением выработки топлива и масел) углеводороды нефти широко используются как источник химического сырья. Различными способами из них получают вещества, необходимые для производства пластмасс, синтетического текстильного волокна, синтетического каучука, спиртов, кислот, синтетических моющих средств, взрывчатых веществ, ядохимикатов, синтетических жиров и т. д.

13.9. ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Природные газы, нефть и каменный уголь — основные источники углеводородов. По запасам природного газа первое место в мире принадлежит странам СНГ, где известно более 200 месторождений.

В *природном газе* содержатся углеводороды с низкой молекулярной массой. Он имеет следующий примерный состав (по объему): 80–98 % метана, 2–3 % его ближайших гомологов — этана, пропана, бутана, — и небольшое количество примесей — сероводорода, азота, благородных газов, оксида углерода (IV) и паров воды. Так, например, газ Ставропольского месторождения содержит 97,7 % метана и 2,3 % прочих газов, газ Саратовского месторождения — 93,4 % метана, 3,6 % этана, пропана, бутана и 3 % негорючих газов.

К природным газам относятся и так называемые *попутные* газы, которые обычно растворены в нефти и выделяются при ее добыче. В попутных газах содержится меньше метана, но больше этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Кроме того, в них присутствуют в основном те же примеси, что и в других природных газах, не связанных с залежами нефти, а именно: сероводород, азот, благородные газы, пары воды, углекислый газ.

Раньше попутные газы не находили применения и при добыче нефти сжигались факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как в качестве топлива, так и, главным образом, в качестве ценного химического сырья. Из попутных газов, а также газов крекинга нефти путем перегонки при низких температурах получают индивидуальные углеводороды. Из пропана и бутана путем дегидрирования получают непредельные углеводороды — пропилен, бутилен и бутадиен, из которых затем синтезируют каучуки и пластмассы.

Природный газ широко используется как дешевое топливо с высокой теплотворной способностью (при сжигании 1 м³ выделяется до 54 400 кДж). Это один из лучших видов топли-

ва для бытовых и промышленных нужд. Кроме того, природный газ служит сырьем химической промышленности.

Разработано много способов переработки природных газов. Главная задача этой переработки — превращение предельных углеводородов в более активные — непредельные, которые затем переводят в синтетические полимеры (каучуки, пластмассы). Кроме того, окислением углеводородов получают органические кислоты, спирты и другие продукты.

В последние годы значительно возросло производство газов путем переработки *каменных углей, торфа и сланцев*. Уголь, так же как и природные газы и нефть, является источником энергии и ценным химическим сырьем.

Основной метод переработки *каменного угля* — коксование (сухая перегонка), в результате получают различные продукты: кокс, каменноугольная смола, аммиачная вода и коксовый газ. Примерный состав коксового газа: 60 % водорода, 25 % метана, 5 % оксида углерода (II), 4 % азота, 2 % оксида азота (IV), 2 % этилена и 2 % прочих газов.

Коксовый газ применяют для обогрева коксовых печей (при сгорании 1 м³ выделяется около 18 000 кДж), но в основном его подвергают химической переработке. Так, из него выделяют водород для синтеза аммиака, используемого затем для получения азотных удобрений.

Каменноугольная смола служит источником ароматических углеводородов. Ее подвергают ректификационной перегонке и получают бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также фенолы, азотсодержащие соединения и др. Пек — густая черная масса, оставшаяся после перегонки смолы, используется для приготовления электродов и кровельного толя.

ГЛАВА XIV КИСЛОРОДСОДЕРЖАЮЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

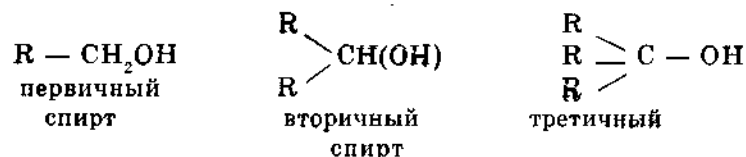
14.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ СПИРТЫ. НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ. СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ. МЕТАНОЛ И ЭТАНОЛ. ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ. ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ГЛИЦЕРИН И ИХ СВОЙСТВА

К числу кислородсодержащих органических соединений, состоящих из атомов углерода, водорода и кислорода, относятся спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, углеводы и др. Их химические свойства определяются наличием в молекулах различных функциональных групп.

Спирты — это органические соединения, в молекулах которых содержатся одна или несколько гидроксидных групп, соединенных с углеводородным радикалом. Их можно рассматривать как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксидные группы. Если в состав спирта или фенола входит одна гидроксидная группа, то их называют одноатомными, при наличии двух гидроксидных групп — двухатомными и т. д.

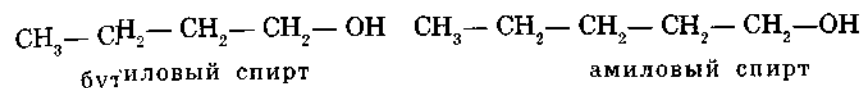
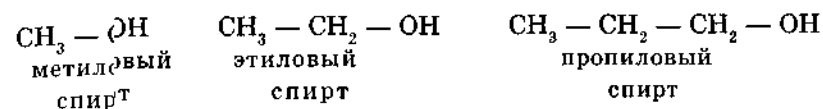
Общая формула спиртов $C_nH_{2n+1}OH$, или $R-OH$, где R углеводородный радикал.

Спирты делятся на *первичные*, в которых гидроксильная группа соединена с первичным углеводородным атомом, *вторичные* — OH -группа присоединена к вторичному атому углерода и *третичные* — OH -группа находится при третичном углеводе. Примеры таких спиртов:

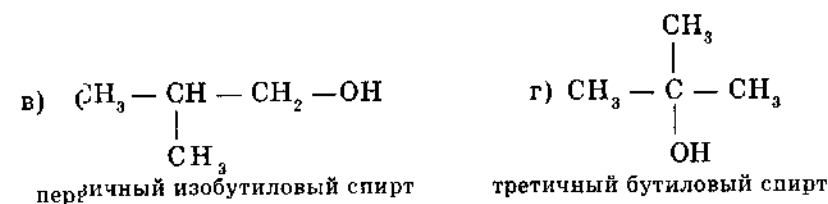
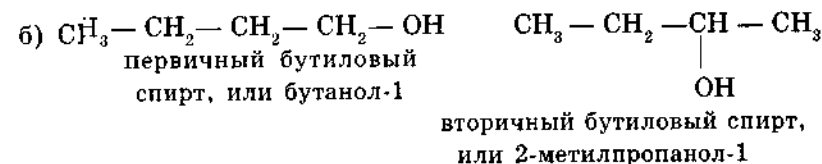
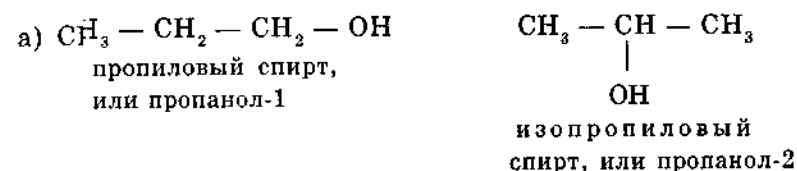


По количеству углеродных атомов в молекуле спирты делятся на *низкие* и *высшие*. Это деление условно: если количество углеродов в молекуле составляет от одного до семи, молекулярные спирты называются низкими, от восьми и выше — высшими и от четырех до семи — средними.

Номенклатура и изомерия спиртов. По рациональной номенклатуре названия спиртов производятся от названий радикалов и углеводородов.

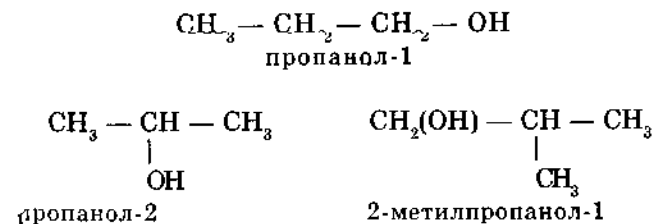


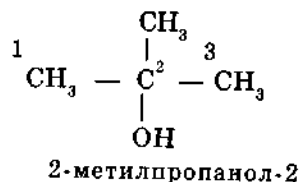
Начиная с третьего представителя гомологического ряда — пропанола — у спиртов появляются изомеры:



Здесь словами «первичный», «вторичный» и «третичный» определяется место гидроксидной группы.

По международной номенклатуре названия спиртов производят от названий соответствующих алканов с добавлением окончания *-ол*. После окончания указывают номер углеродного атома, при котором находится гидроксильная группа:



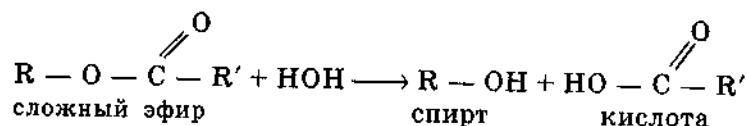


Одноатомные спирты встречаются в природе в составе растен- ний в соединениях с кислотами, то есть в виде сложных эфи- ров.

Метанол найден в эфирных маслах некоторых растений, а этанол — в составе растений и животных в свободном состоя- нии.

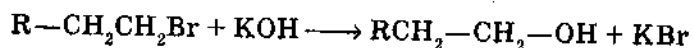
Этиловый спирт получают двумя способами: *био- химическим* (путем брожения) и *химическим* (синтезом).

Получение из сложных эфиров. В составе смол растений содержатся сложные эфиры, которые при гидролизе разлага- ются на спирт и кислоты:

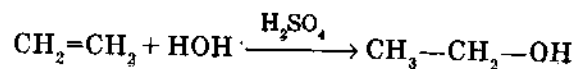


Обычно сложные эфиры гидролизуются в присутствии щелочей или кислот.

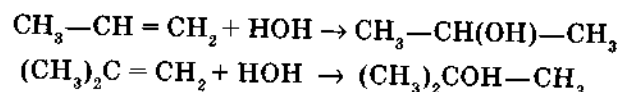
Получение из моногалогеновых производных. С помощью реакций гидролиза из моногалогенов получают спирт.



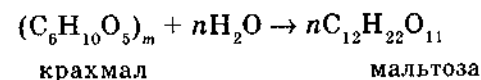
Получение из предельных углеводов. Наиболее со- вершенным способом получения этилового спирта являет- ся синтетический. Сырьем для этого способа служат этилен и пары воды. Реакция между указанными веществами обра- тимая и экзотермическая:



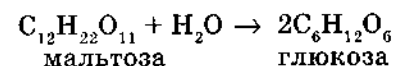
При гидратировании этиленовых углеводов образуются вторичные и третичные спирты. К олефинам вода присоеди- няется по правилу Марковникова. Например, из пропилена образуется *вторичный*, а из бутилена *третичный* спирт.



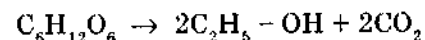
Получение спирта биохимическим методом. Процесс бро- жения давно известен людям: виноградный сок (он содержит глюкозу) подвергается брожению, и получается спирт, который отгоняют из смеси. Для производства спирта используют более дешевые источники сахаристых веществ — крахмал и клетчат- ку. Суть этого метода заключается в том, что крахмалсодержа- щие вещества, например, пшеница, кукуруза, рожь, картошка при температуре 140–150 °С обрабатываются водяным паром, затем с помощью фермента диастазы крахмал превращают в мальто- зу:



Превращение крахмала в мальтозу осуществляют при тем- пературе около 60 °С. При температуре 33 °С мальтоза, присо- единяя молекулу воды, превращается в двухмолекулярную глюкозу:



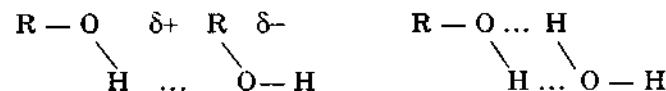
Глюкоза, в свою очередь, под действием ферментов (биоло- гических катализаторов, вырабатываемых дрожжами) образу- ет спирт и оксид углерода (IV).



Получение спирта из крахмала требует расхода пищевого сырья, поэтому широко развито производство спирта из дре- весины (клетчатки).

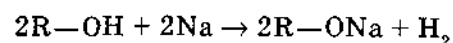
Физические свойства. Предельные одноатомные спирты от C_1 до C_{12} — бесцветные жидкости, от C_{13} до C_{20} — мазеобраз- ные вещества. С увеличением молекулярной массы спиртов их растворимость в воде снижается: метанол, этанол и пропа- нол смешиваются с водой в любых отношениях, бутанол и дру- гие жидкие при обычных условиях спирты растворимы в воде мало, а высшие спирты практически не растворяются в воде.

Спирты имеют достаточно высокие температуры кипения. Это связано с ассоциацией их молекул, которая происходит так же, как и ассоциация молекул воды, за счет образования водородных связей между молекулами ROH (R — углеводо- родный радикал).

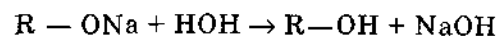


Химические свойства. Химические свойства спиртов обусловлены главным образом наличием гидроксидной группы в молекуле. Диссоциация спиртов на ионы происходит в незначительной степени, поэтому спирты дают нейтральную реакцию — в их присутствии не изменяется окраска лакмуса или фенолфталеина. Водород, связанный с углеродом через кислород, отличается от остальных атомов водорода в молекуле спирта. У него связь с атомом кислорода менее прочная по сравнению со связью между углеродными и водородными атомами. Поэтому водород гидроксильной группы может легко замещаться металлом.

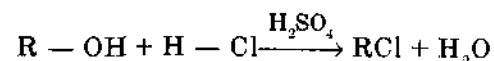
Действительно, спирты энергично взаимодействуют с металлическим натрием или калием с выделением водорода и образованием так называемых алкоголятов:



Алколяты — вещества непрочные и водой разлагаются на спирт и щелочь:



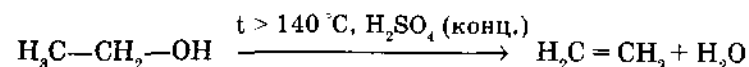
В присутствии концентрированной серной кислоты взаимодействуют галогеноводородами, при этом происходит замещение группы OH на галоген, например:



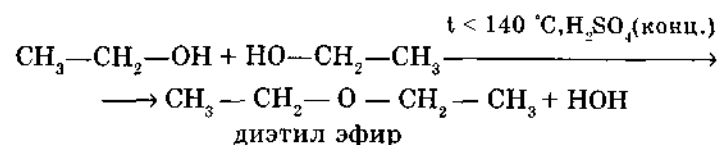
Активность спиртов в вышеуказанной реакции можно изобразить следующей схемой:

первичный < вторичный < третичный

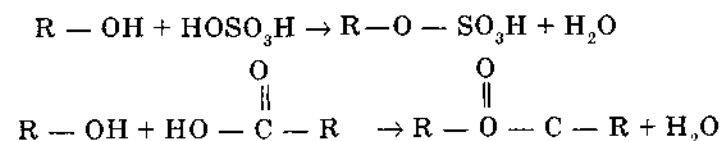
Важное свойство спиртов — их способность к дегидратации (потере воды). Дегидратация происходит при нагревании спирта (140 °C) с водоотнимающими веществами, например, с концентрированной серной кислотой:



При более низкой температуре и недостаточном количестве спирта образуются простые эфиры.

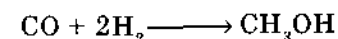


При взаимодействии с минеральными или органическими кислотами спирты образуют сложные эфиры, например:



Метанол CH_3OH (метиловый спирт) — простейший одноатомный спирт, бесцветная жидкость с характерным запахом спиртов. Сильный яд (прием внутрь вызывает слепоту, при больших дозах — смерть). Ранее метанол получали при сухой перегонке дерева (отсюда его название «древесный спирт»).

Современный метод получения — каталитический синтез из оксида углерода (II) и водорода (температура 250 °C, давление 7кПа, катализатор — смесь оксидов цинка и меди (II)):



Метанол — важный продукт химической промышленности.

Метанол легко окисляется кислородом воздуха в присутствии катализаторов:



Метанол используют в промышленном органическом синтезе как метилирующий агент (для введения группы в различные соединения). Он применяется как растворитель и для различных органических синтезов — получения формальдегида, некоторых красителей, фотореактивов, фармацевтических препаратов.

Этанол C_2H_5OH (этиловый спирт) — бесцветная жидкость с характерным запахом. Кипит при 78,3 °C, замерзает при -114 °C. Горит слабо светящимся пламенем.

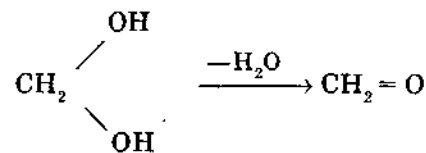
Этиловый спирт получают брожением сахаристых веществ в присутствии дрожжей. Этиловый спирт смешивается с водой в любых отношениях.

Этиловый спирт получают тремя способами: биохимическим (путем брожения), гидратированием этилена в присутствии серной кислоты и путем непосредственного гидратирования этилена.

Этиловый спирт — очень важный для нужд народного хозяйства продукт. В больших количествах он расходуется для получения синтетического каучука и в производстве пластмасс. Этанол используется как растворитель при изготовлении одеколонов, духов, лекарств, лаков, а также для консервирования анатомических препаратов. Он применяется для получения многих органических веществ: диэтилового эфира, красителей, уксусной кислоты, бездымного пороха и др. Этиловый спирт в смеси с бензином может использоваться в качестве горючего для двигателей внутреннего сгорания. Очень часто его декатируют, т. е. к спирту прибавляют другие вещества и красители, чтобы сделать его непригодным для употребления внутрь.

Абсолютный спирт очень гигроскопичен, поэтому его хранят в герметически закрываемых склянках. При применении внутрь этиловый спирт вызывает постепенное отравление организма. Его относят к наркотикам: при длительном воздействии на организм он вызывает нарушения нервной системы, заболевания сердечно-сосудистой системы, пищеварительного тракта.

Двухатомные спирты. Во всех многоатомных спиртах гидроксидные группы находятся при разных атомах углерода. Получить спирт, в котором хотя бы две гидроксидные группы находились при одном атоме углерода, обычно не удается: такое соединение оказывается неустойчивым и легко разлагается, образуя воду и муравьиный альдегид:

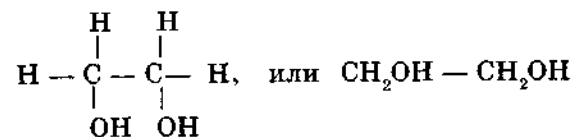


Вышеуказанные свойства двухатомных спиртов относятся ко всем органическим соединениям, то есть к одному углеродному атому может присоединяться только одна гидроксидная группа. Существуют некоторые соединения, в молекулах которых атом углерода связан с двумя OH-группами, например $\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})_2$. Но и эти соединения неустойчивы и быстро разлагаются.

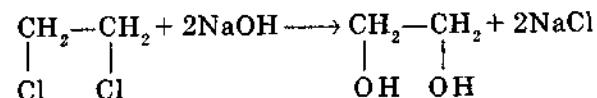
Этиленгликоль — представитель предельных двухатомных спиртов — гликолей. Общая формула ряда гликолей $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Свое название гликоли получили вследствие сладкого вкуса многих представителей ряда (греч. «гликос» — слад-

кий). Этиленгликоль — сиропообразная жидкость сладкого вкуса, без запаха, ядовит. Хорошо смешивается с водой и спиртом, гигроскопичен. Имеет высокую температуру кипения (соответственно 197 °C).

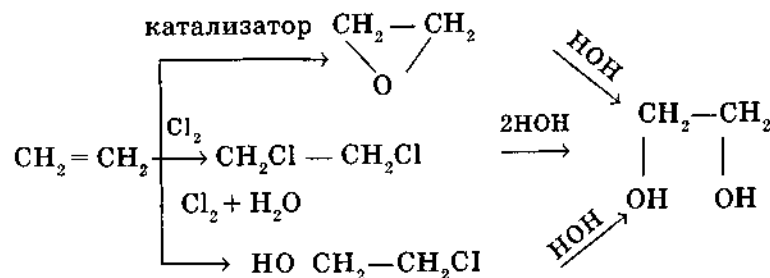
Его структурная формула:



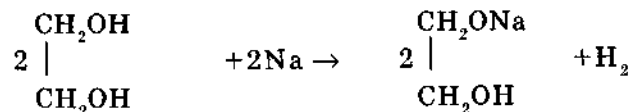
Этиленгликоль образуется при пропускании этилена через раствор перманганата калия, при этом происходит окисление и гидратация этилена. Этиленгликоль может быть получен гидролизом галогенопроизводных углеводородов водным раствором щелочей:

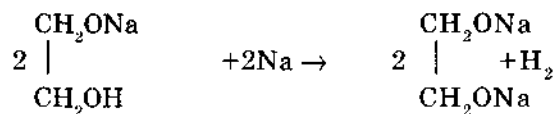


В промышленности этиленгликоль из этилена получают тремя способами:

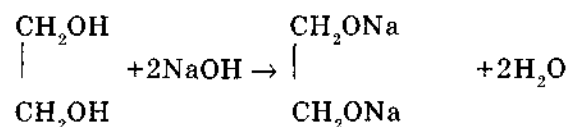


Химические свойства этиленгликоля. Химические свойства многоатомных спиртов во многом сходны со свойствами одноатомных спиртов. При этом в реакции может участвовать как одна, так и две гидроксидные группы. Например, щелочные металлы вытесняют водород из гидроксидных групп с образованием гликолятов или глицератов:

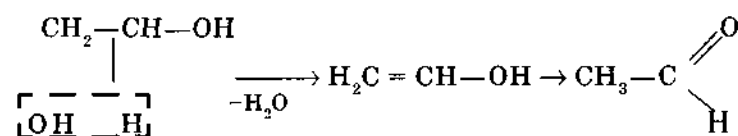




Заслуживает внимания процесс дегидратации этилена:

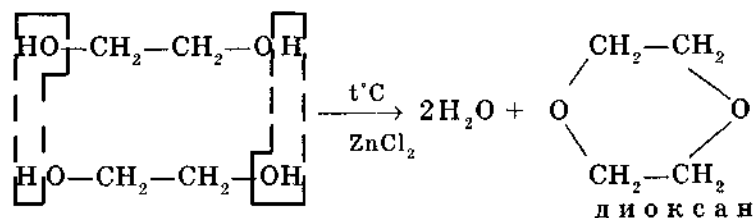


В зависимости от условий выделений воды процесс может быть двух видов: внутренняя дегидратация и межмолекулярная дегидратация. Если реакция сопровождается выделением воды только из одной молекулы, происходит *внутренняя* молекулярная дегидратация. Если вода выделяется в результате присоединения двух и более молекул, происходит *межмолекулярная* дегидратация. В первом случае образуется уксусный альдегид:



В этом случае как промежуточное соединение образуется неопределенный винильный спирт. Однако в молекулах атом углерода, имеющий одновременно двойную связь и гидроксидную группу, бывает неустойчивым, вследствие чего винильный спирт, перегруппируясь, превращается в альдегид.

