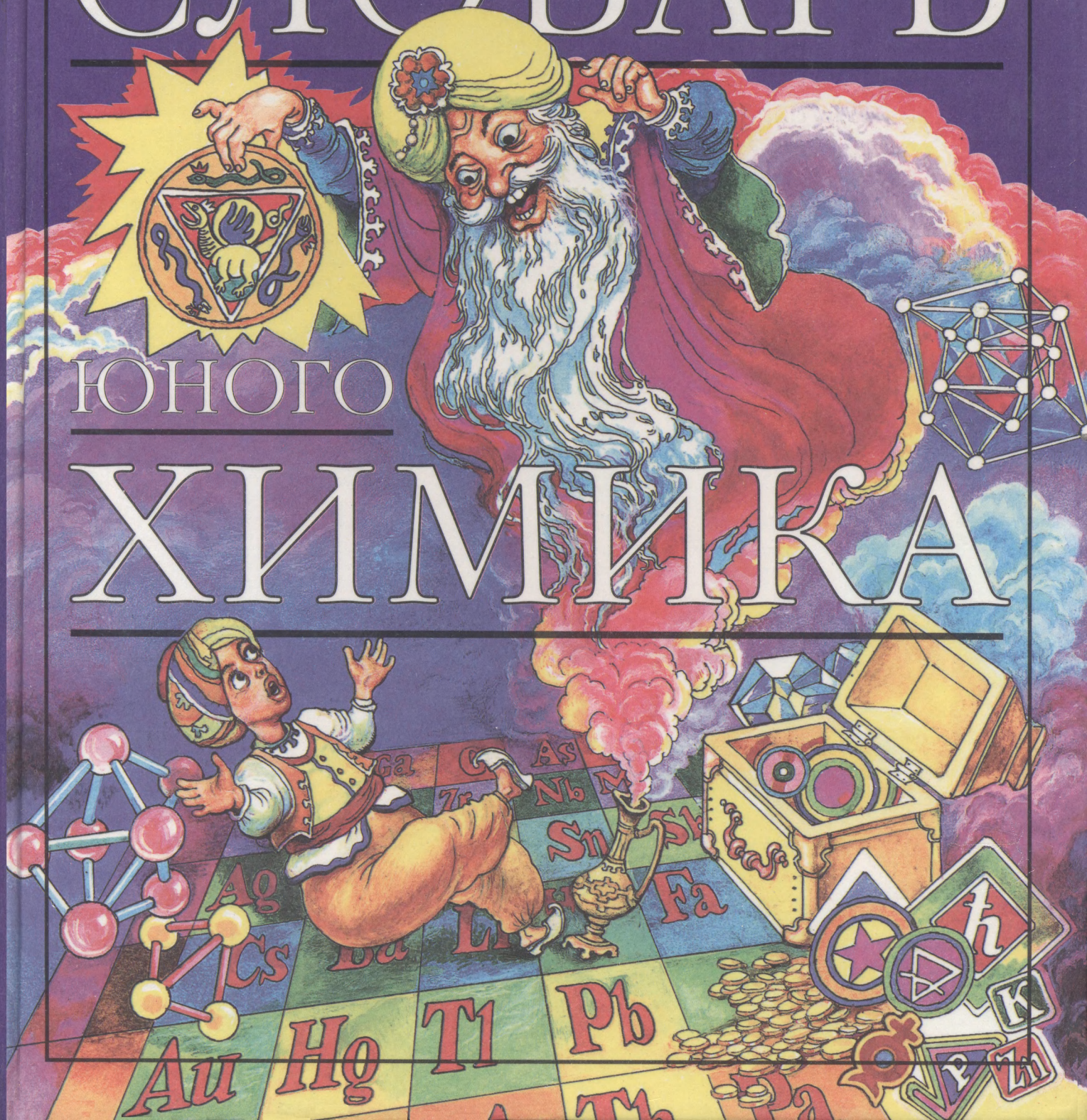




ЮНОГО

ХИМИКА



ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Группы Периоды	а I б	а II б	а III б	а IV б	а V б	а VI б	а VII б	а VIII б		
1	II						H ¹ _{1,0079} <i>1s</i> ¹ Водород	He ² _{4,0026} <i>1s</i> ² Гелий		
2	Li ³ _{6,941} <i>2s</i> ¹ Литий	Be ⁴ _{9,012} <i>2s</i> ² Бериллий	B ⁵ _{10,811} <i>2s</i> ² <i>2p</i> ¹ Бор	C ⁶ _{12,011} <i>2s</i> ² <i>2p</i> ² Углерод	N ⁷ _{14,0067} <i>2s</i> ² <i>2p</i> ³ Азот	O ⁸ _{15,999} <i>2s</i> ² <i>2p</i> ⁴ Кислород	F ⁹ _{18,998} <i>2s</i> ² <i>2p</i> ⁵ Фтор	Ne ¹⁰ _{20,179} <i>2s</i> ² <i>2p</i> ⁶ Неон		
3	Na ¹¹ _{22,989} <i>3s</i> ¹ Натрий	Mg ¹² _{24,305} <i>3s</i> ² Магний	Al ¹³ _{26,981} <i>3s</i> ² <i>3p</i> ¹ Алюминий	Si ¹⁴ _{28,086} <i>3s</i> ² <i>3p</i> ² Кремний	P ¹⁵ _{30,973} <i>3s</i> ² <i>3p</i> ³ Фосфор	S ¹⁶ _{32,06} <i>3s</i> ² <i>3p</i> ⁴ Сера	Cl ¹⁷ _{35,453} <i>3s</i> ² <i>3p</i> ⁵ Хлор	Ar ¹⁸ _{39,948} <i>3s</i> ² <i>3p</i> ⁶ Аргон		
4	K ¹⁹ _{39,098} <i>4s</i> ¹ Калий	Ca ²⁰ _{40,08} <i>4s</i> ² Кальций	21 44,956 Sc <i>3d</i> ¹ <i>4s</i> ² Скандий	22 47,90 Ti <i>3d</i> ² <i>4s</i> ² Титан	23 50,942 V <i>3d</i> ³ <i>4s</i> ² Ванадий	24 51,996 Cr <i>3d</i> ⁵ <i>4s</i> ¹ Хром	25 54,938 Mn <i>3d</i> ⁵ <i>4s</i> ² Марганец			
	29 63,546 Cu <i>3d</i> ¹⁰ <i>4s</i> ¹ Медь	30 65,38 Zn <i>3d</i> ¹⁰ <i>4s</i> ² Цинк	31 69,72 Ga <i>4s</i> ² <i>4p</i> ¹ Галлий	32 72,59 Ge <i>4s</i> ² <i>4p</i> ² Германий	33 74,921 As <i>4s</i> ² <i>4p</i> ³ Мышьяк	34 78,96 Se <i>4s</i> ² <i>4p</i> ⁴ Селен	35 79,904 Br <i>4s</i> ² <i>4p</i> ⁵ Бром	36 83,80 Kr <i>4s</i> ² <i>4p</i> ⁶ Криптон		
5	Rb ³⁷ _{85,478} <i>5s</i> ¹ Рубидий	Sr ³⁸ _{87,62} <i>5s</i> ² Стронций	39 88,906 Y <i>4d</i> ¹ <i>5s</i> ² Иттрий	40 91,22 Zr <i>4d</i> ² <i>5s</i> ² Цирконий	41 92,906 Nb <i>4d</i> ⁴ <i>5s</i> ¹ Ниобий	42 95,94 Mo <i>4d</i> ⁵ <i>5s</i> ¹ Молибден	43 98,916 Tc <i>4d</i> ⁵ <i>5s</i> ² Технеций			
	47 107,868 Ag <i>4d</i> ¹⁰ <i>5s</i> ¹ Серебро	48 112,41 Cd <i>4d</i> ¹⁰ <i>5s</i> ² Кадмий	49 114,82 In <i>5s</i> ² <i>5p</i> ¹ Индий	50 118,70 Sn <i>5s</i> ² <i>5p</i> ² Олово	51 121,75 Sb <i>5s</i> ² <i>5p</i> ³ Сурьма	52 127,60 Te <i>5s</i> ² <i>5p</i> ⁴ Теллур	53 126,904 I <i>5s</i> ² <i>5p</i> ⁵ Иод	54 131,30 Xe <i>5s</i> ² <i>5p</i> ⁶ Ксенон		
6	Cs ⁵⁵ _{132,905} <i>6s</i> ¹ Цезий	Ba ⁵⁶ _{137,33} <i>6s</i> ² Барий	57 138,905 La <i>5d</i> ¹ <i>6s</i> ² Лантан	72 178,49 Hf <i>5d</i> ² <i>6s</i> ² Гафний	73 180,948 Ta <i>5d</i> ³ <i>6s</i> ² Тантал	74 183,85 W <i>5d</i> ⁴ <i>6s</i> ² Вольфрам	75 186,207 Re <i>5d</i> ⁵ <i>6s</i> ² Рений			
	79 196,967 Au <i>5d</i> ¹⁰ <i>6s</i> ¹ Золото	80 200,59 Hg <i>5d</i> ¹⁰ <i>6s</i> ² Ртуть	81 204,37 Tl <i>6s</i> ² <i>6p</i> ¹ Таллий	82 207,9 Pb <i>6s</i> ² <i>6p</i> ² Свинец	83 208,980 Bi <i>6s</i> ² <i>6p</i> ³ Висмут	84 Po [209] <i>6s</i> ² <i>6p</i> ⁴ Полоний	85 At [210] <i>6s</i> ² <i>6p</i> ⁵ Астат	86 Rn [222] <i>6s</i> ² <i>6p</i> ⁶ Радон		
7	Fr [223] <i>7s</i> ¹ Франций	88 226,025 Ra <i>7s</i> ² Радий	89 [227] Ac <i>6d</i> ¹ <i>7s</i> ² Актиний	104 [261] Rf <i>6d</i> ² <i>7s</i> ² Резерфордий	105 [262] Db <i>6d</i> ³ <i>7s</i> ² Дубний	106 [263] Sg <i>6d</i> ⁴ <i>7s</i> ² Сиборгий	107 [262] Bh <i>6d</i> ⁵ <i>7s</i> ² Борий	108 [265] Hs <i>6d</i> ⁶ <i>7s</i> ² Хассий		
								109 [266] Mt <i>6d</i> ⁷ <i>7s</i> ² Мейтнерий		
								110 [272] <i>6d</i> ⁹ <i>7s</i> ¹		