Межмолекулярная дегидратация этиленгликоля:



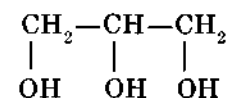
Впервые диоксан был синтезирован в 1906 году А. Е. Фаворским. Диоксан — бесцветная прозрачная жидкость с температурой кипения 101°C. Широко используется в качестве растворителя.

Этиленгликоль используют в различных отраслях народного хозяйства. Водные и спиртовые растворы этиленгликоля применяются как не замерзающие при низких температурах растворы, заменяющие воду в радиаторах автомобильных и авиационных моторов в зимних условиях, — антифризы.

Этиленгликоль используют для получения синтетического волокна — лавсана, ценного растворителя — диоксана.

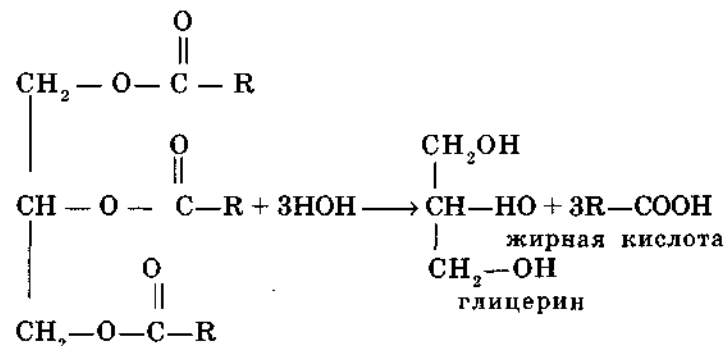
Глицерин. Трехатомные спирты называют *триолами*, или *глицеринами*.

Простейший представитель трехатомных спиртов — пропантриол, или глицерин:

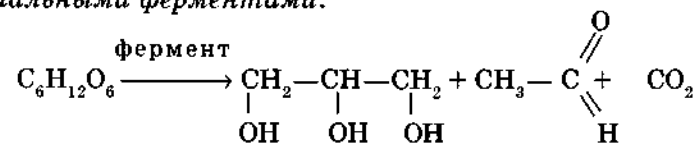


Впервые глицерин синтезировал химик-фармацевт Шейли из жиров нагреванием с оксидом свинца.

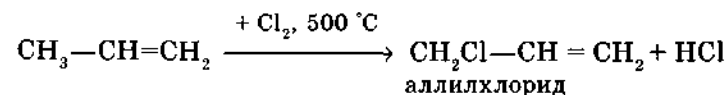
Получение. Глицерин получают путем гидролиза:



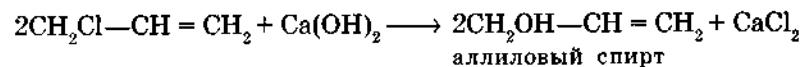
Глицерин можно получить при брожении моносахаридов специальными ферментами:



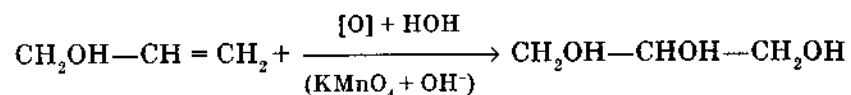
3. Глицерин получают из газов крекинга нефти (пропилена). Пропилен предварительно переводится в аллилхлорид:



Затем под воздействием гашеной извести переводится в аллиловый спирт

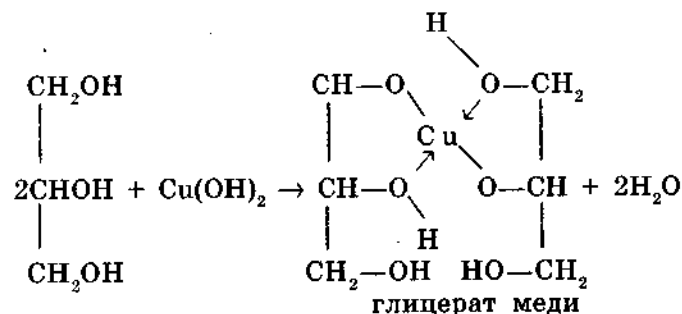


Наконец, полученный аллиловый спирт в мягких условиях окисляется, и получают глицерин:



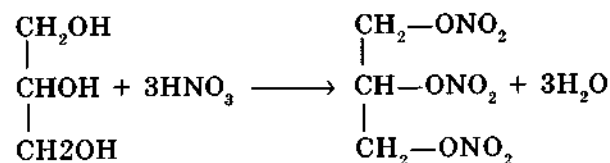
Физические свойства. Глицерин — бесцветная вязкая жидкость, сладкая на вкус, тяжелее воды, хорошо растворяется в воде и имеет высокую температуру кипения — 290 °С. Совершенно чистый безводный глицерин — твердое вещество, плавящееся при 17 °С, обладает большой гигроскопичностью, вызывает ожог (поэтому пользуются всегда концентрированным водным раствором глицерина). Глицерин не ядовит.

Химические свойства. По химическим свойствам глицерин очень близок к этиленгликолю. Так, с гидроксидом меди (II) глицерин образует ярко-синий глицерат меди:



Эта качественная реакция на многоатомные спирты — этиленгликоль, глицерин и их гомологи.

Большое значение имеет реакция взаимодействия глицерина с азотной кислотой с образованием нитроглицерина:

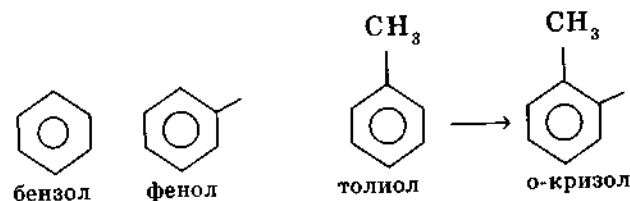


С карбоновыми кислотами глицерин образует сложные эфиры — жиры и масла.

Глицерин применяется для производства нитроглицерина (взрывчатое вещество), приготовления антифризов, в косметике (смягчает кожу), в кожевенной промышленности. Однопроцентный спиртовой раствор нитроглицерина используется как лекарство при сердечных заболеваниях (расширяет кровеносные сосуды).

14.2. ФЕНОЛЫ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Фенолы — это органические соединения, в молекулах которых гидроксидные группы связаны с бензольным ядром.

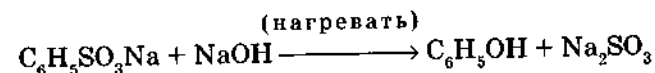


Фенолы с одной гидроксидной группой называются одноатомными, с двумя — двухатомными, с тремя — трехатомными.

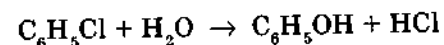
Одноатомные фенолы. Простейшим представителем фенолов является гидрооксбензол, или фенол, имеющий одну гидроксигруппу в бензольном кольце. Первый представитель гомологического ряда называется фенолом, или карбоновой кислотой. Фенол получают из каменноугольной смолы при сухой перегонке угля.

Методы получения. Существует много методов получения фенола.

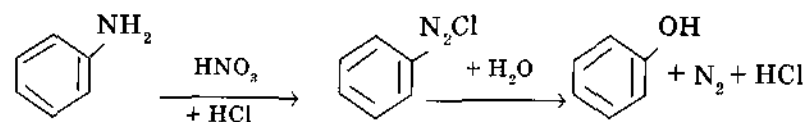
Фенол получают *сульфонатным методом*, сплавля соли бензолсульфокислоты с щелочью и разлагая фенолят натрия диоксидом серы в водном растворе:



Фенол можно получить гидролизом галогенопроизводных бензола с участием катализатора при высокой температуре:



Фенол можно получить путем воздействия азотной кислоты на первичный ароматический амин:

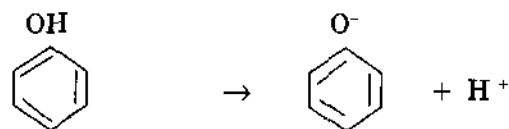


Гомологи фенола также получают вышеприведенными методами.

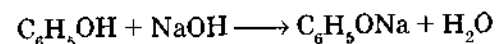
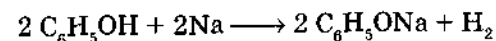
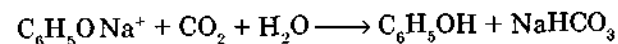
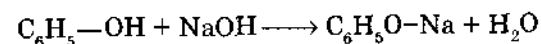
Физические свойства. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с резким характерным запахом. При хранении он постепенно окисляется кислородом воздуха, приобретая розовую окраску. Обладает сильными антисептическими свойствами, т. е. способностью убивать многие микроорганизмы; весьма ядовит. При действии на кожу обжигает ее, образуя волдыри и язвы.

Химические свойства. По химическим свойствам фенолы отличаются от спиртов. Это отличие вызвано взаимным влиянием в молекуле фенола гидроксидной группы и бензольного ядра, называемого фенолом. Сущность этого влияния сводится к тому, что π -электроны бензольного ядра частично вовлекают в свою сферу неподеленные электронные пары атома кислорода гидроксидной группы, в результате чего уменьшается электронная плотность атома кислорода. Это, в свою очередь, вызывает дополнительное смещение электронной плотности связи $\text{O}—\text{H}$ от водорода к кислороду, водород приобретает кислотные свойства, становится подвижным и реакционноспособным.

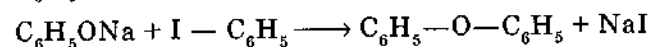
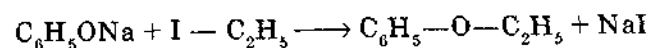
Таким образом, под действием фенола связь атома водорода с кислородом в гидроксидной группе ослабевает, что приводит к частичному отщеплению ионов водорода. Фенол проявляет свойства кислоты.



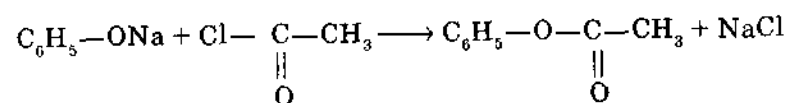
Константа диссоциации уксусной кислоты — $1,8 \cdot 10^{-5}$, карбоновой кислоты — $4,9 \cdot 10^{-7}$, фенола — $1,3 \cdot 10^{-10}$, воды — $1,8 \cdot 10^{-14}$. Поэтому он легко взаимодействует не только с металлами натрием и калием, но и едкими щелочами, образуя феноляты, устойчивые в водных растворах:



Взаимодействие с галогенопроизводными алканов приводит к образованию простых эфиров, например:



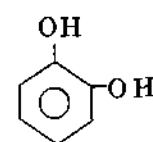
При взаимодействии с кислотными хлорангидридами или ангидридами образуются сложные эфиры:



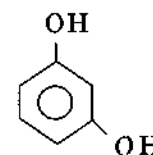
Наиболее важным промышленным методом получения фенола является кумольный метод.

Фенол в больших количествах используется для производства фенолформальдегидных пластмасс, красителей, лекарственных веществ.

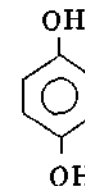
Двухатомные фенолы. Простейшими двухатомными фенолами являются:



пирокатехин



резорцин

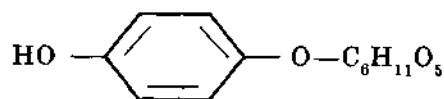


гидрохинон

Пирокатехин — двухатомный фенол с температурой размягчения 10°C и температурой кипения 245°C . Встречается в составе многих растений.

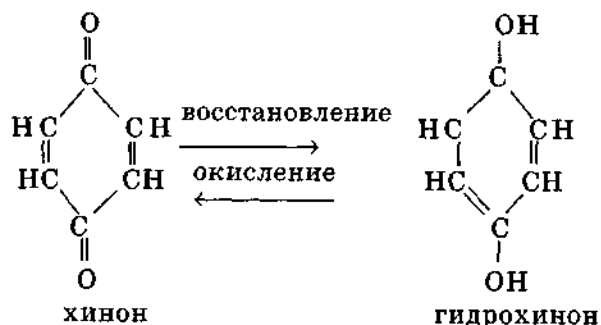
Резорцин не найден в природе. Его получают плавлением диметилсульфокислот в присутствии щелочей. Применяют для синтеза различных дорогостоящих красок, а также как дезинфицирующее средство в медицине.

Гидрохинон в природе встречается в составе многих растений в виде гликозида арбутина. Температура плавления гидрохинона 170 °С. При гидролизе гликозида арбутина образуется гидрохинин.



гликозид арбутина

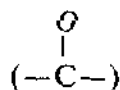
В технике гидрохинон получают либо восстановлением, либо присоединением едкого натрия к *n*-хлорфенолу или к *n*-дихлорбензолу при 200 °С, например:



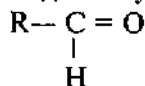
Гидрохинон — сильный восстановитель, легко окисляется до хирина. Гидрохинон вследствие его способности восстанавливать ионы серебра Ag^+ используется в фотографии для проявления фотоматериалов.

14.3. АЛЬДЕГИДЫ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА. ФОРМАЛЬДЕГИДЫ. СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ. АЦЕТАЛЬДЕГИД

Альдегидами называются органические соединения, в молекулах которых содержится функциональная группа:



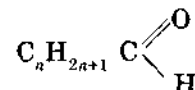
В молекуле альдегида карбонильная группа связана с одним атомом водорода и одним углеродным радикалом, например:



Группа атомов $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ называется *альдегидной группой*.

Исключение составляет муравьиный альдегид, в молекуле которого группа $>\text{C}=\text{O}$ связана с двумя атомами водорода.

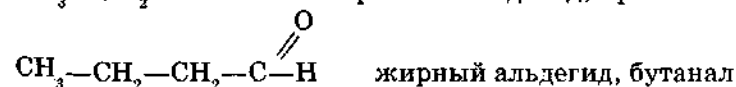
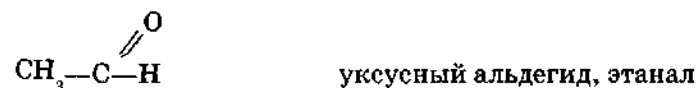
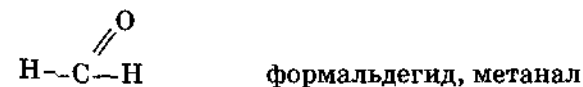
В зависимости от углеродных радикалов альдегиды могут быть предельными и непредельными, открытой цепью, алициклические, ароматические и гетероциклические. Кроме того, альдегиды могут содержать одну или несколько карбонильных групп. Общую формулу алифатических предельных альдегидов можно изобразить следующим образом:

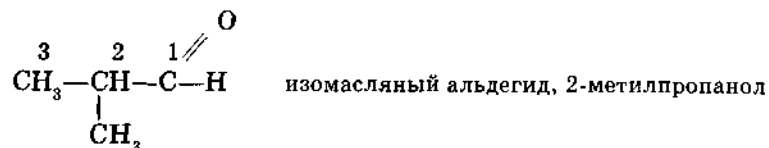


Номенклатура. Для альдегидов широко используются тривиальные названия, которые аналогичны названиям соответствующих органических кислот. Например, первый член гомологического ряда предельных альдегидов $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ — *муравьиный альдегид*, или *формальдегид*.

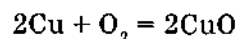
Следующий член — уксусный альдегид, ацетальдегид. Начиная с четвертого члена ряда предельных альдегидов, существуют изомеры, различающиеся разветвленностью углеродной цепи. В этом случае радикал, содержащий цепь, определяется и называется этаналом, далее углеродный атом, соединенный радикалом, обозначается цифрой.

Название альдегидов по рациональной номенклатуре производят из названия соответствующего углеводорода с добавлением суффикса *-ал*. Перед корнем названия записывают боковые заместители с указанием их положения и числа. Нумерация атомов углерода начинается с углеродного атома карбонильной группы. Например:

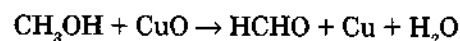




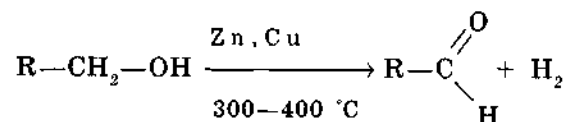
Получение. Альдегиды получают при окислении или каталитическом дегидрировании (отщеплении водорода) первичных спиртов. Окисление происходит в присутствии металлической меди или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , CrO_3 , MnO_2 и других окислителей. В промышленности получение формальдегида основывается на вышеуказанном методе. При высоких температурах медь, окисляясь кислородом воздуха, образует оксид меди (II)



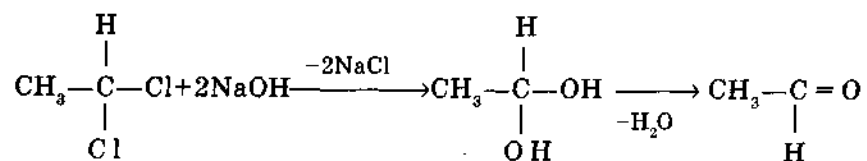
Оксид меди (II), окисляя метанол, образует формальдегид:



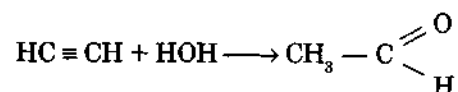
Альдегиды получают каталитическим дегидратированием спиртов:



Альдегиды также можно получить гидролизом дигалогенпроизводных алканов, например:



Уксусный альдегид можно получить путем гидратирования ацетилена (реакция Кучерова), например:



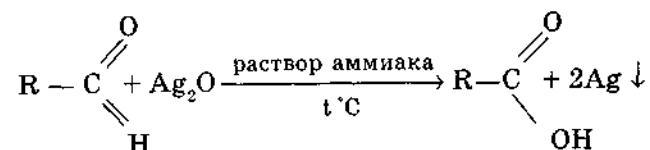
Физические свойства. Первый член гомологического ряда предельных альдегидов — муравьиный альдегид — бесцветный, с удушливым запахом газ. Несколько последующих альдегидов — жидкости. Высшие альдегиды — твердые вещества. С увеличением молекулярной массы температура кипения аль-

дегидов повышается. Например, масляный альдегид кипит при температуре 75°C , изомасляный альдегид — при 64°C .

Химические свойства. В карбонильной группе связь между атомами кислорода и углерода сильнополярная: электронная плотность смещена в сторону атома кислорода $>\text{C}^{\delta+} = \text{O}^{\delta-}$.

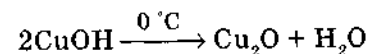
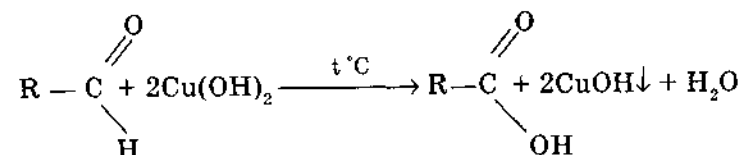
Таким образом, карбонильная группа обуславливает высокую реакционную способность альдегидов.

Окисление. При окислении альдегидов, которое протекает очень легко, образуются органические кислоты или их соли. Например, при окислении уксусного альдегида аммиачным раствором серебра при нагревании реакция идет по следующей схеме:

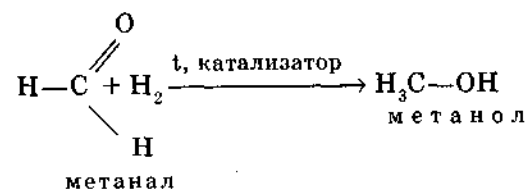


Эта реакция называется «реакцией серебряного зеркала». Выделяющееся металлическое серебро покрывает стенки сосуда тонким блестящим слоем.

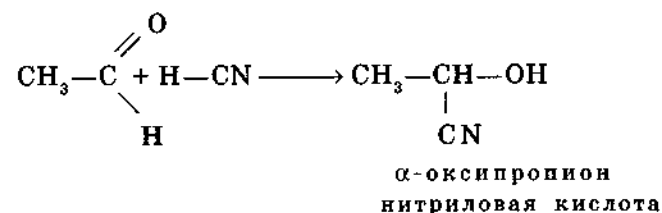
Альдегиды окисляются также гидроксидом меди (II), который восстанавливается до красно-коричневого оксида меди (I); его степень окисления изменяется от +2 до +1.



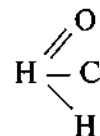
Реакции присоединения. В присутствии никелевых или платиновых катализаторов альдегиды присоединяют водород и восстанавливаются до первичных спиртов, например:



Альдегиды легко присоединяют углеводород, образуя оксинитрилы:



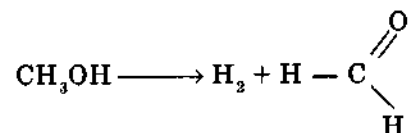
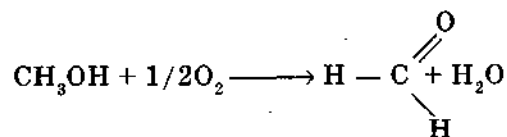
Формальдегид. Первым членом гомологического ряда предельных альдегидов является формальдегид.



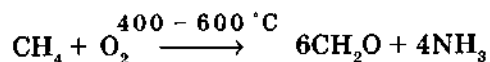
Его называют также метанал и муравьиный альдегид.

Формальдегид представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом. Хорошо растворяется в воде, образуя гидрат. Водный раствор с массовой долей формальдегида 30—40% называется формалином. Формалин является хорошим дезинфицирующим и консервирующим средством.

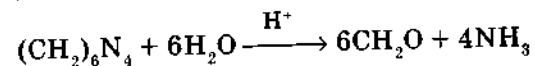
Получение. В промышленности формальдегид получают из метанола, пропуская пары спирта вместе с воздухом над нагретым до 300 °С медным катализатором:



Важным промышленным способом является также окисление метана воздухом при 400—600 °С в присутствии небольшого количества оксидов азота в качестве катализатора:

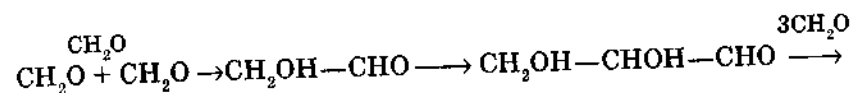


Химические свойства. По химическим свойствам формальдегид — весьма реакционноспособное вещество. Для него характерны реакции окисления и присоединения (в том числе и поликонденсации).



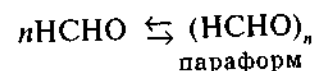
Формальдегид взаимодействует с аммиаком, образуя циклическое соединение гексаметиленetetралин или уротропин. Сильно взрывчатое вещество. Уротропин используется в производстве фенолформальдегидовых пластмасс, в медицине — в качестве лекарства. Уротропин горит, поэтому его прессуют и готовят горячий (сухой) спирт.

Формальдегид в щелочной среде подвергается алдольной конденсации:



В результате образуется деккоза $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHO}$.

Формалин обладает свойством свертывать белки, поэтому он применяется для дезинфекции помещений. При испарении воды из формалина, а также длительном хранении при низкой температуре он полимеризуется, образуя белый осадок, называемый параформ:

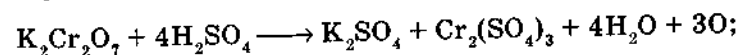


Формальдегид применяется для сохранения анатомических препаратов, для обработки кож (они становятся твердыми и негниющими).

Ацетальдегид, или уксусный альдегид, или этаналь, — бесцветная жидкость с резким запахом, хорошо растворим в воде. Температура кипения 21 °С.

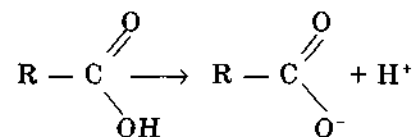
По химическим свойствам ацетальдегид аналогичен формальдегиду: для него характерны реакции окисления и присоединения.

В лабораторных условиях ацетальдегид получают окислением этилового спирта в кислой среде в присутствии катализаторов бихромата калия:





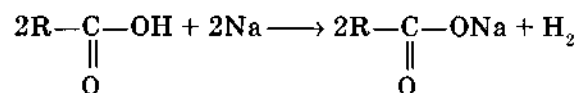
Химические свойства. Химические свойства карбоновых кислот обусловлены прежде всего протонизированным атомом водорода: растворимые кислоты изменяют окраску индикатора, имеют кислый вкус, проводят электрический ток, т. е. диссоциируют с образованием протона.



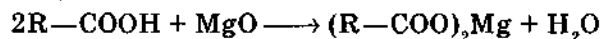
Из карбоновых кислот сильной является муравьиная кислота — слабый электролит. С увеличением углеродного радикала снижается сила кислоты.

Для предельных одноосновных кислот наиболее характерны реакции, обусловленные кислотными свойствами, а также реакции замещения гидроксильной группы.

Взаимодействие с металлами:



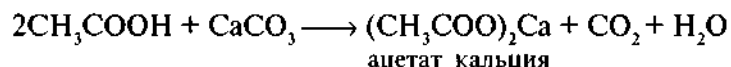
Взаимодействие с основными оксидами:



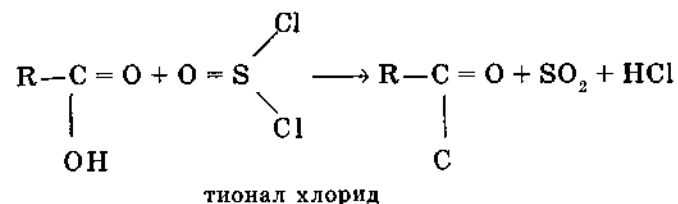
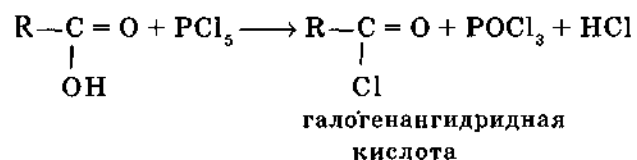
Взаимодействие с основаниями:



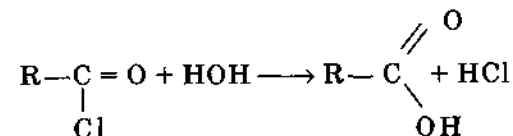
Взаимодействие с солями слабых кислот:



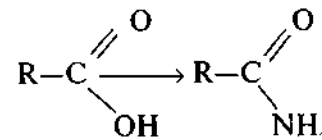
Взаимодействие с галогенидами фосфора и серы. Галогениды фосфора и серы взаимодействуют с карбоновыми кислотами, образуя хлорангидриды кислот, например:



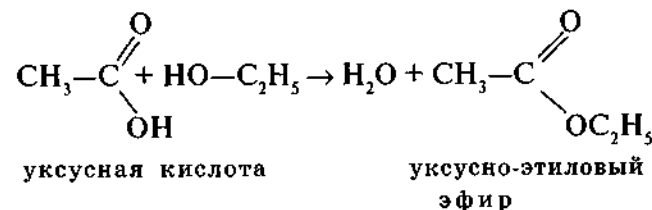
Галогенигидриды — неустойчивые вещества, поэтому под воздействием воды разлагаются на хлорид водорода и соответствующие кислоты.



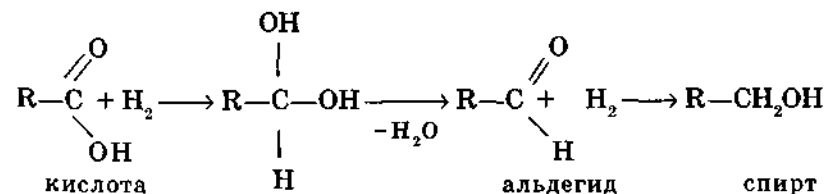
В результате замещения гидроксогруппы на аминогруппу NH_2 образуются амиды кислот:



Если к уксусной кислоте прилить этиловый спирт и немного серной кислоты, то при нагревании ощущается приятный эфирный запах уксусно-этилового эфира:



Восстановление и каталитическое гидрирование. Восстанавливая карбоновые кислоты, можно получить альдегиды и первичные спирты, например:

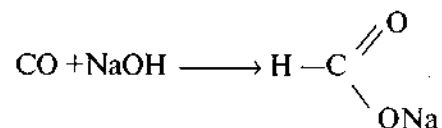


Восстановление кислот происходит с большим трудом.

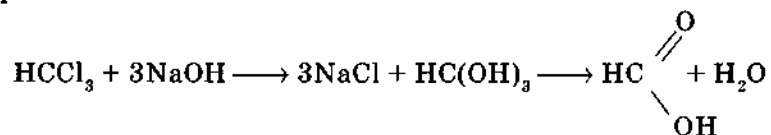
$$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{кат.}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})-\text{COOH} + \text{HBr}$$

пропионовая кислота
α-бромпропионовая кислота

Получение. Раньше муравьиную кислоту получали, вымачивая в воде с последующей перегонкой раствора. В настоящее время ее получают из оксида углерода (II) и гидроксида натрия:


$$\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{NaHSO}_4$$

1. Воздействием на хлороформ едким натрием, например:


$$\text{HCN} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3$$

240

$$\text{HO}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}} \text{H}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{H} \end{array} + 2\text{Ag}$$

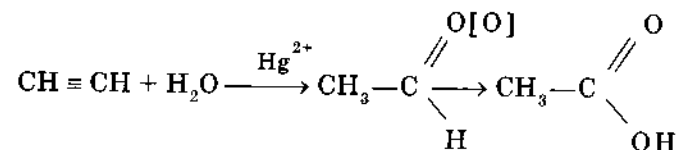
карбоновая кислота

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C} \\ | \\ \text{O}-\text{H} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}\uparrow$$
$$2\text{HCOONa} \longrightarrow \text{H}_2 + (\text{COONa})_2$$

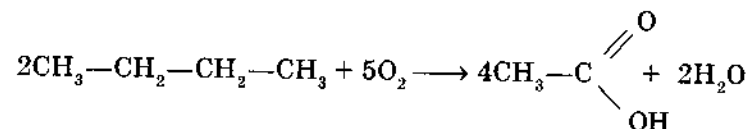
Уксусная кислота при обычной температуре — бесцветная жидкость с резким характерным запахом. При температуре ниже $+16,6^{\circ}\text{C}$ она затвердевает в виде кристаллов, похожих на лед, вследствие чего получила название ледяной уксусной кислоты. Уксусная кислота растворяется в воде в любых количествах. 3 — 9% -ный водный раствор ее известен под названием уксуса, который применяется как приправа к пище. 70 — 80 % -ная уксусная кислота называется уксусной эссенцией.

16— Химия

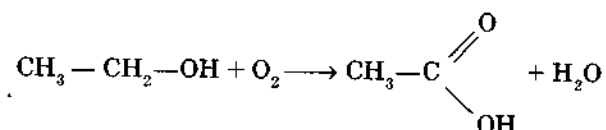
по реакции М.Г. Кучерова (ацетилен получается из очень доступного сырья — метана):



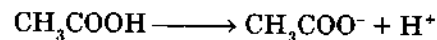
Большое значение приобретает новый способ получения уксусной кислоты, основанный на окислении бутана:



В то время как процесс получения уксусной кислоты из метана является многостадийным (метан — ацетилен — уксусный альдегид — уксусная кислота), ее получение окислением бутана сокращает число стадий, что дает большой экономический эффект.



Химические свойства. По химическим свойствам уксусная кислота подобна минеральным кислотам. В водных растворах она диссоциирует на ионы:



Кислотный остаток CH_3COO называется **ацетат-ионом**. Поскольку уксусная кислота относится к слабым электролитам, то ионов водорода и ацетат-ионов образуется мало.

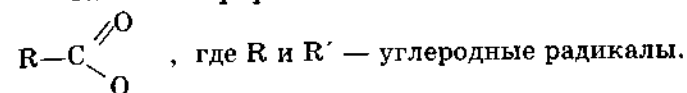
Как и минеральные кислоты, уксусная кислота взаимодействует с основаниями, основными оксидами и солями, что используется для получения ее солей — ацетатов.

Применение уксусной кислоты весьма разнообразно. В химической промышленности она используется для получения пластических масс, различных красителей, лекарственных веществ, искусственного волокна (ацетатного шелка), невоспламеняющейся киноплёнки и т. д. В качестве протравы

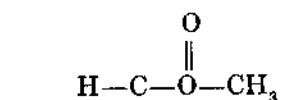
для крашения тканей применяются соли уксусной кислоты — алюминийевые, хромовые и железные. Соли уксусной кислоты используются также для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Уксусная кислота применяется как приправа к пище, а также для консервирования овощей.

14.5. СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ. РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ И ОМЫЛЕНИЯ

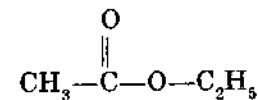
Сложные эфиры — это вещества, имеющие общую формулу



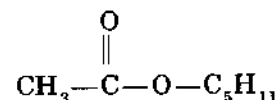
Номенклатура. Чаще всего названия сложных эфиров производят от названий кислот и спиртов, остатки которых входят в их состав, с добавлением слова «эфир»; их также образуют по типу названий солей. Например:



муравьинометиловый
эфир (метилформиат)



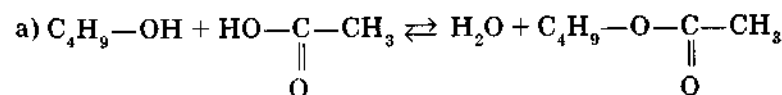
уксусноэтиловый
эфир (этилацетат)



уксусноамиловый
эфир (амилацетат)

Сложные эфиры широко распространены в природе: они являются основными частями природных эфирных масел — ароматный запах цветов, ягод и плодов обусловлен присутствием в них сложных эфиров.

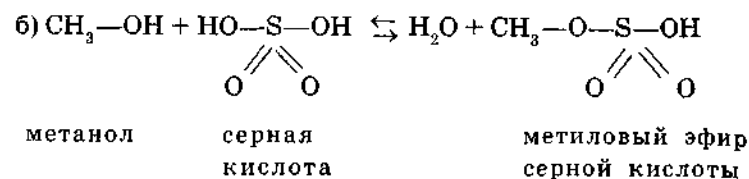
При взаимодействии органических и неорганических кислот со спиртами образуются сложные эфиры, например:



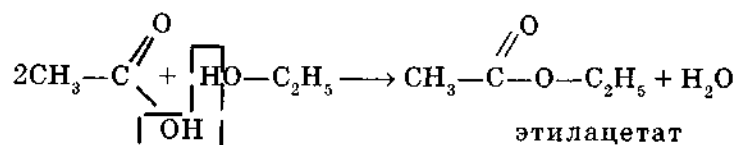
бутиловый
спирт

уксусная
кислота

бутиловый эфир
уксусной кислоты



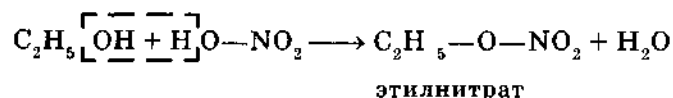
Получение. При взаимодействии карбоновых кислот со спиртами образуются сложные эфиры. Например, из уксусной кислоты и этилового спирта в присутствии катализатора (концентрированной серной или соляной кислоты) получают сложный эфир этилацетат:



Реакция образования эфира носит название *реакции этерификации* (от лат. aether — эфир). В процессе реакции этерификации выделяется вода. За счет чего она образуется? Можно было бы предположить, что от молекулы спирта отщепляется гидроксильная группа. Процесс этерификации — обратимый. При наступлении химического равновесия в реагирующей смеси будут находиться как исходные, так и конечные вещества. Для смещения реакции в сторону образования эфира необходимо вывести из равновесной системы одно вещество, например, отгонять эфир по мере образования. Этим самым исключается реакция эфира с водой.

Можно поступить по-иному: «связать» образующуюся воду водоотнимающим веществом. В том случае, когда необходимо подвергнуть эфир гидролизу, реакцию проводят в присутствии щелочи (щелочь ускоряет гидролиз сильнее, чем кислота), что позволит «связать» образующуюся кислоту превращением ее в соль, а соль, как известно, не реагирует со спиртом.

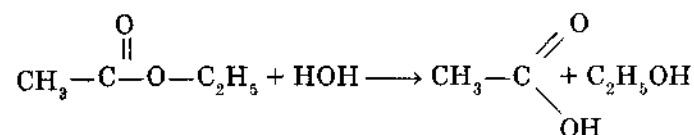
Реакции этерификации характерны не только для карбоновых, но и для минеральных кислот. Например, из азотной кислоты и спирта образуется этилнитрат:



Физические свойства. Многие сложные эфиры карбоновых кислот — жидкости, малорастворимые в воде, но хорошо растворимые в спирте. Особое строение молекул сложных эфиров (у них нет, например, гидроксильных групп) приводит к отсутствию водородных связей, а значит, к отсутствию ассоциированных молекул, характерных для спиртов и кислот. Поэтому сложные эфиры кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты.

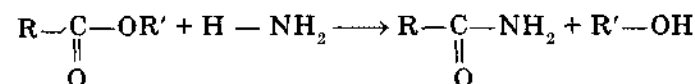
Многие сложные эфиры обладают приятным фруктовым запахом. Так, муравьиноамиловый эфир обладает запахом вишни, муравьиноэтиловый — рома, уксусноамиловый — бананов, масляноэтиловый — абрикосов, маслянобутиловый — ананасов, изовалерианоэтиловый — запахом яблок.

Химические свойства. Важнейшим химическим свойством сложных эфиров является взаимодействие их с водой. Если какой-либо эфир, например, этиловый эфир уксусной кислоты, нагревать с водой в присутствии неорганической кислоты, то образуется уксусная кислота и этиловый спирт:



Такая реакция называется *гидролизом*. Она противоположна реакции образования сложного эфира. Поэтому если нагревать смесь спирта и карбоновой кислоты, то происходит не только реакция этерификации, но и реакция гидролиза образующегося эфира. Это значит, что реакция этерификации обратима. Скорость обратного процесса при этерификации возрастает по мере того, как увеличивается количество эфира и воды в смеси. Наконец, скорости реакций этерификации и гидролиза становятся равными. Наступает химическое равновесие, и количество эфира в смеси практически более не увеличивается.

Сложные эфиры при взаимодействии с аммиаком образуют амиды кислот. Этот процесс называется *аммонолизацией сложных эфиров*:

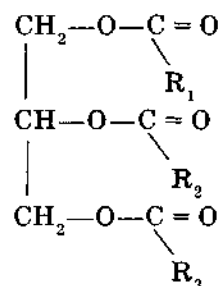


Применение. Многие сложные эфиры находят применение как хорошие растворители органических веществ. Их широко применяют для приготовления фруктовых эссенций. Не-

которые сложные эфиры используются в медицине: изоамилнитрат ослабляет приступы при стенокардии, этилнитрат расширяет периферические кровеносные сосуды.

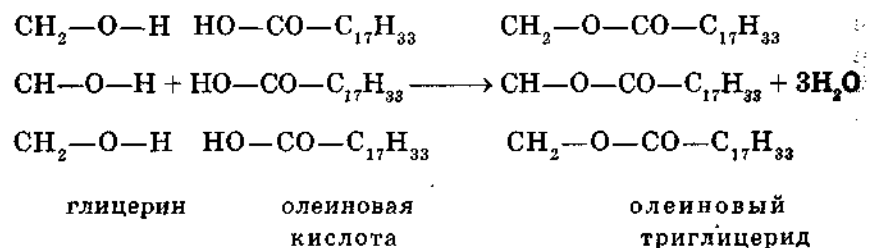
14.6. ЖИРЫ. МЫЛА И ДРУГИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

Жиры являются сложными эфирами, образованными одноосновными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты), олеиновой (ненасыщенная кислота) и трехатомным спиртом — глицерином. Общее название таких соединений — *триглицериды*.

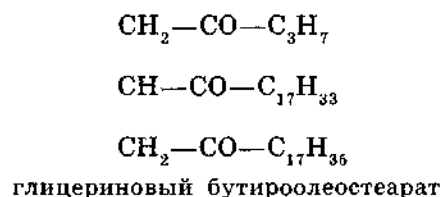


Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных триглицеридов.

Образование одного из триглицеридов, например, триглицерида стеариновой кислоты, можно изобразить уравнением.

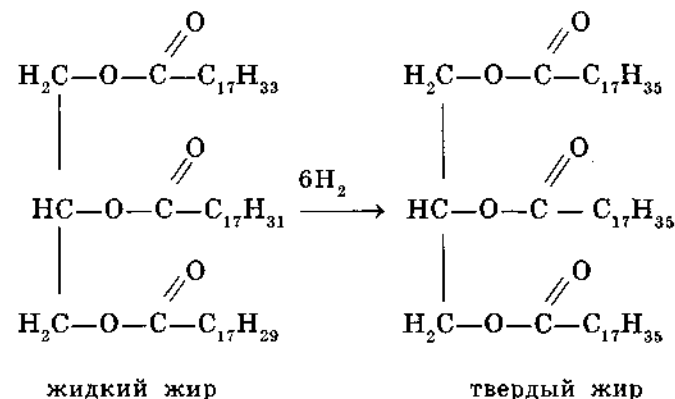


Номенклатура. В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров:



Физические свойства. Все жиры легче воды и в ней нерастворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтане и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называют маслами. Твердые жиры (говяжий, бараний и др.) состоят главным образом из триглицеридов предельных (твердых) кислот, жидкие (подсолнечное масло и др.) — из триглицеридов непредельных (жидких) кислот.

Химические свойства. Для получения мыла и других моющих средств требуются преимущественно твердые жиры. Между тем они являются весьма ценным продуктом питания. Поэтому давно возникла мысль превращать более дешевые растительные масла в твердые жиры, которые затем можно было бы подвергать той или иной технической переработке. Подобно тому как жидкие непредельные кислоты могут быть превращены в твердые путем присоединения к ним водорода, таким же путем можно превратить жидкие жиры в твердые. Жидкие жиры превращаются в твердые путем реакции *гидрогенизации*. Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи в углеводородных радикалах молекул жиров:

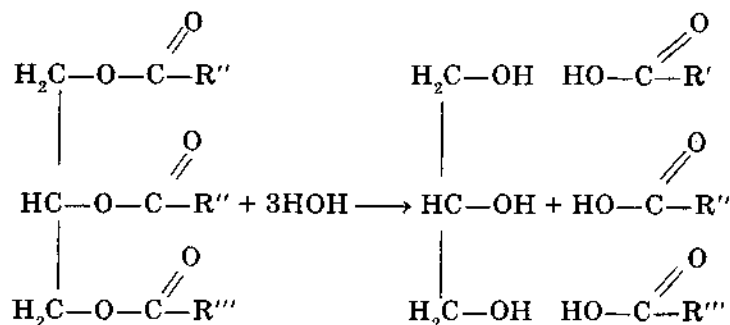


В промышленности процесс гидрирования осуществляют в ряде последовательно соединенных автоклавов по непрерывному методу. Проходя через систему автоклавов, жир подвергается все большему гидрированию; в результате он получается в виде массы, похожей по своей консистенции на сало. Поэтому гидрированное масло называют еще *саломасом*. От катализатора саломас отделяется при помощи фильтрования.

Гидрированный жир — полноценный продукт для производства мыла, а при использовании определенных сортов

масел — и для употребления в пищу, например в составе маргарина. Маргарин — пищевой жир, состоит из смеси гидрогенизированных масел (подсолнечного, хлопкового и др.), животных жиров, молока и некоторых других веществ (соли, сахара, витаминов и др.).

Важное химическое свойство жиров, как и всех сложных эфиров, — способность подвергаться *гидролизу (омылению)*. Гидролиз легко протекает при нагревании в присутствии катализаторов — кислот, щелочей, оксидов магния, кальция, цинка.



Реакция гидролиза жиров, как и других сложных эфиров, обратима. Однако при участии щелочей она доходит практически до конца — щелочи превращают образующиеся кислоты в соли и тем самым устраняют возможность взаимодействия кислот с глицерином (обратная реакция).

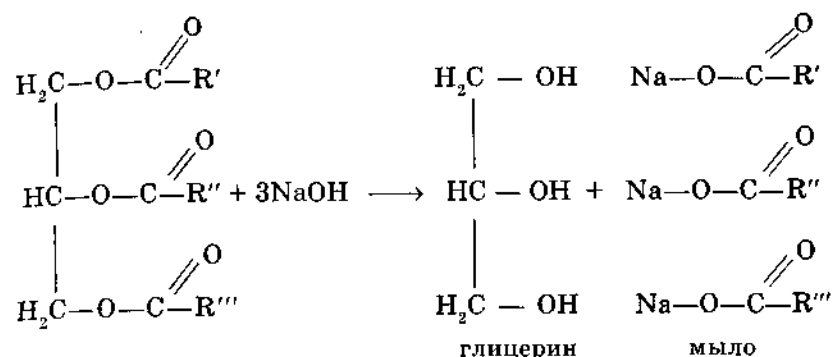
С гидролизом связаны превращения жиров пищи в организме. Под влиянием ферментов поджелудочного и кишечного сока они расщепляются в тонких кишках на глицерин и кислоты. Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника и снова образуют жир, свойственный уже данному организму. В процессе обмена веществ в клетках жиры снова подвергаются гидролизу и затем постепенному окислению до оксида углерода (IV) и воды. Экзотермические реакции окисления дают организму энергию, необходимую для жизнедеятельности.