Лантаноиды

58 Ce 140,12 $4f^1 5d^1 6s^2$ Церий	59 Pr 140,908 $4f^3 6s^2$ Празеодим	60 Nd 144,24 $4f^4 6s^2$ Неодим	61 Pm [145] $4f^5 6s^2$ Прометий	62 Sm 150,4 $4f^6 6s^2$ Самарий	63 Eu 151,96 $4f^7 6s^2$ Европий	64 Gd 157,25 $4f^7 5d^1 6s^2$ Гадолиний	65 Tb 158,925 $4f^9 6s^2$ Тербий	66 Dy 162,50 $4f^{10} 6s^2$ Диспрозий	67 Ho 164,930 $4f^{11} 6s^2$ Гольмий	68 Er 167,26 $4f^{12} 6s^2$ Эрбий	69 Tm 168,93 $4f^{13} 6s^2$ Тулий	70 Yb 173,04 $4f^{14} 6s^2$ Иттербий	71 Lu 174,97 $4f^{14} 5d^1 6s^2$ Лютеций
---	---	---	--	---	--	---	--	---	--	---	---	--	--

Актиноиды

90 Th 232,038 $6d^2 7s^2$ Торий	91 Pa [231] $5f^2 6d^1 7s^2$ Протактиний	92 U 238,039 $5f^3 6d^1 7s^2$ Уран	93 Np [237] $5f^4 6d^1 7s^2$ Нептуний	94 Pu [244] $5f^6 7s^2$ Плутоний	95 Am [243] $5f^7 7s^2$ Америций	96 Cm [247] $5f^7 6d^1 7s^2$ Кюрий	97 Bk [247] $5f^9 6d^1 7s^2$ Берклий	98 Cf [251] $5f^{10} 7s^2$ Калифорний	99 Es [254] $5f^{11} 7s^2$ Эйнштейний	100 Fm [257] $5f^{12} 7s^2$ Фермий	101 Md [258] $5f^{13} 7s^2$ Менделевий	102 No [259] $5f^{14} 7s^2$ Нобелий	103 Lr [262] $5f^{14} 6d^1 7s^2$ Лоуренсий
---	--	--	---	--	--	--	--	---	---	--	--	---	--



ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ
СЛОВАРЬ
ЮНОГО
ХИМИКА

Москва
«Педагогика-Пресс»

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ
СЛОВАРЬ
ЮНОГО
ХИМИКА

ДЛЯ
СРЕДНЕГО И СТАРШЕГО
ШКОЛЬНОГО
ВОЗРАСТА

УДК 087.5
ББК 24Я2
Э 68

Ответственные редакторы:
член-корреспондент РАН М. А. Прокофьев,
действительный член РАЕН Д. Н. Трифонов

Энциклопедический словарь юного химика/ Под
Э 68 ред. Д. Н. Трифонова. — 3-е изд, испр. и доп. — М.: Пе-
дагогика-Пресс, 1999. — 368 с.: ил.
ISBN 5-7155-0763-4

Словарь раскрывает основные понятия химической науки, рас-
сказывает об истории ее развития на протяжении веков, о значении
химии для хозяйственной деятельности человечества. В книге рас-
сказывается о жизни и деятельности выдающихся ученых, внесших
значительный вклад в развитие химической науки.

Для школьников среднего и старшего возраста

**УДК 087.5
ББК 24Я2**

ISBN 5-7155-0763-4

© Издательство «Педагогика», 1990
© Издательство «Педагогика-Пресс», 1999

...Рассказывали, что Леопольд Гмелин, известный немецкий химик первой половины XIX в., автор многотомного справочного издания «Руководство по теоретической химии», однажды обратился с шутливой просьбой к коллегам. Он увещевал исследователей на какой-то срок воздержаться от новых открытий, поскольку не успевал их описывать в своем справочнике. То было время, когда химия только формировалась как фундаментальная естественная наука. К концу XIX столетия объем химических знаний был уже столь обширен, что для их освещения требовались многостраничные фолианты, причем посвященные основным разделам химии — неорганической, органической, физической, аналитической, а также различным ее проблемам и теориям.

Ныне же, на рубеже тысячелетий, ни один «бытописатель» химии, пусть самый эрудированный и дотошный, не способен перечислить даже наиболее важные химические открытия и события второй половины XX в.

В разных странах мира работают сотни химических институтов и лабораторий, в которых трудятся сотни тысяч исследователей. Каждый день синтезируется не менее десятка новых соединений, ставятся сложнейшие эксперименты, возникают неожиданные идеи и новые теоретические представления. Число периодических изданий и монографий, специально освещающих достижения химии или уделяющих им должное внимание, не поддается точному определению.

Химику-профессионалу стало невозможно ориентироваться в этом безбрежном море информации, даже в той области науки, которая является непосредственной сферой его деятельности. На помощь ученому приходят реферативные журналы. Они регулярно сообщают сведения о содержании последних публикаций по химии.

Чтобы стать квалифицированным химиком-исследователем или педагогом, нужно долго и настойчиво учиться: легче тем, кто заинтересовался химией с юных лет. Однако ныне нельзя считать вполне образованным человека, который не приобрел знаний хотя бы о самых основных химических законах и понятиях. Поэтому химия — обязательный предмет в школах, колледжах, гимназиях и лицеях. Углубленно ее изучают во многих высших учебных заведениях. Каждый год издаются или переиздаются многочисленные учебники по химии. Разумеется, они не успевают отражать все новейшие достижения науки. В связи с этим необходима дополнительная литература: хрестоматии по химии, популярные книги и брошюры, пособия для учащихся. Сюда относятся также издания справочного и энциклопедического характера.

«Энциклопедический словарь юного химика» уже выходил в свет двумя изда-

ниями — в 1983 и 1990 гг. Настоящее, третье, естественно потребовало переработки и дополнений. По мере возможности были включены сведения о последних достижениях химической науки. Составлен новый список дополнительной литературы, полезной для углубленного ознакомления с теми вопросами и сведениями, которые освещаются в статьях словаря.

Статьи, раскрывающие содержание основных химических понятий и терминов, расположены в алфавитном порядке. Поиск той или иной статьи облегчается алфавитным указателем, помещенным в конце словаря. Если слова в тексте набраны *курсивом*, значит, в книге имеется отдельная статья с таким названием.

В конце книги дается хронология важнейших открытий и событий в области химии.

Член-корреспондент
РАН *М.А.Прокофьев*

Доктор
химических
наук *Д.Н.Трифонов*

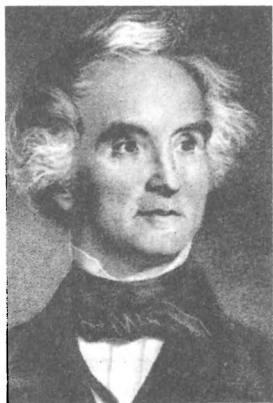
А

АГРОХИМИЯ

Агрохимия, или агрономическая химия, является составной частью агрономии и изучает химические и биохимические процессы, протекающие в растениях и среде их обитания (главным образом в почвах), а также разрабатывает способы химического воздействия на эти процессы для повышения плодородия почв и урожайности сельскохозяйственных культур. Наконец, в сферу действия агрохимии входит применение различных химических средств защиты растений и регуляторов их роста.