Реакция гидролиза используется в *технике* для получения из жиров глицерина, карбоновых кислот, мыла.

Глицерин и кислоты получают путем нагревания жира с водой в автоклавах.

Для получения мыла кислоты нагревают с раствором соды. Чтобы выделить образующееся мыло, в раствор добавляют хло-

рид натрия, при этом мыло всплывает наверх в виде плотного слоя — ядра.

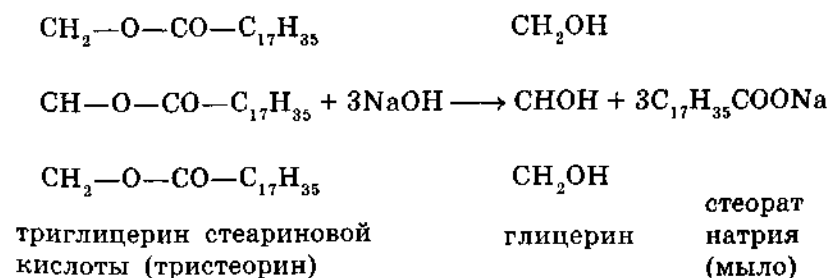


Применение. Жиры имеют широкое применение в промышленности. Они являются исходными веществами для получения мыла и глицерина, используются для приготовления смазочных материалов, косметических средств, растворителей масляных красок — олиф.

Кроме жиров, к липидам относятся воски — сложные эфиры высших карбоновых кислот и высших спиртов. Например, воском является эфир этилового спирта ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}_2\text{OH}$) и пальмитиновой кислоты $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOC}_{15}\text{H}_{31}$. Этот воск входит в состав пчелиного воска и вещества спермацета, содержащегося в голове кита.

Мыла — это соли высших карбоновых кислот. Обычные мыла состоят главным образом из смеси солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот. Натриевые соли образуют *твердые мыла*, калиевые соли — *жидкие мыла*.

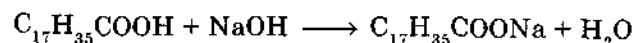
Получение. Мыло получают при гидролизе жиров в присутствии щелочей:



Отсюда реакция, обратная этерификации, получила название «*реакция омыления*».

Исходным сырьем для получения мыла служат растительные масла (подсолнечное, хлопковое и др.), животные жиры, а также гидроксид натрия или кальцинированная сода. Растительные масла предварительно подвергаются гидрогенизации, т.е. их превращают в твердые жиры. Применяются также заменители жиров — синтетические карбоновые жирные кислоты с большой молекулярной массой.

Мыла получают также, используя высшие углеводороды нефти — парафин. Парафин окисляют до карбоновых кислот (смесь), выделяют из смеси нужные кислоты и действием соды Na_2CO_3 или NaOH переводят их в натриевую соль.



14.7. УГЛЕВОДЫ, МОНО-, di- и ПОЛИСАХАРИДЫ

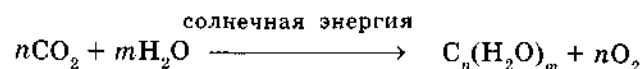
Углеводы широко распространены в природе, они играют важную роль в жизнедеятельности человека. Они входят в состав пищи человека. Основную часть энергии человек получает при приеме пищи, богатой углеводами.

Некоторые типы углеводов входят в состав оболочки растительных клеток и выполняют функцию механической защиты. Из таких типов углеводов путем химической переработки получают искусственные нитки, взрывчатые вещества и др.

В промышленности из углеводов биохимическим путем получают спирты, кислоты, оксикислоты и другие вещества. Некоторые углеводы и их производные являются лекарственными веществами и используются в медицине.

Наиболее известным представителем углеводов является глюкоза, она содержится в соках фруктов, особенно винограда. Глюкоза содержится в крови и тканях человека и животных, является непосредственным источником энергии для реакций, происходящих в клетках. В крови здорового человека глюкоза составляет 0,08 – 0,11 %. В некоторых патологических случаях, например, при сахарном диабете, глюкоза выделяется с мочой.

В растениях углеводы образуются в процессе фотосинтеза. Процесс фотосинтеза можно представить следующим образом:



Углеводы — это такой класс соединений, в химический состав которого входят углерод и вода, общей формулой которого является $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$. Последующее исследование углеводов показало, что эта формулировка неточна. Во-первых, были найдены углеводы, состав которых не соответствовал формуле. Во-вторых, существуют такие соединения (формальдегид CH_2O , уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), общей формулой которых является $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$, но с точки зрения свойств они отличаются от углеводов.

Углеводы по строению подразделяют на *моносахариды*, *дисахариды* и *полисахариды*.

Моносахариды — простейшие углеводы, они не подвергаются гидролизу, не расщепляются водой на более простые углеводы. Состав этих веществ определяется общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$, т.е. здесь число атомов углерода равно числу атомов кислорода.

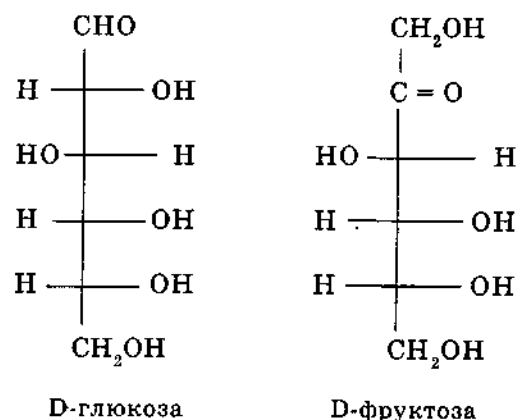
Полисахариды представляют собой сложные высокомолекулярные соединения, которые под каталитическим влиянием кислот или ферментов подвергаются гидролизу с образованием более простых полисахаридов, затем дисахаридов и множества молекул моносахаридов. Состав этих веществ определяется общей формулой $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n$, т.е. здесь число атомов углерода не равно числу атомов кислорода. Сахароза и мальтоза — пример осажаренных полисахаридов, крахмал и целлюлоза — неосажаренных.

Дисахариды в процессе гидролиза распадаются на 2 звена моносахаридов.

Общую классификацию углеводов можно представить в следующей схеме:



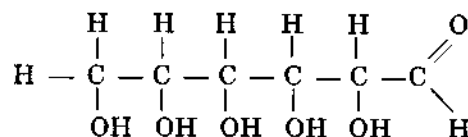
Моносахариды с химической точки зрения подразделяются на полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны, для молекул которых характерна не ветвистая цепь углерода. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются **альдозы**, моносахариды, содержащие кетонную группу, называются **кетозы**, окончание «-оза» присуще всем моносахаридам. Важный представитель альдоз — глюкоза, кетозов — фруктоза:



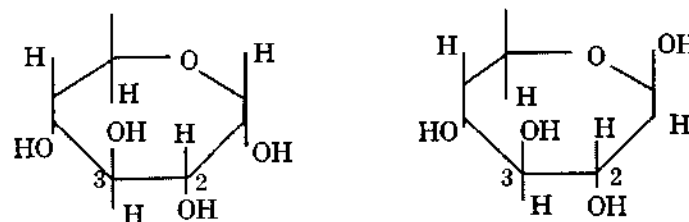
Моносахариды по количеству атомов углерода в углеродной цепи (от 3 до 10) подразделяются на триозу, тетрозу, пентозу, гексозу, гептозу и др. В пример альдотриозы, содержащей 3 атома углерода, можно привести альдегид глицерина $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CHO}$, в пример кетотриозы — дигидроксиацетон $\text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$. Таким образом, альдегид глицерина и дигидроксиацетон — представители самых простых моносахаридов.

Моносахариды — пентоза и гексоза — широко распространены в природе и имеют большое значение. Таким образом, моносахариды можно классифицировать по природе оксогруппы и длине цепи.

Г л ю к о з а. Молекулярная формула $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, структурная формула:

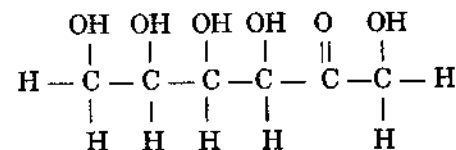


В открытой цепи молекулы глюкозы альдегидная группа может свободно вращаться вокруг δ -связи, образованной первым и вторым атомом углерода.



Изомерия. Кроме глюкозы, имеющей молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, есть и другие углеводы.

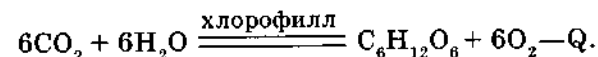
В молекуле фруктозы есть функциональная группа, характерная для спиртов — OH и кетонам $> \text{C} = \text{O}$. Поэтому фруктоза — это кетонспирт. Ее молекула также имеет циклическое строение:



Распространение в природе. Глюкоза в чистом виде встречается почти во всех органах зеленых растений. Особенно ее много в виноградном соке, поэтому глюкозу иногда называют виноградным сахаром. Мед, в основном, — это смесь глюкозы и фруктозы.

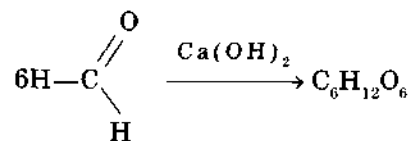
В организме человека глюкоза содержится в мускулатуре, крови и в небольшом количестве во всех тканях.

В природе глюкоза, наравне с другими углеводами, образуется в процессе реакции фотосинтеза:

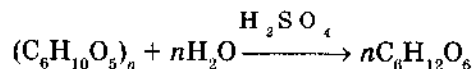


В процессе этой реакции потребляется солнечная энергия.

Получение. В 1861 году впервые А. М. Бутлеров синтезом формалина с помощью гидроксида кальция получил углеводы:



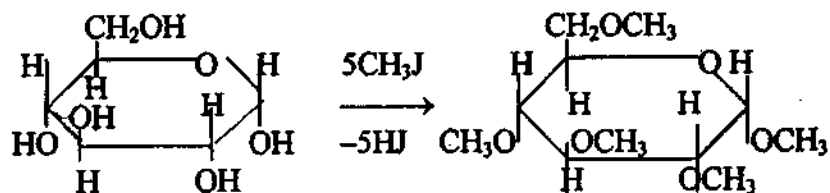
В промышленности глюкозу обычно получают гидролизом крахмала с помощью серной кислоты:



Физические свойства. Глюкоза — сладкое на вкус, бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. В растворе воды она образует кристаллический гидрат $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По сравнению с свекловичным сахаром он менее сладок.

Химические свойства. Глюкоза — вещество с двойственной химической функцией. Она одновременно и альдегид, и многоатомный спирт — она альдегидспирт.

При реакции гидроксильных групп моносахаридов с алкильными галогенами (метилйодид, этилйодид и др.) или алкилсульфатами (диметилсульфат) образуются простые эфиры:

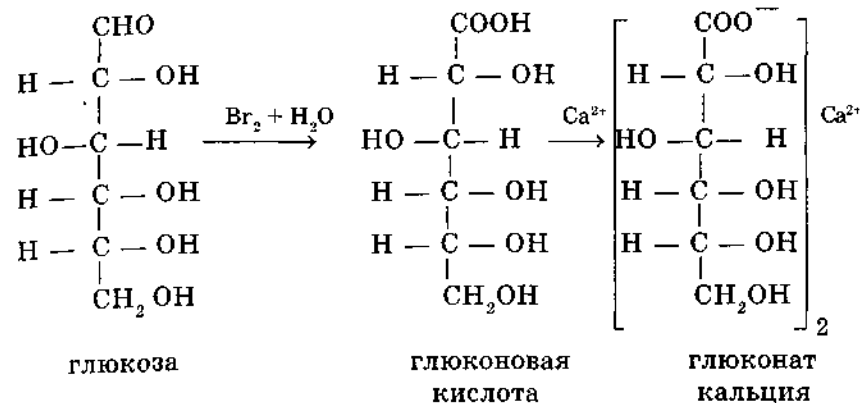


α -глюкопираноза

α -пентаметилглюкопираноза

При взаимодействии водородов гидроксильной группы моносахаридов с кислотными остатками образуются сложные эфиры. Например, при взаимодействии глюкозы с уксусным ангидридом образуется пентаацетилглюкоза.

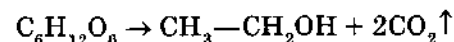
При окислении глюкозы с бромной водой (реакция нейтрализации с CaCO_3) образуется глюконовая кислота:



Важным химическим свойством глюкозы является брожение ее под действием органических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами.

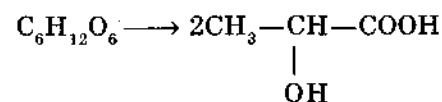
Известно несколько видов брожения:

а) *спиртовое брожение*. Химизм спиртового брожения, идущего под действием фермента дрожжей, очень сложный. Суммарно он выражается уравнением:



этиловый спирт

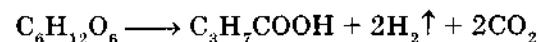
б) Под действием фермента молочнокислых бактерий происходит *молочнокислое брожение*. Оно может быть выражено уравнением:



молочная кислота

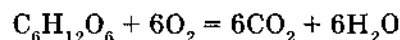
Образующаяся молочная кислота — соединение с двойственной химической функцией, в ней сочетаются свойства спирта и карбоновой кислоты. Процесс образования молочной кислоты происходит при скисании молока.

в) Брожение с образованием жирной кислоты можно выразить уравнением:



жирная кислота

Применение. Глюкоза — ценное питательное вещество. Как известно из курса биологии, крахмал пищи в пищеварительном тракте превращается в глюкозу, которая кровью разносится по всем тканям и клеткам организма. В клетках происходит окисление глюкозы. Этот процесс идет последовательно через целый ряд стадий и сопровождается выделением энергии. Конечные продукты окисления глюкозы — оксид углерода (IV) и вода:



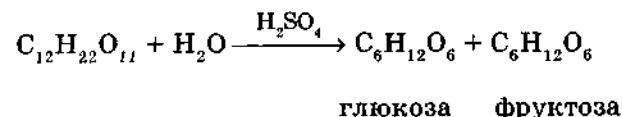
Так как реакции окисления идут ступенчато, то происходит и постепенное освобождение энергии, заключенной в окисляющих веществах. Частично эта энергия выделяется в виде теплоты, большая же часть идет на синтез аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ), являющейся универсальным аккумулятором энергии в организме. За счет энергии, выделяемой АТФ при последующем распаде, организм осуществляет свои многообразные функции (сокращение мышц, секреция, синтез вещества и т. д.). Как вещество, легко усваиваемое организмом и дающее ему энергию, глюкоза находит и непосредственное применение в качестве укрепляющего лечебного средства. Сладкий вкус обусловил применение ее в кондитерском деле (в составе патоки) при изготовлении мармелада, карамели, пряников и т. д. Как восстановитель она используется при изготовлении зеркал и елочных украшений (серебрение). В текстильной промышленности глюкоза применяется для отделки тканей. Брожением глюкозы могут быть получены молочная кислота и другие продукты.

В технике глюкозу получают из более сложных углеводов, преимущественно из крахмала, нагревая его с водой в присутствии катализаторов — минеральных кислот.

Сахароза. В группе дисахаридов большое значение имеет сахароза, или свекловичный сахар. Молекулярная формула сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Физические свойства и нахождение в природе. Сахароза представляет собой бесцветные кристаллы сладкого вкуса, очень хорошо растворима в воде. Температура плавления сахарозы 160°C ; при застывании расплавленной сахарозы образуется аморфная прозрачная масса — карамель. Сахароза содержится во многих растениях: в соке березы, клена, в моркови, дыне. Особенно много ее в сахарной свекле (16–20 %) и сахарном тростнике (14–26 %). Из этих растений и получают сахарозу.

Химические свойства. Самое важное свойство сахарозы — способность гидролизоваться с помощью минеральных кислот при высокой температуре.

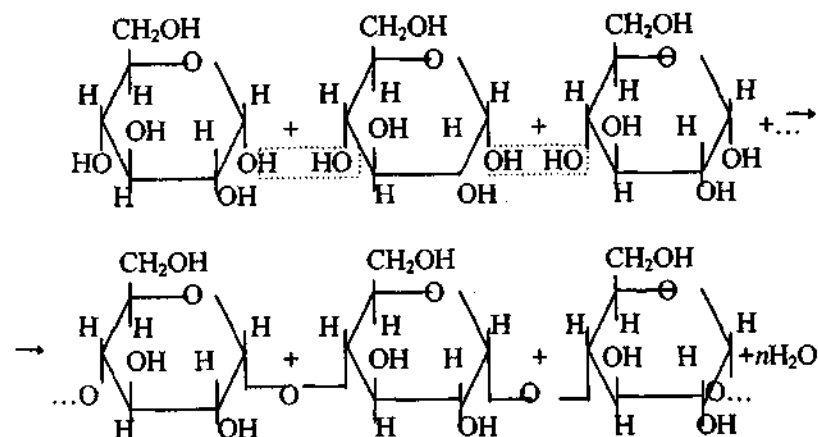


Сахароза не образует реакции «серебряного зеркала» и не имеет обратных свойств. Этим самым она отличается от глюкозы. Молекула сахарозы образована молекулярными остатками глюкозы и фруктозы циклической формы, они связаны между собой атомами кислорода.

Полисахариды. Крахмал, а также целлюлоза, входят в третью группу углеводов — полисахаридов.

Крахмал. Молекулярная масса этого вещества точно не вычислена, но известно, что она очень большая и в разных конфигурациях может быть различна (до 1 млн). Поэтому, как и другие полисахариды, имеет формулу $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. Для каждого полисахарида n может быть различно. Так как в результате гидролиза крахмала образуется глюкоза, то можно прийти к выводу, что звенья — это молекулярные остатки глюкозы.

На сегодняшний день доказано, что макромолекулы крахмала состоят из циклических молекулярных остатков α -глюкозы. Процесс образования крахмала можно изобразить следующим образом:



Кроме того, крахмал состоит не только из линейных, но и из разветвленных молекул. Рассыпчатое строение крахмала объясняется именно его структурой.

Крахмал широко распространен в природе. Для различных растений он является запасным пищевым материалом. Самое большое количество крахмала содержится в зернах следующих зерновых растений: риса (до 86%), пшеницы (до 75%), кукурузы (до 75%), а также в картошке (до 24%). В клубнях картофеля крахмальные зерна плавают в клеточном соке, в злаках они плотно склеены белковым веществом — клейковиной.

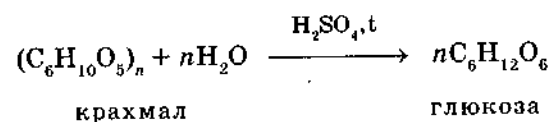
Крахмал является продуктом фотосинтеза.

Получение. Крахмал обычно получают из картошки. Для этого картошка измельчается, моется водой и настаивается в большой таре. Образованный крахмал еще раз промывается водой, настаивается и сушится в потоке горячего воздуха.

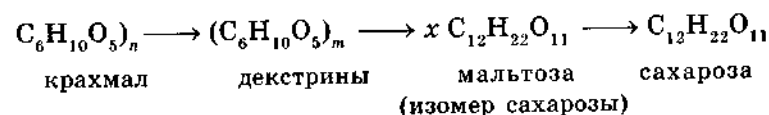
Физические свойства. Крахмал — белый порошок, не растворим в холодной воде, в горячей воде образует клейстер.

Химические свойства. Характерной реакцией для крахмала является взаимодействие с йодом. Если в охлажденный крахмальный клейстер добавить йод, появится синий цвет. Если клейстер нагреть, цвет исчезает, при охлаждении снова появляется. Это свойство крахмала используют при определении крахмала среди пищевых продуктов. Например, если капнуть на место разреза картофеля или крошку хлеба одну каплю йода, появится синий цвет.

Крахмал легко гидролизуется:



Гидролиз крахмала идет поэтапно, здесь образуются различные промежуточные вещества:



Применение. Крахмал — ценнейший пищевой продукт. Для лучшего его усвоения крахмалосодержащие вещества нагревают до высокой температуры, т. е. картошка варится, хлеб печется. В этих условиях крахмал частично гидролизу-

ется и образует растворимые в воде декстрины. Декстрины в процессе переваривания пищи еще раз гидролизуются, образуя глюкозу. Лишняя глюкоза превращается в гликоген (животный крахмал). Состав гликогена такой же, как и у крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, но его молекулы больше рассектованы.

Гликоген, в основном, накапливается в печени (до 10%). В органах гликоген считается запасным веществом. Как только глюкоза используется в клетках, гликоген превращается в глюкозу.

Из картофельного и зернового крахмала получают этиловый спирт. Крахмал используют как клей, для украшения тканей, крахмаливания одежды.

В промышленности крахмал гидролизуют для получения патоки и глюкозы. Для этого его нагревают с разбавленной серной кислотой, затем лишняя кислота нейтрализуется мелом. Образованный осадок сульфата кальция фильтруется, раствор выпаривают и получают глюкозу. Если гидролиз крахмала не довести до конца, образуется смесь декстринов с глюкозой — патока, ее используют в кондитерском производстве. Полученные из крахмала декстрины используются в качестве клея.

Целлюлоза — натуральный (природный) полимер, ее молекулярная формула схожа с молекулярной формулой крахмала. Ее макромолекула состоит из очень многих молекул глюкозы.

Нахождение в природе. Целлюлоза, или клетчатка, входит в состав растений, образуя в них оболочки клеток. Отсюда происходит и ее название («целлула» — клетка). Целлюлоза придает растениям необходимую прочность и эластичность и является как бы их скелетом.