Некоторые агрохимические приемы стали использоваться в земледелии еще в древности (применение органических удобрений, навоза). Однако как самостоятельная научная дисциплина агрохимия сформировалась лишь в середине XIX в. Этому способствовало получение новых сведений и фактов, касающихся жизнедеятельности растений: выяснение роли воды и воздуха как источника питательных веществ. Очень важным оказалось наблюдение, что растения поглощают из воздуха углекислый газ и выделяют кислород. Существенное значение имело развитие

ЮСТУС ЛИБИХ (1803—1873)



Немецкий ученый — один из основателей *агрохимии* и создателей системы химического образования, президент Баварской академии наук, внес значительный вклад в развитие *органической химии*.

Уже в 21 год Ю. Либих стал профессором химии в Гисенском университете. В 1825 г. он организовал здесь лабораторию для практических занятий по химии, в которой работали многие известные ученые — А. Кекуле, А. Вюрц, Н. Н. Зинин, А. А. Воскресенский и другие. Ю. Либих ввел прогрессивную систему преподавания химии. Основой обучения были работы в лаборатории, где студенты овладевали методами эксперимента.

Для развития химической науки большое значение имели проведенные Ю. Либихом исследования природы и свойств органических соединений, усовершенствования методов анализа этих веществ.

В 1834 г. Либих сформулировал ведущие положения теории радикалов. Он считал радикалы главной частью органических веществ. За основу Либих брал

радикал эфира C_4H_{10} , который он назвал этилом и обозначил Е. При соединении этила с атомами или атомными группами образуются органические вещества (например: $E + O$ — эфир, $E + 2O$ — метиловый спирт, $E + O + H_2O$ — этиловый спирт). Следуя положениям теории радикалов, Ю. Либих и Ф. Велер провели синтез и изучили свойства многих органических соединений (бензальдегида, *алкалоидов* и др.). Либих впервые получил такие важные вещества, как уксусный альдегид, хлороформ и другие соединения, которые позже нашли применение в химической промышленности и медицине.

Ученый исследовал условия протекания органических реакций под влиянием некоторых *металлов* (прежде всего платины). В 1839 г. он выдвинул одну из первых теорий *катализа*. По его мнению, в присутствии катализатора, остающегося в реакции неизменным, происходит ослабление взаимного притяжения частей соединений. Это облегчает и ускоряет реакцию. Правильность этих представлений химики признали лишь через несколько десятков лет. На основании теории катализа Либих предложил рассматривать важнейшие природные процессы — брожение и гниение — как реакции, ускоряющиеся под действием биологических катализаторов — ферментов. Эти идеи ученого легли в дальнейшем в основу биохимических исследований (см. *Биохимия*).

представлений о том, что почвы служат источником минеральных солей для растительных организмов.

Среди основателей современной агрохимии в первую очередь надо назвать Жоржа Буссенго и Юстуса Либиха. Французский ученый предложил схему круговорота веществ в земледелии и подчеркнул особую роль азота в питании растений. Его знаменитый немецкий коллега обосновал теорию истощения почв в результате выноса из нее растениями питательных веществ, показав, что эти вещества могут быть возвращены в почву введением минеральных удобрений. Свою теорию Либих изложил в книге «Органическая химия в приложении к сельскому хозяйству и физиологии». Она увидела свет в 1840 г. и стала первым теоретическим руководством в деле приложения химических знаний к земледелию. Книга обосновывала «рацион» питания растений. По Либиху, он должен был включать углекислый газ, аммиак, воду, фосфорную, серную и кремниевую кислоты, оксиды калия, магния и железа. Главными «продуктами питания» растений служат три химических элемента: калий, фосфор и азот. Воззрения, излагавшиеся Либихом, вызвали настолько большой интерес, что его книгу незамедлительно перевели во многих странах. Однако в попытке применить свои идеи на практике ученый потерпел неудачу. Он запатентовал состав минерального удобрения, которое оказалось непригодным, поскольку содержало плохо растворимые вещества, почти не усваивавшиеся корневой системой растений.