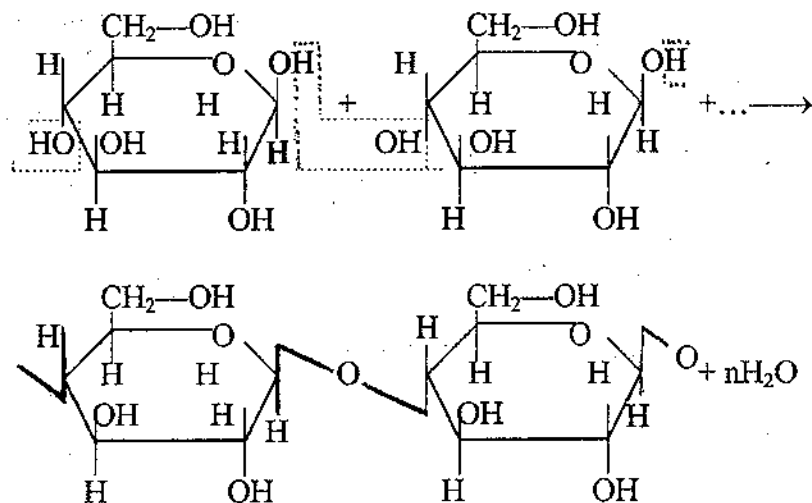
Волокна хлопка содержат до 98% целлюлозы; волокна льна также в основном состоят из целлюлозы; в древесине она составляет около 50%. Бумага, хлопчатобумажные ткани — это изделия из целлюлозы. Особенно чистыми образцами целлюлозы являются вата, полученная из очищенного хлопка, и фильтровальная (непрокаленная бумага).

Получение. Наиболее распространенный промышленный способ выделения целлюлозы из древесины заключается в обработке измельченной древесины при повышенных температуре и давлении раствором гидросульфата кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$. При этом древесина разрушается, содержащийся в ней лигнин переходит в раствор, целлюлоза же остается в неизменном виде. Затем целлюлозу отделяют от раствора, промывают водой, сушат и направляют на дальнейшую переработку.

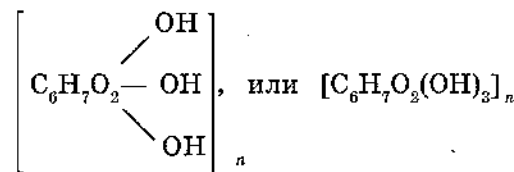
Физические свойства. Целлюлоза представляет собой твердое белое волокнистое вещество, нерастворимое в воде и обычных органических растворителях, но хорошо растворимое в аммиачном растворе гидроксида меди (II).

Состав целлюлозы, так же как и крахмала, выражается формулой $(C_6H_{10}O_5)_n$. Значение n в некоторых видах целлюлозы достигает 40 тыс., а молекулярная масса доходит до нескольких миллионов. Молекулы ее имеют линейное (неразветвленное) строение, вследствие чего целлюлоза легко образует волокна. Молекулы же крахмала имеют как линейную, так и разветвленную структуру. В этом основное различие крахмала от целлюлозы.

Имеются различия и в строении этих веществ: макромолекулы крахмала состоят из остатков молекул α -глюкозы, а макромолекулы целлюлозы — из остатков молекул β -глюкозы. Процесс образования макромолекулы целлюлозы можно изобразить схемой:



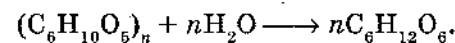
Небольшое различие в строении молекул обуславливает значительные различия в свойствах полимеров: крахмал — продукты питания, целлюлоза для этой цели непригодна. Целлюлоза также не дает реакции "серебряного зеркала" (нет альдегидной группы), но с кислотами вступает в реакции этерификации. Это дает основание рассматривать каждое звено $C_6H_{10}O_5$ как остаток глюкозы, содержащий тригидроксильные группы. Последние в формуле целлюлозы часто выделяются:



За счет гидроксильных групп целлюлоза может образовывать простые и сложные эфиры.

При взаимодействии целлюлозы с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в качестве водоотнимающего средства образуется сложный эфир — тринитрат целлюлозы.

Подобно крахмалу, целлюлоза при нагревании с разбавленными кислотами подвергается гидролизу с образованием глюкозы:



Гидролиз целлюлозы, иначе называемый осахариванием, — очень важное свойство целлюлозы, он позволяет получить из древесных опилок и стружек глюкозу, а сбраживанием последней — этиловый спирт. Этиловый спирт, полученный из древесины, называется гидролизным.

На гидролизных заводах из 1 т древесины получают до 200 л этилового спирта, что позволяет заменить 1,5 т картофеля или 0,7 т зерна.

Целлюлоза хорошо горит, образуя CO_2 и воду. При термической обработке целлюлозы без доступа воздуха получают древесный уголь, вода и ряд органических веществ, например метанол, ацетон, уксусная кислота.

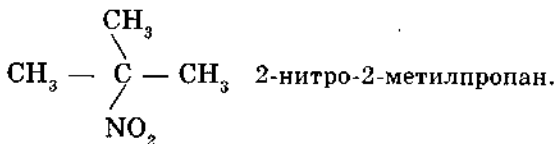
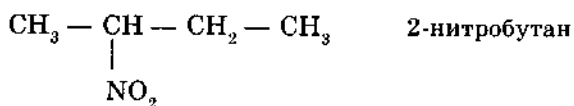
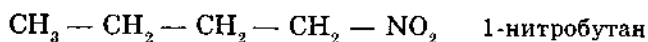
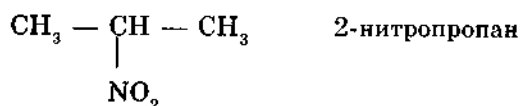
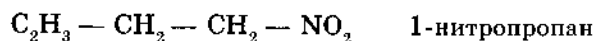
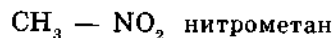
Применение целлюлозы весьма разнообразно. Благодаря своей механической прочности она в составе древесины используется в строительстве, из нее готовят разного рода столлярные изделия. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна и т. д.) она используется для изготовления нитей, тканей, канатов. Выделенная из древесины (освобожденная от сопутствующих веществ) целлюлоза идет на изготовление бумаги. Путем гидролиза целлюлозы и брожения образующейся при этом глюкозы получают этиловый спирт. Эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, киноплёнки, медицинского коллодия, искусственного волокна.

ГЛАВА XV АЗОТНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

15.1. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ, ИХ ОБЩИЕ СВОЙСТВА

Нитросоединениями называются соединения, в молекулах которых атом углерода непосредственно соединен с нитрогруппой NO_2 . Их можно рассматривать как производные углеводородов, в которых атом водорода замещен нитрогруппой.

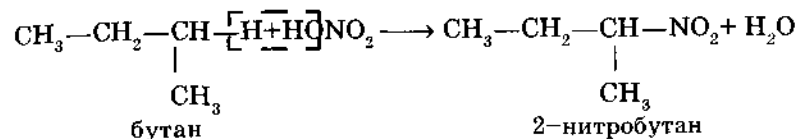
Номенклатура. Согласно рациональной номенклатуре, чтобы дать название нитросоединению, нужно к названию соответствующего углеводорода добавить слово «нитро». Согласно международной номенклатуре, так же к названию соответствующего углеводорода добавляется слово «нитро», но ещё цифрой указывается месторасположение нитрогруппы.



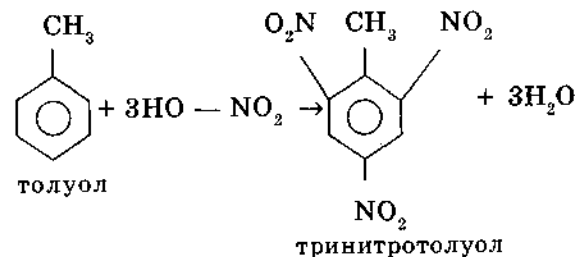
Получение. Введение в органическое вещество нитрогруппы называется реакцией *нитрования*. Этот процесс проводят следующими способами.

1. Нитрование предельных углеводородов.

Этот способ впервые был изобретен М. И. Коноваловым, и сейчас в промышленности нитросоединения получают именно этим способом. Для этого на предельные углеводороды воздействуют азотной кислотой при температуре $150^\circ - 475^\circ\text{C}$:

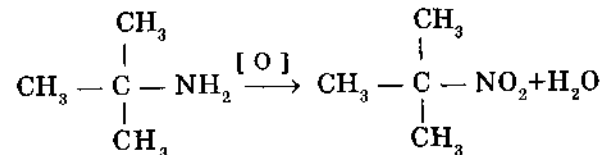


2. Действие смеси концентрированных азотной и серной кислот на ароматические соединения (азотная кислота — нитрующий агент; серная кислота — водопоглощающее вещество):



Тринитротолуол хорошо известен как взрывчатое вещество. Взрывается он только от детонации.

3. Окисление аминов. Этим способом обычно получают третичные нитросоединения (метод Бамбергера).

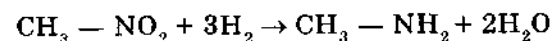


Физические свойства. Низкомолекулярные гомологи нитросоединений представляют собой бесцветные жидкости с неприятным запахом; нерастворимы в воде, растворяются в эфире, хорошо перемешиваются со спиртами. Они не пропускают электрический ток и являются диэлектриками.

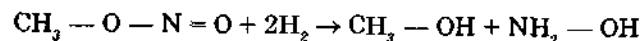
Нитросоединения можно перегонять, их пары ядовиты. Температура кипения нитросоединений повышается с увеличением молекулярной массы, а плотность их, наоборот, уменьшается.

Химические свойства. Химические свойства нитросоединений разнообразны и в основном зависят от нитрогруппы в их молекулах.

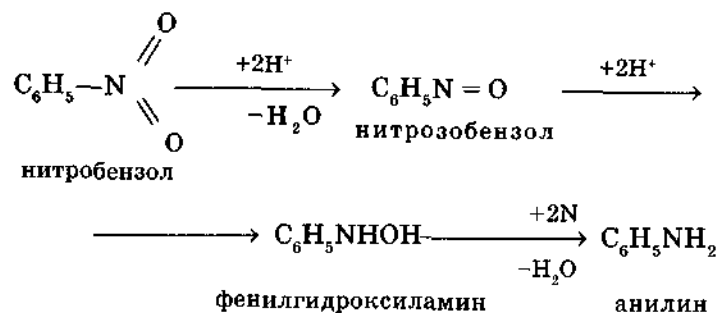
1. При восстановлении нитросоединений образуются первичные амины:



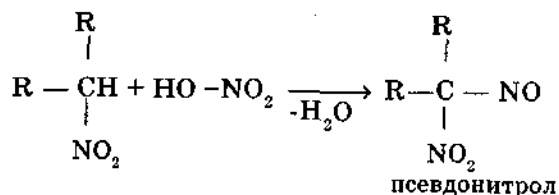
Эта реакция показывает, что азот связан с углеродом напрямую. При восстановлении изомеров нитросоединений или эфиров азотной кислоты образуется спирт и гидроксиламин (т. е. аммиак):



Органические амины, которые являются основным продуктом при производстве органических красок, получают путем восстановления ароматических нитросоединений (реакция Зинина). Часто для восстановления нитробензола в качестве катализатора используют смесь железа или олова с соляной кислотой (HCl). При восстановлении нитробензола образуются два промежуточных продукта — нитробензол и фенилгидроксиламин:



Вторичные нитросоединения, соединяясь с азотной кислотой, выделяют воду и образуют *псевдонитролы*. Растворы псевдонитролов в эфире или в хлороформе имеют синий или сине-фиолетовый цвет:



Третичные нитросоединения не вступают в реакцию с азотной кислотой.

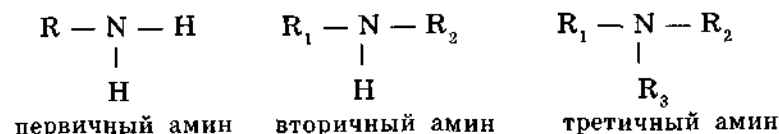
Реакциями, протекающими между нитросоединениями и азотной кислотой, пользуются для определения структурной формулы самих нитросоединений и других веществ (спиртов, галогеналкилов и др.).

15.2. АМИНЫ, ИХ СВОЙСТВА. АНИЛИН

Органические соединения, содержащие в составе своих молекул аминогруппу NH_2 , называются *аминами*.

По количеству аминогрупп в их молекулах различают моно- и диамины, а по своей природе они разделяются на алифатические и ароматические амины.

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в которых один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами. По количеству радикалов различают первичные (один радикал), вторичные (два радикала) и третичные (три радикала) амины



Если в группе аммония замещены все четыре атома водорода на углеводородные радикалы, то такие производные гидроксида аммония называются четверичными основаниями аммония:



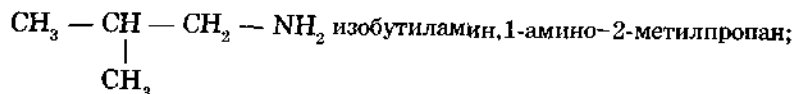
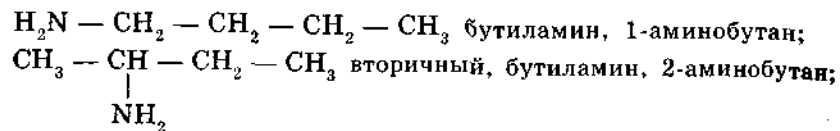
Диаминными называют органические соединения, в молекулах которых имеются две аминогруппы — NH_2 . Например, этилендиамин — $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$, гексаметилендиамин $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$. Это вещество используется при получении синтетического нейлонового волокна.

Номенклатура. Согласно рациональной номенклатуре, названия аминов составляются присоединением к названию углеводородных радикалов слова «амин». Например, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{NH}_2$ — этиламин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ — диэтиламин, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}_2$ — триэтиламин, $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{C}_2\text{H}_5$ — метилэтиламин и т. д.

Согласно международной замещающей номенклатуре, амины рассматриваются как производные углеводородов. Следовательно, как обычно, находят самую длинную цепочку углеводорода, нумеруют ее, указывают место аминогруппы в этой цепи и перед названием углеводорода ставят слово «амино».

По разветвленности углеродной цепи и по месторасположению аминогруппы различают несколько разновидностей изомеров аминов.

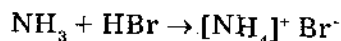
Существует семь изомеров аминов, общая формула которых $C_4H_{11}N$: четыре первичных, две вторичных, один третичный:



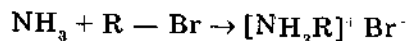
Получение. В естественных условиях амины образуются в результате расщепления азотных соединений. Например, при расщеплении аминокислот, образующихся, в свою очередь, из белков, образуются первичные амины.

При воздействии на галогеналкилы аммиаком или аминами образуется смесь первичных, вторичных, третичных и четверичных аминов. Они называются аминами, полученными на основании *реакции Гофмана*.

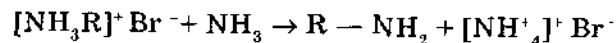
Известно, что аммиак соединяется с галогеноводородом с образованием соли аммония:



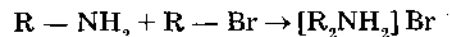
Подобно этому галогеноалкилы, соединяясь с аммиаком, образуют моноалкил — соль четверичного аммония:



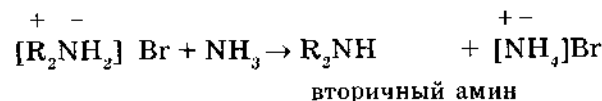
Эта соль, вступая в реакцию с избыточной частью аммиака, образует первичный амин, т. е. происходит процесс разложения:



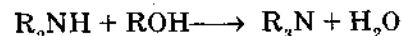
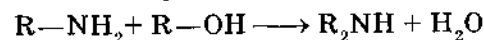
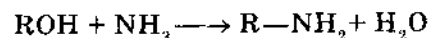
Первичный амин, в свою очередь, также может присоединить галогеналкил, в результате чего образуется диалкил — четверичная соль аммония:



Данная соль также соединяется с аммиаком и превращается во вторичный амин:



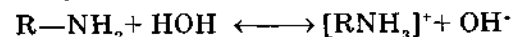
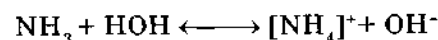
3. В промышленности получают смесь простых аминов: первичных, вторичных и третичных. Для этого спирт и аммиак пропускают через катализатор Al_2O_3 ; ThO_2 при высокой температуре ($\approx 300^\circ C$):



Физические свойства. Начальные представители аминов — метиламин, диметиламин, триметиламин — в обычных условиях — газообразные вещества, а остальные — жидкости, с резким запахом как у аммиака. Низкомолекулярные амины хорошо растворяются в воде и образуют щелочные растворы. С увеличением их молекулярной массы их растворимость в воде снижается, а плотность и температура кипения увеличиваются. Высокомолекулярные амины считаются твердыми веществами без запаха.

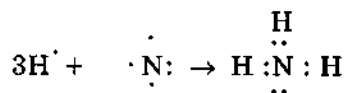
Химические свойства. 1. Свойства оснований. Амины, так же как и аммиак, обладают основными свойствами, но их основность в некоторой степени сильнее, чем у аммиака.

Щелочная реакция растворов аминов объясняется тем, что при растворении их в воде образуется большая концентрация гидроксид-ионов, подобно водному раствору аммиака:

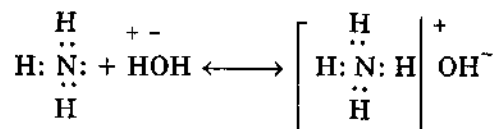


Растворение аминов в воде с образованием четверичных аммонийных оснований считается реакцией восстановления, так как при нагревании в обычных условиях эти основания быстро распадаются на амины и воду. Образование четверичных аммонийных оснований можно объяснить следующим образом: аммиак состоит из трех атомов водорода и одного атома азота, объединенных ковалентной связью. В ковалентной связи между атомом азота, которому принадлежат

пять электронов, и атомами водорода, которые имеют по одному электрону, образуется внешний электронный слой, то есть электроны становятся общими:



Образующийся в результате аммиак электронейтрален. В этом соединении одна пара электронов остается неподеленной. Поэтому при взаимодействии молекулы NH_3 с ионом водорода между ними возникает ковалентная связь; неподеленная пара электронов азота становится общей для двух атомов, в результате чего образуется ион аммония NH_4^+ . Такой способ образования ковалентной связи называется *донорно-акцепторным*:

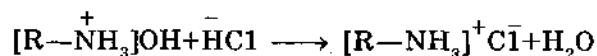


Соединение аминов с водой протекает аналогично, образуется ион-катион и OH^- — ион-анион.

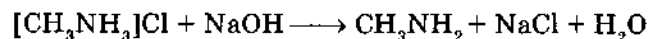
2. *Образование солей.* Амины, как и аммиак, вступают в реакцию с кислотами (даже со слабой угольной кислотой) и образуют соли. Например, с соляной кислотой безводные амины вступают в следующую реакцию:



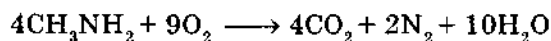
В водном растворе:



При воздействии на соли аминов щелочами выделяются амины:

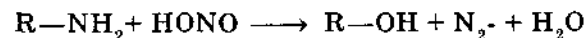


Амины горят на воздухе:

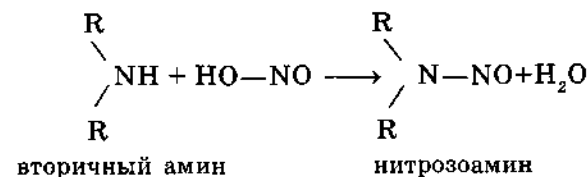


3. *Соединения с азотистой кислотой.* При взаимодействии с азотистой кислотой первичные, вторичные и третичные амины ведут себя по-разному:

а) при воздействии азотистой кислоты на первичные амины образуется спирт и газообразный азот:



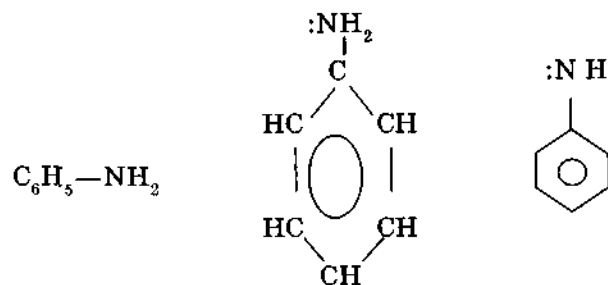
б) при воздействии азотистой кислоты на вторичные амины получаются вода и нитрозоамины:



в) третичные амины не взаимодействуют с азотистой кислотой.

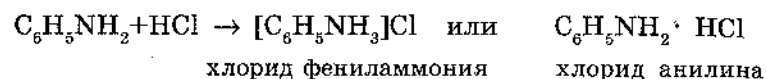
Самое большое практическое значение среди аминов имеет ароматический амин — *анилин*.

Анилин можно рассматривать как производное бензола, в молекуле которого атом водорода замещен на аминогруппу, или как производное аммиака, в молекуле которого атом водорода замещен на фенильный радикал. Строение молекулы анилина можно выразить несколькими способами:

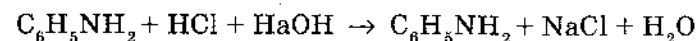


Как в случае с другими аминами, в молекуле анилина атом азота имеет два неспаренных электрона. Благодаря этим электронам у анилина можно наблюдать свойства, подобные аминам.

На свойства анилина влияет бензольное ядро. π -электроны бензольного ядра притягивают неспаренные электроны азота, в результате этого плотность электронов азота уменьшается, протоны связываются слабо и свободных гидроксильных ионов образуется мало. Поэтому анилин проявляет слабые основные свойства (эти свойства слабее, чем у аминов предельного ряда и аммиака). Например, раствор анилина не окрашивает лакмус в синий цвет, но при взаимодействии с сильными кислотами (подобно аминам предельного ряда) образует соли:



Анилин хорошо растворяется в хлорной воде. Если в такой раствор добавить в достаточном количестве раствор щелочи, то анилин снова выделится в свободной форме:



Аминогруппа также влияет на бензольное кольцо.

Физические свойства. Анилин — бесцветная, маслянистая, малорастворимая в воде, ядовитая жидкость. К числу растворителей анилина можно отнести спирт, эфир, бензол; при 6°C анилин затвердевает, при 174°C — кипит, на воздухе буреет из-за окисления.

Применение. Анилин в основном используется в красочной промышленности. При воздействии окислителей на анилин получаются вещества разнообразных цветов, например, **черный анилин**.

Кроме того, анилин является исходным сырьем для синтеза многих лекарственных веществ. Например, анилин является исходным сырьем для сульфаниламидных препаратов, анилин-формальдегидных смол и некоторых взрывчатых веществ.

15.3. АМИНОКИСЛОТЫ И ИХ СВОЙСТВА

В органической химии известны соединения, содержащие несколько различных функциональных групп. Вещества, содержащие в одной молекуле амино-(NH₂) и карбоксильную группы (COOH), называются **аминокислотами**.

Аминокислоты можно рассматривать как продукт органических кислот, в радикалах которых один или несколько атомов водорода замещены аминогруппами. Общую формулу аминокислот можно выразить как (H₂N)_n—R—(COOH)_m.