Последователи Либиха выяснили причину ошибки. Производство эффективных минеральных удобрений вскоре приобрело промышленный масштаб. Немецкий ученый осознал свои заблуждения относительно механизма усвоения питательных веществ растениями. Новая работа Либиха «Химические процессы питания растений», написанная в 1862 г., содержала существенные поправки к его теории.

По мере развития агрохимических исследований выяснялось, что добавки ряда других химических элементов к удобрениям, притом в малых количествах, повышают их эффективность. К подобным микроэлементам относятся: бор, молибден, кобальт, медь, марганец, цинк.

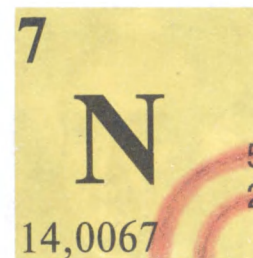
В наше время агрохимия кардинально отличается от классической — той, основы ко-

торой были заложены в прошлом веке. Прежде всего гораздо более совершенными методами исследований. Так, для выяснения важных нюансов механизма усвоения растениями различных элементов и путей миграции их в почвах широко применяется метод меченых атомов. Современная агрохимия опирается на фундаментальную теоретическую основу — сведения о веществах, содержащихся в растительных организмах (белках и углеводах); о закономерностях биосинтеза и обмена веществ в растениях; о способах влияния на рост и развитие растений; о защите их от болезней. Словом, «химия поля» («агрос» по-гречески — «поле») ныне стала одной из самых практически значимых химико-биологических дисциплин.

Развитие агрохимии в России началось в середине прошлого века и связано с именами М. Г. Павлова, А. Н. Энгельгардта, Д. И. Менделеева, В. В. Докучаева, К. А. Тимирязева и других, особенно следует выделить труды Дмитрия Николаевича Прянишникова (1865—1948). Он разработал научные основы фосфорилирования почв (обогащения их фосфором) и создал классическую теорию азотного питания растений (см. *Удобрения*).