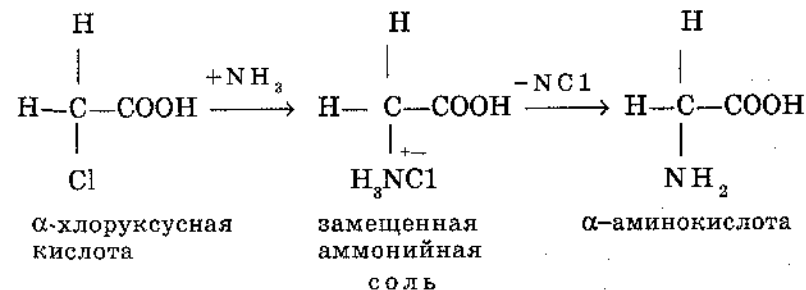
Аминокислоты, содержащие в своем составе одну аминогруппу и одну карбоксильную группу, называются **одноосновными моноаминокислотами**. Если в их составе одна аминогруппа и две карбоксильные группы, то они называются **двухосновными моноаминокислотами**. При наличии одной карбоксильной и двух аминогрупп — **одноосновными диаминокислотами**. По природе радикала различаются аминокислоты — алифатические, ароматические, гетероциклические, предельные и непредельные.

Значение аминокислот очень ценно, так как жизненно важные молекулы белковых веществ состоят из аминокислот.

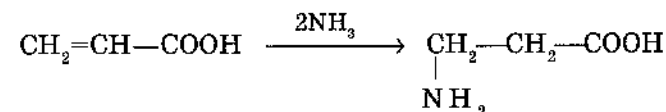
Номенклатура. Многие аминокислоты названы гиперическими наименованиями. Например, аминокислота, имеющая в составе два атома углерода, называется **гликолем**. Она имеет сладкий привкус и впервые получена из «животного клея» (от греческого «glycos» — сладкий и «kolla» — клей образовано слово «гликоколь»).

Получение. 1. *Гидролиз белковых веществ.* Как уже говорилось ранее, при гидролизе белков образуются аминокислоты. Обычно при этом образуется смесь почти до 20 разновидностей аминокислот. В настоящее время разработан целый ряд способов отделения чистых аминокислот из этой смеси. Многие аминокислоты получают именно таким способом.

2. *Действием аммиака на галогидные производные кислот.* При этом сначала соединяются молекулы взаимодействующих веществ, затем, после реакции замещения, образуются аммонийные соли. После этого при воздействии избыточного количества аммиака вытесняется галогенид водорода и образуется аминокислота:



3. *При воздействии аммиака на непредельные кислоты образуются аминокислоты:*



Эта реакция протекает в порядке исключения правила Марковникова.

Физические свойства. Аминокислоты являются твердыми кристаллическими веществами, они хорошо растворяются в воде. Благодаря тому, что в молекулах многих природных аминокислот имеется асимметричный атом углерода, они считаются оптически активными веществами.

(вещество, содержащее до 10 аминокислот, называется олигопептидом, выше 10 — полипептидом). А вещества, содержащие в своем составе свыше 100 аминокислот, принято условно называть *белками*.

Функции белков в организме многообразны. Белки служат тем пластическим материалом, из которого построены опорные, мышечные и покровные ткани. С помощью белков осуществляется перенос веществ в организме, например доставка кислорода из легких в ткани и выведение образовавшегося оксида углерода.

В природных условиях белки встречаются в виде сложных смесей с органическими и неорганическими веществами. В составе белков бывает пять разновидностей элементов — углерод, водород, кислород, азот и сера, а в составе некоторых очень важных белков бывает даже фосфор. Среднее количество этих элементов в составе белков бывает следующим:

C—50—52 %; H—6,8—7,7 %; O—19—24 %.

N—15—18 %; S—0,5—2,0 %;

В составе некоторых белков серы может и не быть. Например, в белках сперматозоидов рыб серы не содержится. Такие белки называются протаминами. В белке крови — гемоглобине — содержится также железо (0,3–0,5 %), и, наконец, существуют белки, в составе которых содержится йод или другие галоиды.

Молекулярная масса белков может быть от 5000 до 20 млн. Например, молекулярная масса альбумина крови человека равна 61500, а молекулярная масса глобулина крови — 153000 и т. д.

Свойства. Многие белки (шерсть, шелк) бывают в твердом или порошкообразном состоянии. Лишь некоторые белки выделены в кристаллическом состоянии. Многие белки растворяются в воде, в разбавленных растворах солей и кислот. Почти все белки растворяются в щелочах, а в органических растворителях не растворяются. Растворы белков — коллоидные растворы, и очищаются они методом диализа.

При добавлении в белковые растворы смешивающихся с водой растворителей (спирт, ацетон), растворов солей тяжелых металлов (Cu, Pb, Hg, Fe), кислот и других веществ белки выпадают в осадок. Добавляя в растворы белков растворы солей разной концентрации, можно их очищать или отделять белки друг от друга. При выпадении в осадок строение некоторых белков изменяется и переходит в нерастворимое состояние, то есть *денатурируется*.

В последние годы по форме их молекул все белки стали разделять на две большие группы: *фибрилярные* (волоконистые) и *глобулярные* белки. Структура молекул фибриллярных белков — длинной нитевидной формы (креатин в шерсти, миозин в мускулах). Структура молекул глобулярных белков имеет шарообразную форму (альбумины, глобулины, протеиды). α -аминокислоты в белках бывают связаны друг с другом пептидными связями ($-\text{NH}-\text{C}-$).



В настоящее время определено, что молекулы белков состоят из нескольких полипептидных цепей, и связаны они или водородной связью $\text{C}=\text{O} \dots \text{HN}-$, или дисульфидной связью.

Первичной структурой строения молекулы белка называется порядок расположения остатков аминокислот в полипептидных цепях белковых молекул.

Вторичной структурой белков называется расположение в пространстве в виде закрученной спирали полипептидных цепей, согласно последовательности аминокислотных остатков и валентным углам (рис. 15.1).

Не всегда полипептидные цепи бывают в состоянии полной закрученной спирали, степень закрученности цепей в виде спирали может быть от 11 % до 100 %. Некоторые сложные белки имеют третичную и даже четвертичную молекулярную структуру.

Третичная структура сохраняется благодаря взаимодействию функциональных групп, примыкающих к полипептидным цепям. Например, карбоксильная группа — COOH с аминогруппой — NH_2 образуют солевой мост, атомы серы — дисульфидный мост. Гидроксильная группа — OH и карбоксильная группа — COOH образуют сложный эфирный мост. При участии таких химических связей спиралевидные полипептидные цепи занимают определенную форму в пространстве, которая называется *третичной структурой белка* (рис. 15.2, а)

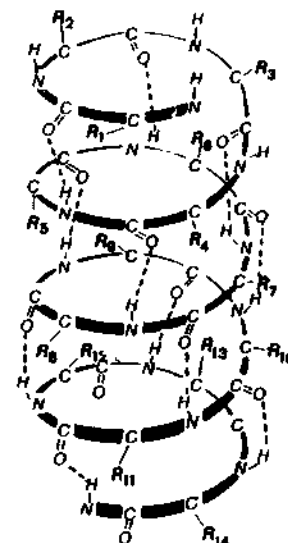


Рис. 15.1. Вторичная структура молекулы белка

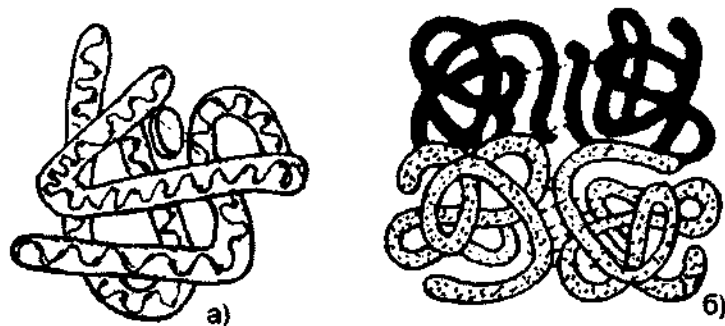


Рис. 15.2. Молекулы белка:
а — третичная структура; б — четверичная

Расположение третичной структуры в пространстве выражает присущую ей биологическую активность.

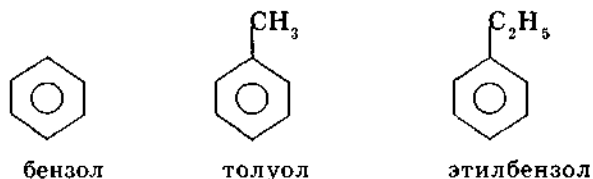
Соединения, состоящие из нескольких полипептидов, имеющих третичную структуру, называются белками *четверичной* структуры (рис. 15.2, б). Полипептиды третичной структуры в молекуле — все вместе — выражают особенности белкового вещества.

ГЛАВА XVI КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

16.1. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ). СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА. БЕНЗОЛ, ЕГО СВОЙСТВА. ГОМОЛОГИ БЕНЗОЛА И ИХ СВОЙСТВА

Одним из важнейших классов карбоциклических соединений считаются *ароматические углеводороды*. Ароматическими углеводородами называются соединения, состоящие из бензольного кольца. По числу бензольных колец в молекуле ароматические углеводороды разделяются на однокольцевые (состоящие из одного бензольного кольца) и многокольцевые (состоящие из более чем одного кольца).

Однокольцевые соединения:



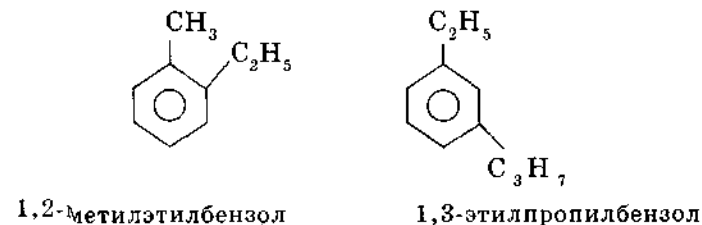
Многокольцевые соединения:



Чтобы назвать однокольцевые ароматические углеводороды, согласно рациональной номенклатуре, нужно назвать сначала радикал, соединенный с бензольным кольцом, затем добавить слово «бензол». Например:

$C_6H_5-CH_3$	метилбензол
$C_6H_5-C_2H_5$	этилбензол
$C_6H_5-C_3H_7$	пропилбензол
$C_6H_4-(CH_3)(C_3H_7)$	метилпропилбензол

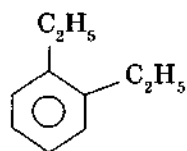
Согласно международной замещающей номенклатуре, указывается цифрой месторасположение замещающих радикалов в бензольном кольце:



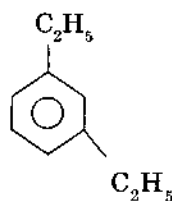
Кроме того, некоторые широко применяемые на практике гомологи бензола называются эмпирическими именами. Например, метилбензол $C_6H_5 \dots CH_3$ — толуол, диметилбензол $C_6H_4(CH_3)_2$ — ксилол. Ароматические радикалы принято обозначать *Ar* (арил).

В других классах ароматических углеводородов и ароматических соединений часто наблюдаются состояния изомерии, связанные с расположением относительно друг друга двух или более заместителей в бензольном кольце.

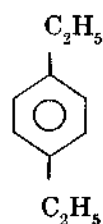
По расположению заместителей относительно друг друга дисубstitированные производные бензола имеют три изомера. Их названия образуются при добавлении приставки *орто*-, *мета*- или *пара*- к названию бензолпроизводного вещества:



ортодиэтилбензол
(о-диэтилбензол)



метадиэтилбензол
(м-диэтилбензол)



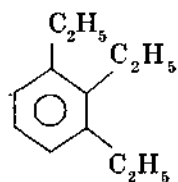
парадиэтилбензол
(п-диэтилбензол)

В некоторых трехзамещенных молекулах бензола может быть три вида расположения заместителей в молекуле:

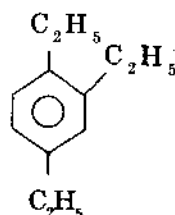
1) когда заместители расположены у трех рядом стоящих атомов углерода, то такое строение называется *изомером (п)* ряда или 1, 2, 3-изомером;

2) когда два заместителя из трех расположены у двух рядом стоящих атомов углерода, а третий располагается в мета-положении относительно одного из них, то такой изомер называется *несимметричным*, или 1-, 2-, 4-изомером;

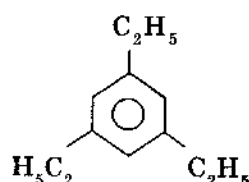
3) когда все три заместителя располагаются друг относительно друга в мета-положении, то такой изомер называется *симметричным*, или 1-, 3-, 5-изомером.



триэтилбензол

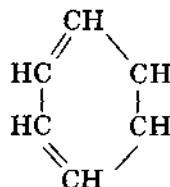


несимметричный
триэтилбензол



симметричный
триэтилбензол

Формулу, выражающую строение молекулы бензола, впервые предложил немецкий химик Кекуле в 1865 году.



В молекуле бензола атомы углерода расположены в плоскости правильного шестиугольника, но обычно его изображают в немного вытянутой форме.

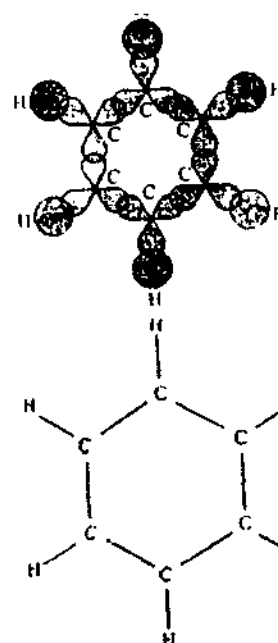


Рис. 16.1. Схема образования σ -связей в молекуле бензола

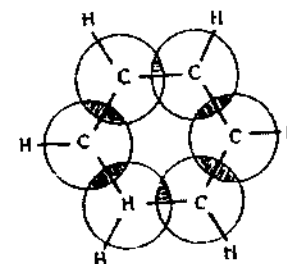


Рис. 16.2. Схема образования π -связей в молекуле бензола

Строение молекулы бензола доказывается получением его из ацетилен. В структурной формуле бензола изображаются чередующиеся три простые и три двойные связи углерод—углерод. Но такое представление неточно выражает природу связей между атомами углерода в бензольном ядре. Опыт показывает, что в кольце бензола нет обычных двойных связей, чередующихся с простыми, что все связи между s -атомами в бензоле равноценны. Это объясняется электронным строением молекулы бензола.

Каждый из атомов углерода в кольце бензола находится в состоянии sp^2 — гибридизации — и затрачивает по три валентных электрона на образование σ -связей с двумя соседними атомами углерода и с одним атомом водорода. При этом все шесть атомов углерода и все σ -связи лежат в одной плоскости (рис. 16.1). Облако четвертого валентного электрона каждого из атомов углерода (т.е. облако p -электрона, не участвующего в гибридизации) имеет форму объемной восьмерки («гантели») и ориентировано перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Такие облака перекрывают друг друга над и под плоскостью кольца. Это показано на рисунке 16.2 в проекции и в пространстве.

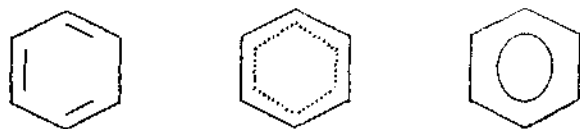
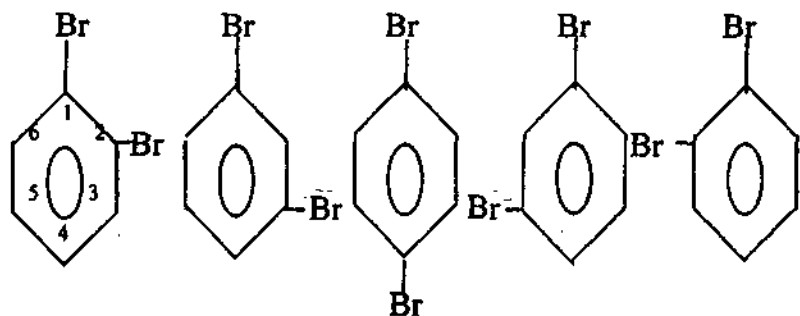


Рис. 16.3. Упрощенная схема строения молекулы бензола

В бензольном кольце нет трех отдельных двойных связей. Если пронумеровать атомы углерода в молекуле бензольного кольца по часовой стрелке, то получается, что π -электронное облако первого атома углерода перекрывается π -электронными облаками второго и шестого атомов углерода. Иначе говоря, каждое из таких π -электронных облаков перекрывается над и под плоскостью кольца π -электронными облаками двух соседних атомов углерода. Выравненность (равноценность) связей в молекуле бензола выражается одной из схем, представленных на рисунке 16.2. Так как электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, структурную формулу бензола было бы правильнее изображать в виде шестиугольника с кружочками внутри (рис. 16.3).

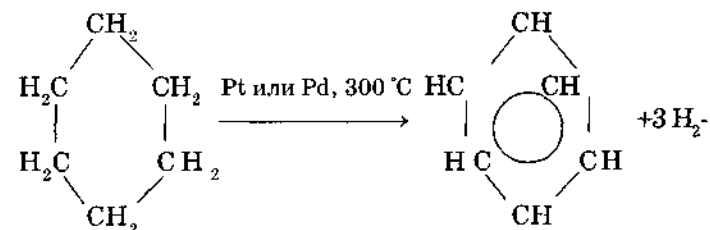
Каждая вершина шестиугольника соответствует CH -группе. Гомологи и производные бензола также изображаются шестиугольниками, в которых показываются заместители атомов водорода. Например, если рассматривать бромбензол, то не имеет значения, у какой вершины шестиугольника атом водорода замещен бромом, так как реакционная способность всех атомов водорода в бензоле одинаковая. Но если в молекуле бензола замещены два атома водорода, то положение заместителей в молекуле бензола уже имеет значение. В дибромбензоле атомы брома могут располагаться следующим образом:



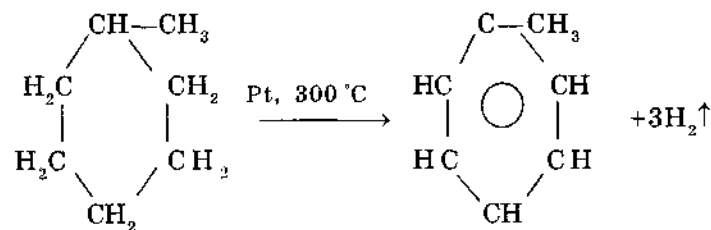
Значит, два атома брома в бензольном кольце могут располагаться в следующем порядке: 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 1-6.

Из формул видно, что в двух случаях между атомами брома находится по одному атому углерода. Так как мы нумеруем бензольное кольцо условно, то нужно понимать, что положения 3 и 5 также условны. Точно так же положения 1-2 и 1-6 одинаковы. Из вышесказанного следует вывод, что у двух замещенных производных бензола имеется только по три изомера. Изомер 1-2 — ортоизомер, 1-3 — метаизомер, и 1-4 параизомер. В молекуле бензола нет двойной связи как у предельных углеводородов. По мнению Кекуле, двойные связи в бензольном кольце не имеют определенного местоположения, постоянно колеблются вокруг атомов углерода и в результате постоянно меняют свое положение.

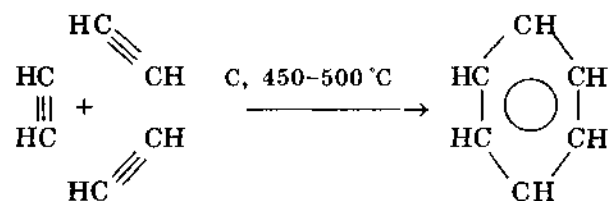
Получение. Самыми важными источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола и некоторые газы, образующиеся в результате коксования угля и перегонки нефти. Русский ученый Н.Д. Зелинский доказал возможность образования бензола из циклогексана, выделяющегося из некоторых сортов нефти:



Так как производным циклогексана в нефти является метилциклогексан, то из него при этих же условиях образуется также метилбензол (толуол).



Если при температуре 450–500 °С пропускать над активированным углем ацетилен, то он превращается в бензол. Этот способ в 1927 году использовал Н. Д. Зелинский:



Физические свойства. Ароматические углеводороды бывают обычно в жидком и твердом состоянии. Это вещества с резким, характерным запахом. Температуры кипения изомерных веществ мало отличаются друг от друга.

Изомер, имеющий несколько малых радикалов, кипит при большей температуре, чем изомер с одним большим радикалом. Чем ближе друг к другу расположены радикалы в изомере, тем при большей температуре кипит данный изомер. Поэтому ортоизомер имеет большую температуру кипения, чем параизомер. У изомера с заместителем, имеющим нормальное строение, температура кипения выше, чем у изомера с заместителем, имеющим изостроение. Каждая новая метилен-группа ($-\text{CH}_2-$) повышает температуру кипения вещества приблизительно на 30°C .

Температура плавления изомера с симметрическим строением бывает более высокой. Пара-изомер плавится при более высокой температуре, чем орто-изомер.

Ароматические углеводороды почти не растворяются в воде, и дышать их парами опасно для здоровья.

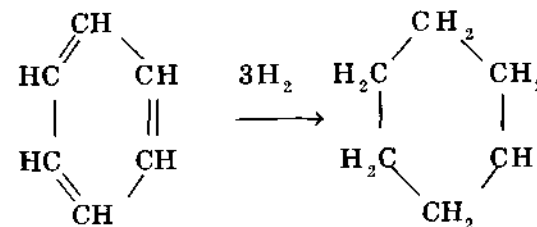
Бензол — бесцветная, не растворимая в воде жидкость с характерным запахом. Температура его кипения — $80,1^\circ\text{C}$. При охлаждении он легко твердеет в белую кристаллическую массу, его температура плавления $5,5^\circ\text{C}$. Температура кипения ароматических углеводородов увеличивается с увеличением их относительной молекулярной массы.

Химические свойства. Несмотря на наличие в бензольном кольце трех двойных связей, ароматические углеводороды легче участвуют в реакциях замещения, чем в реакциях присоединения. Кроме того, бензольное кольцо довольно устойчиво. Такие особенности ароматических углеводородов называют «ароматическим характером».

Научные исследования последних лет показывают, что ароматические углеводороды не сильно отличаются от соединений других классов, а только лишь имеют присущие им особенности.

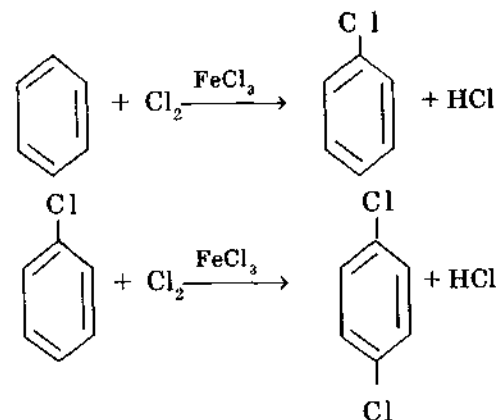
Реакции присоединения. 1. Ароматические углеводороды присоединяют к себе водород только в присутствии катализа-

тора или при высоких температурах, в результате чего образуется циклогексан и его гомологи:

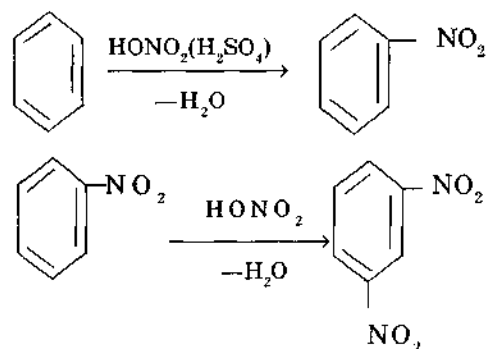


2. Бензол, подобно другим непредельным соединениям, способен присоединять к себе озон с образованием легко взрывающегося вещества — триозона. Под действием воды этот озонид образует три молекулы глиоксала.

Реакции замещения. 1. Если воздействовать на бензол в присутствии катализатора хлором или бромом, то атомы водорода в бензольном кольце поочередно, согласно правилу ориентации, будут замещаться галогенами. При этом образуется из хлорбензола — парадихлорбензол:

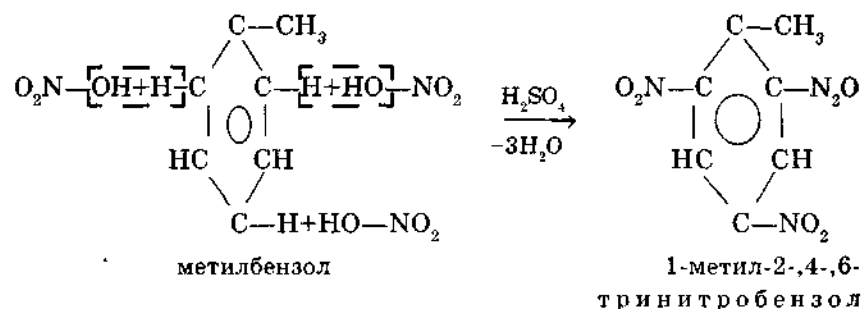


2. При воздействии на бензол нитрующей смесью (концентрированной смесью азотной и серной кислоты) атомы водорода в бензоле замещаются нитрогруппой. Если продолжить нитрование, здесь также, согласно правилу ориентации, атомы водорода будут замещаться следующими нитрогруппами. Из нитробензола образуется метадинитробензол:



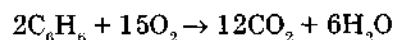
В этой реакции серная кислота играет роль катализатора и вытеснителя воды.

Гомологи бензола еще легче вступают в реакции замещения. Например, метилбензол (толуол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ нитруется еще легче, чем бензол:



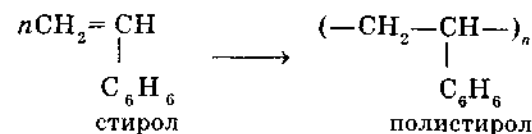
Из приведенного примера видно, что толуол вступает в реакцию замещения намного легче, чем бензол (даже без нагревания), причем замещаются сразу три атома водорода в состояниях 2, 4, 6. Это значит, что здесь играет роль метильная группа, влияющая на бензольное ядро. Объясняется это тем, что метильная группа смещает электронную плотность в сторону бензольного ядра, в результате чего нарушается равномерное распределение электронных облаков в бензольном ядре и происходит увеличение электронной плотности в положениях 2, 4, 6, где атомы водорода легко замещаются.

Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем:

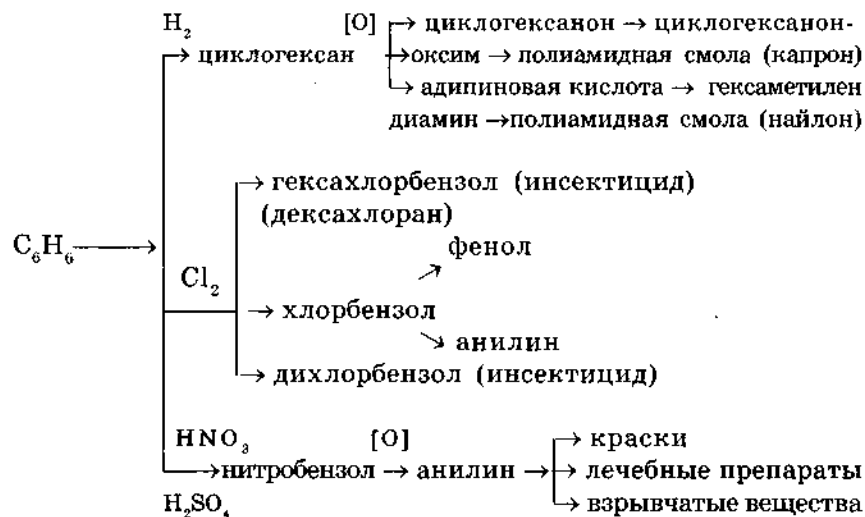


Производный бензола — стирол — вступает в реакцию полимеризации. Это объясняется наличием в его молекуле не-

предельного радикала—винила. В результате реакции образуется полистирол:



Применение. Бензол является ценным продуктом для получения красок, лекарств, взрывчатых веществ, средств защиты растений, пластмасс и синтетических волокон. Также он является растворителем многих органических соединений. Толуол используют для получения красок и тринитротолуола. Некоторые хлорпроизводные органических веществ используются как средства защиты растений. Например, гексахлорбензол C_6Cl_6 используют для обработки семян пшеницы против болезней. Гексахлорбутadiен используют для защиты виноградника от филлоксеры (бабочки). Гексахлорбутadiен — это продукт 1,3-бутadiена, в котором атомы водорода замещены хлором — $\text{CCl}_2=\text{CCl}=\text{CCl}_2$. Он относится к пестицидам (химическим ядовитым веществам). Общий термин «пестициды» означает химическое средство борьбы против болезнетворных микроорганизмов. В практике агрохимии в основном используются инсектициды — средства борьбы против вредных насекомых, гербициды — средства борьбы против диких растений, фунгициды — средства борьбы против грибковых заболеваний. Использование бензола в промышленности можно показать в следующей схеме:



ГЛАВА XVII

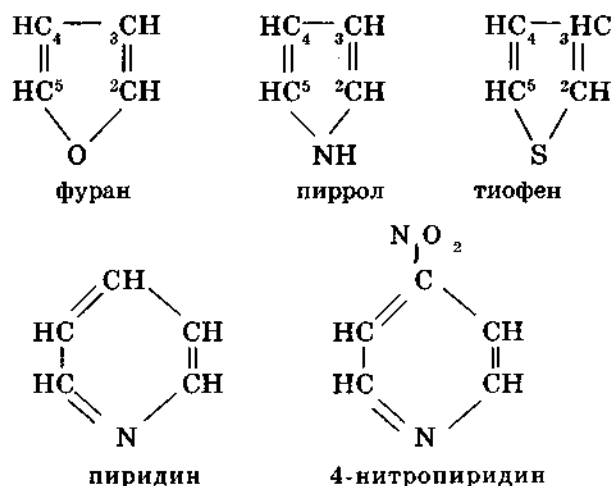
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соединения с замкнутыми цепями, в молекулах которых кроме атомов углерода присутствуют один или несколько атомов других элементов, называются *гетероциклическими*. Атомы других элементов в углеродном конце называются *гетероатомами* (с греческого *geteros* — разный, другой).

В образовании гетероцикла могут участвовать атомы элементов, имеющих валентность 2 и выше. Но самые устойчивые среди них и широко распространенные, хорошо изученные и имеющие большую значимость — это гетероциклические соединения, в молекулах которых присутствуют азот, кислород и сера. Циклы гетероциклических соединений могут состоять из трех, четырех, пяти, шести и т.д. членов. Кроме того, гетероциклы могут быть одно-, двух-, трехгетероатомными, судя по количеству гетероатомов, участвующих в образовании гетероциклов.

Гетероциклические соединения, состоящие из пяти и шести членов цепи, более устойчивы, поэтому чаще встречаются в природе и используются в большей степени.

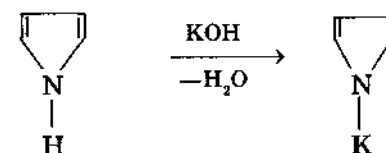
Значение гетероциклических соединений в повседневной жизни чрезвычайно велико. В крови, в хлорофилле зеленых растений, нуклеиновых кислотах, большинстве витаминов, антибиотиках, алкалоидах и в ряде лекарств, красках, инсектицидах содержатся гетероциклы.



Самыми важными среди гетероциклических соединений, состоящих их пяти членов и одного гетероатома, считаются фуран, пиррол и тиофен.

Пиррол — бесцветная жидкость, запахом похожая на хлороформ, почти не растворимая в воде, кипит при 130 °С. Впервые пиррол был обнаружен в составе масла, образующегося при сухой перегонке кости и в смоле каменного угля. При воздействии паров пиррола на палочку, смоченную соляной кислотой, палочка начинает тлеть. С этим связано название пиррола (греч. «*pir*» — огонь).

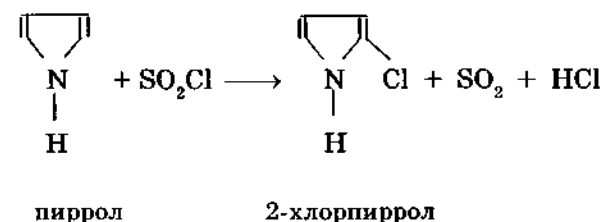
Химические свойства. Из-за наличия в его молекуле группы NH пиррол можно рассматривать как вторичный амин. Водород, входящий в группу амина, имеет кислотный характер и может легко замещаться калием или литием:



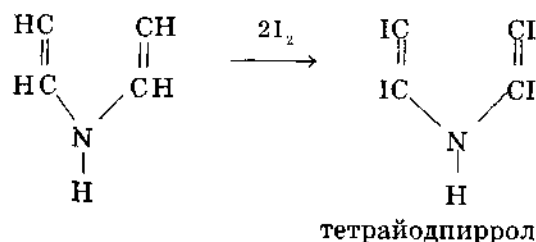
Пиррол, как и фуран, вступает в реакции замещения, обмена и разрыва цепи.

В молекуле пиррола электронная плотность у атомов углерода в положениях 2 и 5 больше, чем в положениях 3 и 4. Поэтому в реакциях замещения атомы-заместители занимают положения в основном 2 и 5. Если же эти положения заняты заместителями, то реакция замещения протекает в положениях 3 и 4.

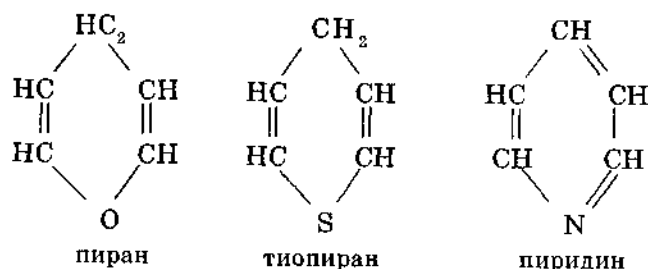
Пиррол быстро галогенизируется. При воздействии хлора образуется неустойчивый тетрахлорпиррол, а при воздействии эфирного раствора сульфохлора образуется 2-хлорпиррол:



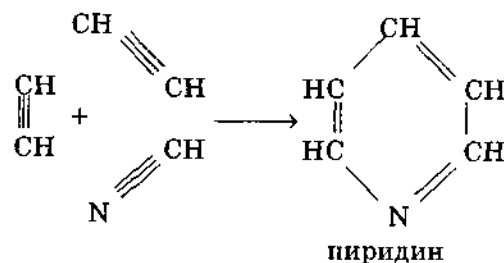
Воздействием раствора йода в йодиде калия на пиррол получают тетраiodпиррол — антисептическое вещество, называемое в медицине *йодолом*.



Если одна метильная группа в бензольном кольце замещена гетероатомами, то такое соединение называется *шести-членным гетероциклическим соединением*.



Более значимыми среди них считаются пиридин и его производные, которые больше встречаются в костном жире. Синтетический пиридин можно получить при помощи нескольких способов. Один из них — пропускание ацетилен и цианистой кислоты через раскаленные трубки:



Нуклеиновые кислоты — это высокомолекулярные вещества, состоящие из мононуклеотидных звеньев. Их молекулярная масса в несколько раз больше, чем у белков. Различают рибонуклеиновую (РНК) и дезоксирибонуклеиновую кислоты (ДНК). Они различаются по природе углеводов, входящих в состав нуклеиновых кислот. В РНК участвует углевод рибоза, а в ДНК — дезоксирибоза. При анализе продуктов гидролиза нуклеиновых кислот определили, что в их состав,

кроме углеводной части, входят также пиримидиновые и пуриновые основания и ортофосфорная кислота:

ДНК:	РНК:
Дезоксирибоза	Рибоза
Аденин	Аденин
Гуанин	Гуанин
Цитозин	Цитозин
Тимин	Урацил
H_3PO_4	H_3PO_4

Значит, РНК и ДНК отличаются друг от друга углеводной частью и пиримидиновыми основаниями. То есть в ДНК имеются цитозин и тимин, а в РНК — цитозин и урацил.

Мононуклеотиды в нуклеиновых кислотах связываются друг с другом через остатки фосфорной кислоты. Остаток фосфорной кислоты связывает пятый атом углерода углевода одного мононуклеотида с третьим атомом углерода углевода другого нуклеотида. В результате получается высокомолекулярное соединение полиэфирного вида.

Один конец макромолекулы нуклеиновой кислоты заканчивается остатками фосфорной кислоты (называется концом цепи), а другой конец — остатками молекулы углевода, в которой располагается свободный гидроксид спирта у третьего атома углерода (называется ОН — конец цепи).

Первичная структура нуклеиновых кислот представляет собой порядок последовательности нуклеотидных звеньев, связанных в сплетенную цепь полинуклеотида. Первичная структура одной части ДНК и РНК может быть представлена на рисунке 17.1.

Под *вторичной структурой нуклеиновых кислот* понимают пространственное строение из нуклеотидных цепей (рис. 17.2).

По предложенной Дж. Уотсоном и Ф. Криком в 1953 году вторичной структуре ДНК молекула ДНК представляет собой две длинные спиралевидные полидезоксирибонуклеотидные цепи, закрученные вокруг общей оси.

Гетероциклические основания, расположенные внутри каждой из двух спиралей, благодаря своим водородным связям удерживают спирали друг возле друга. При этом адениновые остатки одной цепи бывают связаны с остатками тимина другой цепи, а остатки гуанина — с остатками цитозина. Пуриновым основаниям одной цепи всегда соответствуют пиримидиновые основания второй цепи, и наоборот. Парные основания, такие, как тимин — аденин и цитозин — гуанин, называются *комплементарными* (дополняющими друг друга) основаниями.

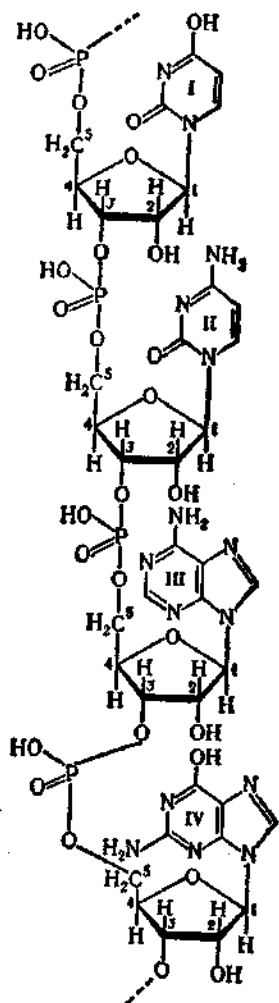


Рис. 17.1. Первичная структура одной части ДНК

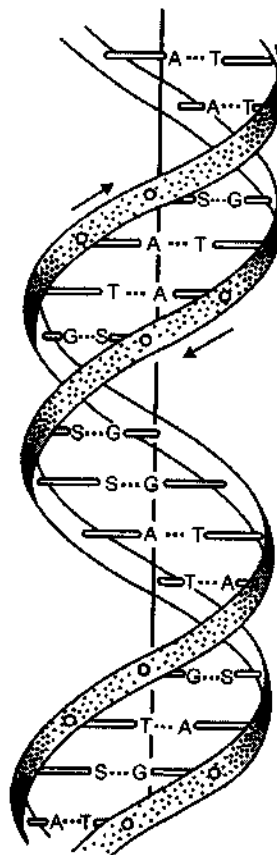


Рис. 17.2. Двойная спираль молекулы ДНК

По мнению американского ученого Е. Чаргаффа, взаимоотношения нуклеотидов, составляющих ДНК, подчиняются следующим закономерностям.

1. Количество пиримидиновых оснований равно количеству пуриновых оснований, то есть $\text{Ц} + \text{Т} = \text{А} + \text{Г}$

2. В любой ДНК: отношение молярного количества гуанина к молярному количеству цитозина равно отношению молярного количества аденина к молярному количеству тимина, а также равно единице.

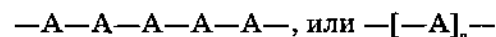
3. Количество оснований с аминогруппой, занимающих 4-е положение в пиримидиновом кольце и 6-е положение в пуриновом кольце, равно количеству оснований с оксогруппами в тех же положениях, то есть $\text{А} + \text{Ц} = \text{Г} + \text{Т}$

Необходимо отметить, что за счет комплементарности цепей ДНК претворяется в жизнь важная функция ДНК — сохранение и передача из рода в род наследственных знаков.

ГЛАВА XVIII ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

Высокомолекулярные вещества по своим свойствам сильно отличаются от низкомолекулярных соединений. Это объясняется большими размерами молекул полимеров и их полидисперсностью. Обычно вещества, имеющие молекулярную массу от 5000 до нескольких миллионов, считаются высокомолекулярными соединениями. Вещества, имеющие молекулярную массу от 500 до 5000, по своим свойствам не похожи ни на низкомолекулярные соединения, ни на высокомолекулярные. Поэтому формально их называют *олигомерами*.

Молекула высокомолекулярного вещества образуется из ста, тысяч и более атомов, связанных ковалентной связью, и обычно ее называют макромолекулой. Макромолекулы многих природных и синтетических полимеров бывают образованы из звеньев одинаковых элементов, многократно повторяющихся:



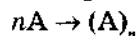
Соединения с такой макромолекулой называются *высокомолекулярными соединениями, или полимерами*, а низкомолекулярные соединения, используемые для их синтеза, — *мономерами*. Индекс «*n*» показывает количество звеньев в макромолекуле и обычно выражает *степень полимеризации* *P* высокомолекулярного вещества. *Степень полимеризации* равна отношению молекулярной массы полимера (*M*) к молекулярной массе мономера (*m*): $P = \frac{M}{m}$, отсюда $M = mP$, то есть молекулярная масса полимера равна произведению молекулярной массы звена элементов и степени полимеризации.

Вещества, состоящие из макромолекул, одинаковые по составу и строению, но разные по молекулярной массе (степени полимеризации), образуют полимергомологические ряды. На практике всякое высокомолекулярное соединение состоит из макромолекул различной длины, которые образуют сложный полимергомологический ряд.

18.1. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Реакция образования высокомолекулярного соединения из нескольких молекул, взаимосвязанных между собой ковалентной связью, называется *реакцией полимеризации*.

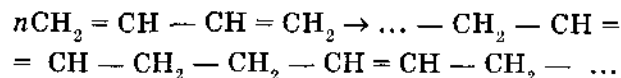
В реакции полимеризации не образуется нового дополнительного вещества, кроме полимера, то есть начальный состав мономера в ходе реакции не изменяется. В общем виде реакцию полимеризации можно выразить следующим образом:



Многие циклические или имеющие двойную связь в своем составе вещества могут вступать в реакцию полимеризации. В качестве примера можно привести полимеризацию имеющих двойную связь олефинов и их производных:



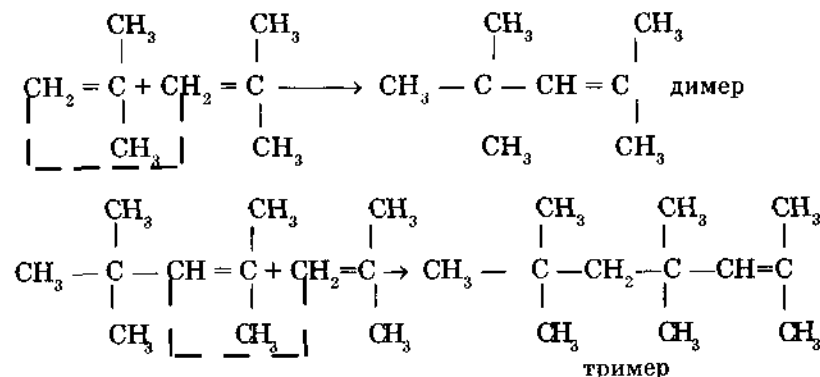
В реакцию полимеризации также вступает ацетилен и его винилпроизводные. В результате полимеризации количество ненасыщенных связей уменьшается и переходит в насыщенное состояние. Например, при полимеризации мономера с одной двойной связью образуется насыщенное полимерное вещество. Если у мономера имеются две двойные связи, то и в этом случае при полимеризации количество двойных связей будет постепенно уменьшаться. Например, рассмотрим образование полибутадиена из бутадиена:



Полимеризацией непредельных углеводородов получают полимеры с карбоцепью. Многие из этих полимеров имеют большое значение в промышленности, среди них — полиэтилен, полипропилен, полибутилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полистирол, полиакрилаты, поливинил-ацетат, полиизобутилен, полибутадиен, полихлорпинен и их совместные сополимеры.