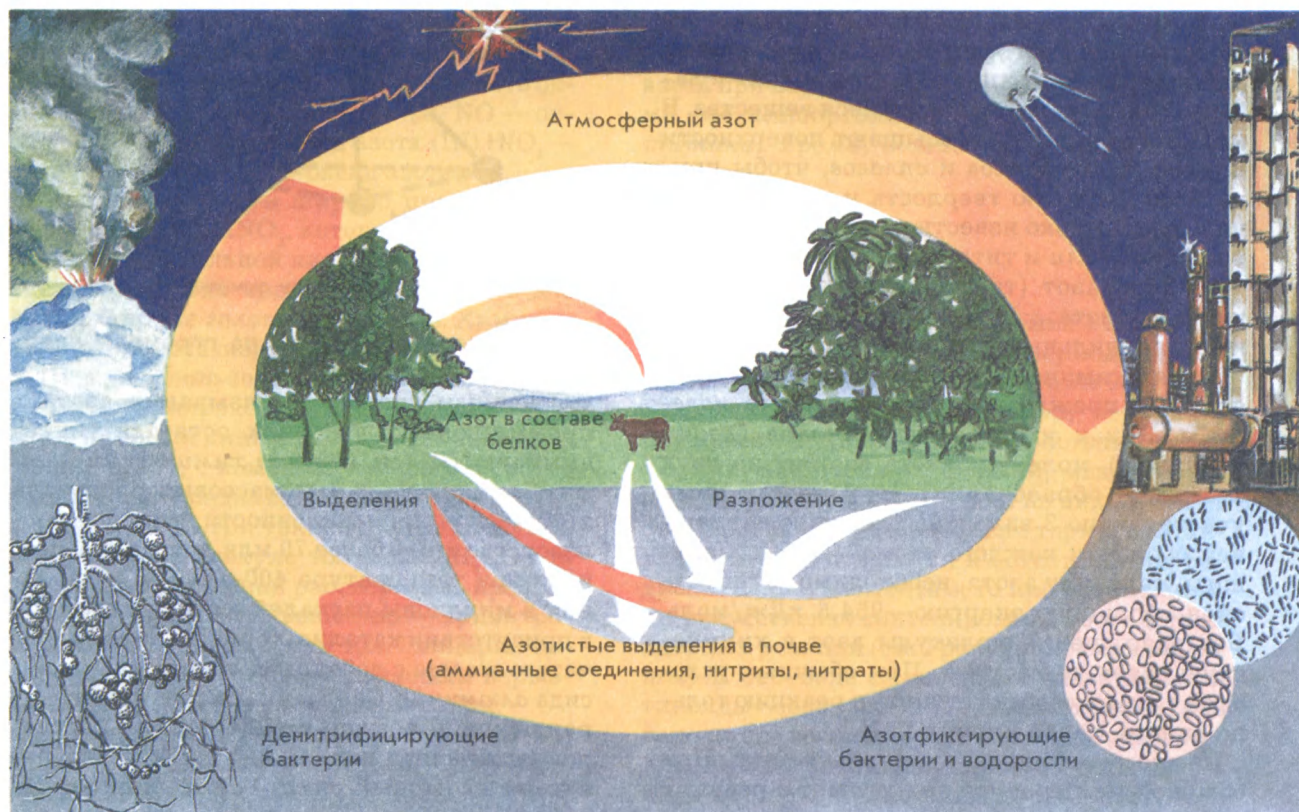
АЗОТ

Азот (лат. Nitrogenium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 7, атомная масса 14,0067.



Бесцветный газ, без вкуса и запаха. Один из самых распространенных элементов ($1 \cdot 10^{-2} \%$ от массы земной коры), главная составляющая часть атмосферы Земли ($4 \cdot 10^{15}$ т).

Слово «азот», предложенное французским химиком А. Лавуазье в конце XVIII в., греческого происхождения. «Азот» означает «безжизненный» (приставка «а» — отрицание, «зоэ» — «жизнь»). Именно так считал Лавуазье. Именно так считали его современники, в том числе шотландский химик и врач Д. Резерфорд, выделивший азот из воздуха чуть раньше своих известных коллег — шведа К. Шееле, англичан



Круговорот азота в природе.

Д. Пристли и Г. Кавендиша. Резерфорд в 1772 г. опубликовал диссертацию о так называемом нефитическом, т. е. неполноценном, воздухе, не поддерживающем горения и дыхания.

Название «азот» для нового газа казалось достаточно точным. Но так ли это?

Азот действительно, в отличие от кислорода, не поддерживает дыхания и горения. Однако дышать чистым кислородом постоянно человек не может. Даже больным дают чистый кислород лишь непродолжительное время. Очевидно, он не просто нейтральный разбавитель кислорода. Именно смесь азота с кислородом наиболее приемлема для дыхания большинства обитателей нашей планеты.

А разве справедливо называть безжизненным этот элемент? Чем подкармливают растения, внося минеральные удобрения? Прежде всего соединениями азота, калия и фосфора. Азот входит в состав бесчисленного множества органических соединений, в том числе таких жизненно важных, как белки и аминокислоты.

Для человечества чрезвычайно полезна относительная инертность этого газа. Будь он более склонен к химическим реакциям, атмосфера Земли не могла бы существовать в присущем ей виде. Сильный окислитель, кислород вступил бы с азотом в реакцию, и образовались бы ядовитые оксиды азота. Но будь азот действительно инертным газом, таким, например, как гелий, тогда ни химические производства, ни всемогущие микроорганизмы не смогли бы связать азот атмосферы и удовлетворить потребность всего живого в связанном азоте. Не было бы аммиака, азотной кислоты, необходимой для производства множества веществ, не было бы важнейших удобрений. Не было бы и жизни на Земле, ведь азот входит в состав всех организмов. На долю азота приходится около 3% от массы человеческого организма.

Элементарный, не связанный азот применяется достаточно широко. Это самый дешевый из газов, химически инертных в обычных условиях, поэтому в тех процессах металлургии и большой химии, где надо защищать активное соединение или расплавлен-

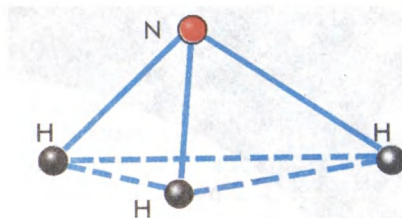
ный металл от взаимодействия с кислородом воздуха, создают чисто азотные защитные атмосферы. Под защитой азота хранят в лабораториях легко окисляющиеся вещества. В металлургии азотом насыщают поверхности некоторых *металлов* и *сплавов*, чтобы придать им большую твердость и износостойчивость. Широко известно, например, азотирование *стали* и титановых сплавов.

Жидкий азот (температура плавления и кипения азота: -210°C и -196°C) используют в холодильных установках.