В зависимости от скорости реакции процесс полимеризации бывает *цепным* или *ступенчатым*. При ступенчатой полимеризации взаимоприсоединение молекул мономера продолжается медленно и последовательно. Такую реакцию можно в любой момент остановить и получить в чистом виде димер, тример или тетрамер и т. д. При этом реакционная способность промежуточных веществ и начального мономера приблизительно одинакова и для дальнейшего продолжения реакции требуется хоть немного энергии активации. Присоединение мономеров и промежуточных продуктов реакции происходит за счет перехода какого-нибудь атома в другую молекулу, то есть за счет

миграционной деятельности этого атома. Примером этого типа полимеризации служит полимеризация изобутилена под действием серной кислоты:



Но нужно отметить, что средняя молекулярная масса полимеров, полученных таким способом, бывает невысокой. Итак, для протекания ступенчатых или миграционных процессов полимеризации необходимо наличие легкоподвижных атомов водорода в составе мономера. Среди олефинов и их производных почти нет веществ, отвечающих этим требованиям. Поэтому этот вид полимеризации используется редко.

В настоящее время почти все полимеры, имеющие промышленное значение, получают реакцией цепной полимеризации. Полимеры, полученные таким способом, имеют очень длинные молекулы, и их молекулярная масса доходит от нескольких тысяч до миллионов.

Образование таких длинных молекул происходит очень быстро — в считанные доли секунды.

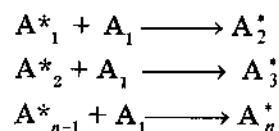
Всякий цепной процесс полимеризации состоит из трех элементарных реакций: образования активного центра, роста цепи и обрыва цепи.

Образование активного центра требует довольно много энергии и протекает медленно. Одна часть активизированных при помощи внешней энергии мономеров приобретает способность к росту, а другая часть возвращается в начальное состояние: $A_1 \rightarrow A_1^*$. Когда начинается цепная полимеризация, свободные радикалы — положительно или отрицательно заряженные частицы — ионы — образуют активный центр. Поэтому, в зависимости от состава активного центра, реакции делятся на радикальные и ионные реакции полимеризации. Реакции, начинающиеся под действием тепла, света, ультрафиолетовых, рентгеновских и радиационных лучей, а также под действием пероксидных веществ, азо- и diaзосоединений, называют *свободнорадикальными реакциями полимеризации*.

Реакции, начинающиеся с участием катализаторов — солей, щелочных металлов и их органических соединений, называются *реакциями ионной полимеризации*.

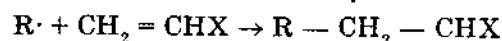
Примеры катализаторов: AlCl_3 ; BF_3 ; SnCl_4 ; Na ; K ; Li ; $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; LiC_4H_9 . Этот вид полимеризации также называется *каталитической полимеризацией*.

Рост полимерной цепи требует очень мало энергии активации и протекает с очень большой скоростью:

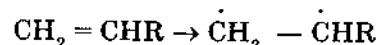


Обрыв цепи полимера не требует много энергии активации и протекает довольно быстро. Значит, чем больше скорость роста цепи полимера по отношению к скорости обрыва цепи полимера, тем длина молекулы полимера будет длиннее.

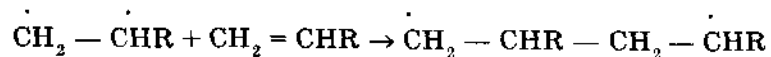
При радикальной полимеризации активный центр образуется за счет одного-двух неспаренных электронов, то есть под влиянием радикалов. Благодаря наличию у свободных радикалов неспаренных электронов они активно вступают в реакцию с мономерами, и в результате этого образуется активный центр, способный к росту:



Если реакция полимеризации протекает путем нагревания, то образование активного центра в основном идет следующим образом:



Молекула мономера превращается в бирадикал, и реакция роста протекает с обеих сторон бирадикала.



Эта реакция термической полимеризации поначалу протекает очень медленно и ускоряется при повышении температуры. Некоторые мономеры, такие как винилацетат, винилиденхлорид, акрилонитрил и тому подобные, при воздействии тепла совершенно не полимеризуются.

Полимеризация при воздействии энергии лучей называется *фотохимической полимеризацией*. В этом случае свободные радикалы образуются в результате поглощения квантовой лучевой энергии молекулами мономера.

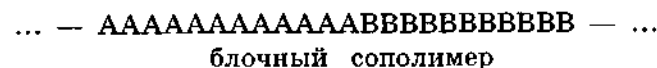
Реакция совместной полимеризации двух и более мономеров называется *реакцией сополимеризации*, а образующийся при этом полимер — *сополимером*.

Реакция сополимеризации является основным способом получения (синтеза) полимеров, отвечающих желаемым требованиям, так как путем изменения соотношений количеств и типов мономеров можно получать сополимеры, обладающие различными свойствами.

В реакции сополимеризации всякий мономер участвует в качестве второго компонента, обогащает образующийся полимер новыми особенностями и изменяет физико-химические свойства полимера. Например, на практике часто используют повышение растворимости полимера путем ослабления сил межмолекулярного взаимодействия.

В результате сополимеризации смеси двух мономеров с различной способностью полимеризации получаются макромолекулы, в составе которых можно встретить звенья обоих мономеров. Значит, свойства макрорадикала характеризуются особенностями мономерных звеньев в его составе.

Сварочные и блочные сополимеры. В целях улучшения свойств высокомолекулярных соединений в последние годы все шире используются *методы синтеза сварочных и блочных сополимеров*. Молекулы блочных сополимеров имеют линейное строение и образованы из двух или более видов мономерных звеньев. Если обозначить молекулы двух разных мономеров как А и В, то схематически макромолекулы обычного сополимера и блочного сополимера можно изобразить следующим образом:

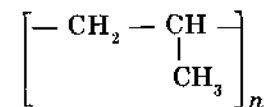


Эти два сополимера в химическом отношении имеют одинаковый состав, образованы из мономеров А и В, но благодаря тому, что мономерные звенья в ходе цепи расположены различным образом, все их свойства резко отличаются друг от друга.

Макромолекулы **сварочных** сополимеров бывают в разветвленном состоянии. Мономерные звенья, образующие их основную цепь, должны быть одинаковыми, а мономерные звенья, образующие боковые ответвления, должны отличаться от мономеров основной цепи.

18.2. НЕКОТОРЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ

Получение полипропилена путем полимеризации пропилена:



Как и полиэтилен, полученный при низком давлении, полипропилен бывает бесцветным и твердым, но по своим механическим свойствам превосходит полиэтилен.

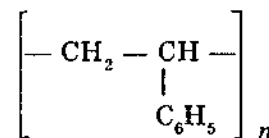
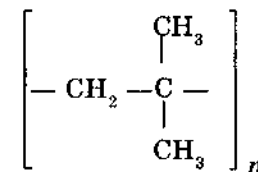
Полипропиленом пользуются в основном в электротехнике и радиотехнике. В последние годы появилась возможность производства из полипропилена химического волокна, не уступающего по свойствам самому прочному естественному волокну. Но для получения из полипропилена прочного волокна его молекулярная масса должна быть 40000–50000, а степень кристалличности — около 80–90 %. Полипропиленовое волокно легкое и дешевое, поэтому может использоваться в будущем как заменитель других видов волокон.

Полиизобутилен получают полимеризацией изобутилена в различных условиях.

Полиизобутилен — каучукоподобный полимер, в разных странах его называют оппанол, вистанекс, полибутен. При растягивании он может вытягиваться в длину, в 15 раз большую, чем его первоначальный размер. Полиизобутилен устойчив к воздействию атмосферы, кислорода и озона. Концентрированные растворы минеральных кислот и щелочей также не действуют на него. По этим своим качествам полиизобутилен считается лучше других полимеров.

Полистирол является самым простым представителем полиолефинов, он был впервые синтезирован в 1878 году.

Полистирол хорошо противостоит химическим жидкостям. Он не распадается в растворах щелочей и минеральных кислот, в спиртах и минеральных маслах не растворяется и при высокой температуре сохраняет свои механические свойства. Поэтому полистирол занимает важное место среди полимеров. Полистирол с относительно невысокой молекулярной массой используется в качестве лака. Также полистирол обладает хорошими диэлектрическими способностями, поэтому его широко используют в кабельной промышленности и электротехнике. Он может быть получен в виде прозрачной



На практике блочные и сварочные сополимеры получают из почти готовых полимеров, при их синтезе используют часто линейные полимеры — винильные мономеры. Для практической реализации процессов сварочной и блочной сополимеризации в основном необходимо образовать в составе макромолекулы центры различных активных групп (макрорадикалов, пероксидов, гидроксидов, карбоксидов, аминогрупп, двойных связей и т. д.) и присоединить к этим центрам молекулу второго полимера. Если эти активно действующие центры образуются внутри макромолекулы, то синтезируются блочные сополимеры, а если эти центры образовались в середине цепи — синтезируются сварочные сополимеры.

На практике такие активные центры могут образоваться в одно и то же время и на концах макромолекулы, и в ее середине. Поэтому и при блочной, и при сварочной сополимеризации могут образоваться оба типа сополимеров. Но, пользуясь специальными методами, можно синтезировать их по отдельности. Кроме того, сварочные и блочные сополимеры отличаются от обычных сополимеров своей растворимостью. Обычно сварочный сополимер отделяют от гомополимера посредством селективно растворяющих веществ.

Открытие синтеза сварочных и блочных сополимеров дало возможность получения разнообразных по своим свойствам полимерных материалов. Такие материалы имеют, с одной стороны, свойства двух полимеров, составляющих макромолекулу сополимера, с другой стороны, разветвленное расположение мономерных звеньев в макромолекуле придает этим материалам новые особенности. Например, путем сваривания (прививания) синтетических мономеров к макромолекуле какого-либо природного полимера можно получить новые полимеры с замечательными свойствами.

Блочные сополимеры в основном получают в результате взаимодействия двух или более линейных полимеров с мономерами. На практике блочные сополимеры синтезируются следующими способами:

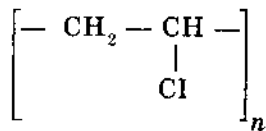
а) макромолекулы полимеров двух видов различными способами превращают в макрорадикалы, и в результате присоединения таких макрорадикалов образуются блочные сополимеры;

б) путем активизации макромолекулы какого-либо полимера получают макрорадикалы, затем, воздействуя на макрорадикалы каким-либо видом мономера, получают блочный сополимер;

в) путем конденсации макромолекул двух полимеров, имеющих различные функциональные группы на концах своих цепей, получают линейные блочные сополимеры.

стеклообразной массы, которая пропускает 9 % лучей и не впитывает влагу. Поэтому из него изготавливают разнообразные вещи, детали машин и даже предметы домашнего обихода.

Поливинилхлорид получают в результате полимеризации винилхлорида. Он представляет собой твердый полимер белого или желтоватого цвета; не кристаллизуется. Под действием пламени он не расплавляется и не горит, а только лишь разрушается.



В обычных условиях поливинилхлорид трудно растворяется в органических кислотах, при температуре выше 80 °C он хорошо растворяется в бензоле, хлорбензоле, в некоторых кетонах и эфирах. При обычных температурах поливинилхлорид хорошо противостоит действию концентрированной серной кислоты, разбавленной азотной кислоты и 20%-ных растворов щелочей. Но он не стойкий к действию солнечных лучей и тепла. Благодаря своей стойкости к различным агрессивным веществам поливинилхлорид широко используется для футеровки труб и сосудов в химической промышленности, для изоляции электрических проводов, изготовления искусственной кожи, линолеума, непромокаемых плащей.

Поливиниловый спирт широко используется во многих отраслях промышленности благодаря своей прочности, устойчивости к действию кислот и щелочей, стойкости к деятельности различных бактерий и микробов. Из него получают синтетические волокна, которые в 4–5 раз прочнее хлопкового волокна, не портятся под действием различных агрессивных жидкостей, ультрафиолетовых лучей. Поливиниловый спирт имеет большое значение для текстильной промышленности. Клей, приготовленный на основе поливинилового спирта, хорошо склеивает материалы и противостоит действию органических кислот и жидкостей. Поливиниловый спирт используют для производства различных материалов, тканей, труб. Благодаря тому, что волокна из поливинилового спирта гладкие и нежные, их используют вместо кетгута и шелка в хирургии.

Тефлон (политетрафтортилен). Хорошие диэлектрические свойства тефлона позволяют использовать его для изготовления изоляторов электрического тока высокой частоты. Непромокаемость тефлона в воде делает его еще более ценным и дает возможность использования его в кабельной промышленности. В химической промышленности из тефлона изготавливают различные предметы (стаканы, реакторы, краны, мембраны, насосы и т. д.), эластичные трубы различных диаметров. Эти предметы при любых условиях не разрушаются и не меняют свою форму. Прокладки, изготовленные из тефлона, хорошо герметизируют пространство между двумя металлическими поверхностями. Из тефлона различными

способами можно получить разные виды поропластов. Изготовленные из таких поропластов фильтры имеют большое значение для очистки агрессивных жидкостей. При помощи клея эти поропласты можно приклеить к любой поверхности. Пользуясь инертностью тефлона в различных средах, его используют в производстве кухонных принадлежностей. Посуда и ткани, изготовленные из тефлона, также используются для хранения лекарств в фармацевтике.

18.3. ИСКУССТВЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

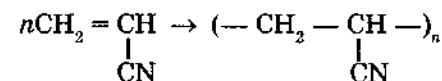
На вопрос, чем отличаются друг от друга синтетические и искусственные волокна, можно ответить следующим образом. *Искусственные волокна получают путем химической переработки природных полимеров, а синтетические волокна получают полимеризацией низкомолекулярных веществ.*

Самыми важными представителями синтетических волокон являются капрон, лавсан, хлорин, нитрон и энант.

Капрон относится к полиамидным волокнам, его получают из капролактама. Это внутренний циклический амид, образующийся за счет карбоксильной группы и аминогруппы E — аминокaproновой кислоты. Капрон не мнется и почти не меняется при носке. Но эта ткань подвергается действию кислоты, не стойкая к высоким температурам. Из капрона изготавливают кордовую ткань, из которой затем готовятся нужные каркасы для авто- и авиапокрышек. Шины, изготовленные из капрона, более устойчивы, чем шины, изготовленные из вискозы. Из капроновой смеси изготавливают пластмассы, отличающиеся прочностью и износостойкостью.

Лавсан — полиэфирное волокно, по своему составу является сложным эфиром этиленгликоля и терефталевой кислоты.

Нитроновое волокно производят из полиакрилонитрила. Полимеризация акрилонитрила идет по двойной связи его молекулы C = C, а тройная связь C ≡ N в полимеризации не участвует:



Прочность нитронового волокна превышает прочность шерсти в более чем два раза. Нитроновое волокно устойчиво к свету больше, чем любые другие волокна. Оно противостоит действию кислот и щелочей средней концентрации. Кроме того, это волокно хорошо удерживает тепло и по своей мягкости и нежности похоже на естественную шерсть больше, чем все другие волокна. Из нитронового волокна производят ткань для пальто и костюмов, трикотаж, искусственный мех, а также полотенца, скатерти, простыни, гардины и др.

18.4. УЗБЕКСКИЕ УЧЕНЫЕ-ХИМИКИ

В Узбекистане много известных ученых, внесших большой вклад в развитие химической науки, которыми созданы собственные школы.

Юнусов С. Ю. (1909) — узбекский ученый-химик, закончил в 1935 году химический факультет Среднеазиатского государственного университета, академик, основатель школы алкалоидной химии в Узбекистане. Начиная с 1955 г. участвовал в международных конгрессах (Швейцария, Франция, Англия, Индия и др.) с научными докладами по химии алкалоидов и растений. Под его руководством исследовано более 4 тысяч растений и доказано строение 245 алкалоидов. В медицине сейчас широко используются такие лекарственные вещества, как цитазин, галантамин, папаверин, протонин и др.

Усмонов Х. У. (1916–1990) — академик, доктор химических наук, его научные работы были посвящены физике и химии целлюлозы, хлопковому волокну, хлопковым остаткам и фтор-полимерам. Все работы, проведенные под его руководством, внедрены в производство. Способ получения немнущихся тканей широко используется ташкентским текстильным комбинатом, а полимерные лекарства — в медицине.

Толипов Ш. Т. — доктор химических наук, академик. Проводил научные исследования по применению фторсоединений в химическом анализе.

Его основные работы посвящены новым способам определения благородных и распространенных элементов в горных породах и продуктах производства.

Садыков О. С. (1913–1987) — ученый в области органических, биоорганических и природных соединений, академик, создатель собственной школы в области химии природных соединений. Под его руководством исследованы алкалоидные растения Средней Азии и выделено более 100 алкалоидов. Из листьев, черенков, цветков, стеблей хлопчатника были выделены различные высокомолекулярные углеводороды, спирты, стерины, тритерпины, углеводы, а также витамины А, Е, R, F.

Садыков О. С. считается одним из основателей новой науки в химии — биоорганической химии.

Ахмедов К. С. (1914) — академик, один из крупных представителей ученых коллоидной химии. Закончил Среднеазиатский государственный университет. Занимался научным исследованием в области растворимых в воде полиэлектролитов, получения низко- и высокомолекулярных соединений, целенаправленного изменения свойств строительных материалов. Ряд научных работ под его руководством удостоен иностранных патентов. Созданные К.С. Ахмедовым водорастворимые полимеры используются в разных отраслях народного

хозяйства и приносят государству экономическую выгоду. Он — лауреат премии Беруни Республики Узбекистан.

Аскарлов М. А. (1931). В 26 лет защитил кандидатскую, а в 36 лет — докторскую диссертации. В 1974 г. был избран членом-корреспондентом, в 2000 г. — действительным членом Академии наук Узбекистана. Кроме того, в качестве представителя Общества дружбы Узбекистан — Америка (1977–1992) был избран почетным гражданином таких городов США, как Миниаполис, Центпол и Детройт. Под его руководством защищено более 15 докторских и более 100 кандидатских диссертаций.

Рашидова С. Ш. (1943). В 1971 г. защитила кандидатскую, в 1983 г. — докторскую диссертации. С 2000 г. является Уполномоченным по правам человека в Олий Мажлисе. Академик Академии наук РУз, крупный специалист в области химических реакций в полимерных цепях. Ее научные работы посвящены разработке теоретических основ синтеза биологически активных полимеров, растениезащитных полимеров, многоцелевых лекарственных препаратов. С. Ш. Рашидова — директор Института химии и физики полимеров АН РУз, автор более 500 печатных работ в области химии полимеров, 3 монографий, более 40 авторских свидетельств, является редактором 4 сборников научных работ. За эффективный труд и заслуги в области международного сотрудничества С.Р. Рашидова награждена орденом «Дружбы», является депутатом Олий Мажлиса.

Тиллаев Р. С. (1927) — доктор химических наук, профессор. Занимается научными исследованиями, посвященными радиационно-химической сварке (прививанию) «винил мономеров» к некоторым систематическим полимерам.

Юлчибаев А. (1932) — доктор химических наук, профессор. Наибольшее значение имеют его работы, посвященные синтезу стойких полимеров, получаемых на основе сварочных сополимеров и полимеризаций молекулы «винил фторида».

Мусаев У. М. (1936–2007) — доктор химических наук, профессор; занимается научными исследованиями в области синтеза новых полимеров на основе алкалоидов и других физиологически активных соединений.

Сирлибаев Т. — доктор химических наук, профессор. Изучает свойства полимеров, полученных радиационной полимеризацией винил фторида и создает научные основы данного процесса.

Перечисленные выше ученые и их ученики — доктора химических наук Бобоев Т. Т., Тошмухамедов С. А., Асламов Н. А., Муфтахов А. и др. являются гордостью узбекской химической науки.

Мы, авторы данной книги, также гордимся тем, что продолжаем научные изыскания этих выдающихся людей.

18.5. ПРОБЛЕМЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Человек в своей деятельности всегда связан с природой, и эта связь неразрывна. Если эта деятельность не организована рационально и правильно, то рано или поздно возникнут проблемы, касающиеся самого человека и окружающей его природы. Широкое использование природных богатств, а также промышленное и бытовое загрязнение окружающей среды в период научно-технической революции усугубило общее отрицательное влияние человечества на природу.

Применение в Узбекистане неорганических удобрений и гербицидов загрязняет питьевые и подземные воды. Почва также загрязняется различными промышленными и бытовыми отходами. Много отходов образуется при добыче, переработке и использовании металлов и топлива. В определенном смысле ни одно из этих веществ не исчезает в природе бесследно. Компоненты, составляющие их, рассеиваются в непригодном для использования виде в малых концентрациях в воде, воздухе и почве и в форме отходов накапливаются в окружающей среде в больших количествах.

По сведениям специалистов, ежегодно в атмосферу нашей республики выбрасывается около 4 миллионов тонн вредных веществ. Половина из них приходится на оксиды углерода, 15 % — на углеводородные отходы, 14 % — на оксид серы (IV), 9 % — на оксид азота (II), 8 % — на твердые вещества и около 4 % — на специфические сильно ядовитые вещества. Отходы производства превратились в серьезную экологическую проблему. В настоящее время усилия наших ученых направлены на уменьшение количества отходов промышленности и сельского хозяйства, загрязняющих окружающую природную среду. В этих целях разрабатываются и устанавливаются сложные фильтры, дорогостоящие очистные сооружения, отстойники. Благодаря развитию биотехнологий можно добиться высокой эффективности природоохранных мероприятий. Энергия, получаемая от растений, может помочь в сохранении невозобновимых топливных ресурсов.

С помощью биотехнологий можно обрабатывать твердые и жидкие отходы. Это помогает решению актуальных задач. К так называемым безотходным технологиям относятся технологии использования лучей, мембраны, плазмы, так как благодаря им возрастает степень точности, и, соответственно, в несколько раз — эффективность безотходности.

В настоящее время у нас в республике разработана государственная программа по охране окружающей среды и рациональному использованию природных недр. В данной программе разработаны и предложены меры, связанные с рациональным природопользованием и ее охраной.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Основные понятия и законы химии	4
Глава II. Периодический закон и периодическая система элементов Менделеева	29
Глава III. Типы химической связи. Строение вещества ---	46
Глава IV. Скорость химических реакций, химическое равновесие	57
Глава V. Растворы. Дисперсные системы, истинные растворы и коллоидные растворы	63
Глава VI. Теория электролитической диссоциации	68
Глава VII. Реакции окисления—восстановления	78
Глава VIII. Неметаллы и их общие свойства	86
Глава IX. Общие свойства металлов	133
Глава X. Металлы главных групп	143
Глава XI. Металлы побочных групп	160
Глава XII. Основные понятия органической химии	175
Глава XIII. Углеводороды	186
Глава XIV. Кислородсодержащие органические соединения	216
Глава XV. Азотные органические соединения	262
Глава XVI. Карбоциклические соединения	276
Глава XVII. Гетероциклические соединения	286
Глава XVIII. Высокомолекулярные соединения. Полимеры	291