Малая химическая активность азота объясняется прежде всего строением его *молекулы*. Как и у большинства газов (кроме инертных), молекула азота состоит из двух атомов. В образовании связи между ними участвуют по 3 валентных электрона внешней оболочки каждого атома. Чтобы разрушить молекулу азота, необходимо затратить очень большую энергию—954,6 кДж/моль. Без разрушения молекулы азот в химическую связь не вступит. При обычных условиях с ним способен вступить в реакцию только *литий*, давая нитрид Li_3N .

Намного активнее атомарный азот. При обычной температуре он вступает в реакции с *серой*, *фосфором*, *мышьяком* и некоторыми металлами, например со *ртутью*. Но получить азот в виде отдельных атомов сложно. Даже при 3000°C не наблюдается заметного разложения молекул азота на атомы.

Соединения азота имеют громадное значение и для науки, и для многих отраслей промышленности. Ради получения связанного



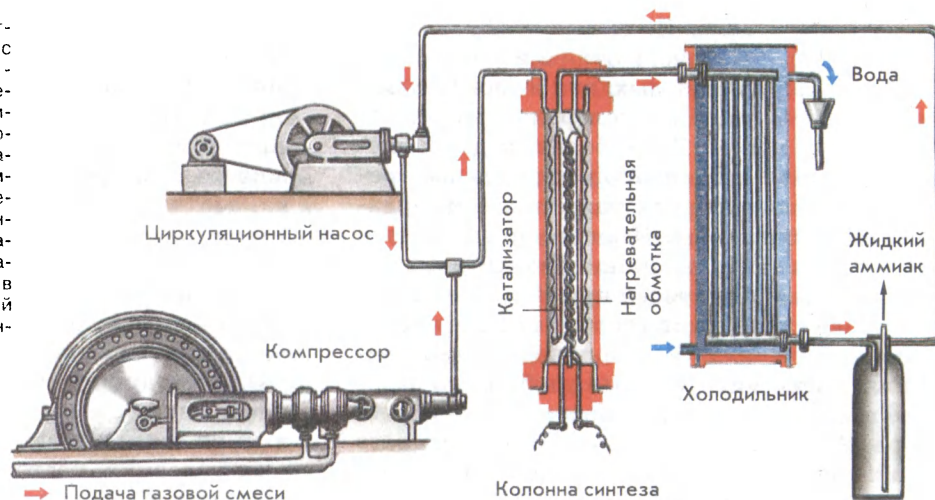
Строение молекулы аммиака NH_3

азота человечество идет на огромные энергетические затраты.

Основным способом связывания азота в промышленных условиях остается синтез аммиака NH_3 (см. *Синтез химический*). Аммиак — один из самых массовых продуктов химической промышленности, мировое производство его — более 70 млн. т в год. Процесс идет при температуре $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ и давлении в миллионы паскалей (сотни атмосфер), в присутствии катализаторов, например губчатого *железа* с добавками оксида *калия*, оксида *алюминия*. Сам аммиак используется ограниченно и обычно в виде водных растворов (аммиачная вода — как жидкое удобрение, нашатырный спирт — в медицине). Но аммиак, в отличие от атмосферного азота, довольно легко вступает в реакции *присоединения* и *замещения*. Да и окисляется он легче, чем азот. Поэтому аммиак и стал исходным продуктом для получения большинства азотсодержащих веществ.

Прямое окисление азота кислородом требует очень высоких температур (4000°C) или дру-

Синтез аммиака идет в гигантских колоннах синтеза, куда с помощью компрессора подается смесь водорода и азота. Реакция протекает под давлением в 300 ат и температуре около 500°C в присутствии катализатора. Образовавшийся аммиак NH_3 в холодильнике превращается в жидкость (конденсируется). Жидкий аммиак удаляется из системы, а непрореагировавшие газы поступают в циркуляционный насос, который снова подает их в колонну синтеза.



гих активных методов воздействия на прочные молекулы азота — электрического разряда, ионизирующего излучения. Известны пять оксидов азота: N_2O — оксид азота (I), NO — оксид азота (II), N_2O_3 — оксид азота (III), NO_2 — оксид азота (IV), N_2O_5 — оксид азота (V).

В промышленности широко применяется азотная кислота HNO_3 , которая одновременно является и сильной кислотой, и активным окислителем. Она способна растворять все металлы, кроме *золота* и платины. Химикам азотная кислота известна по крайней мере с XIII в., ею пользовались алхимики. Азотная кислота широко применяется для получения нитросоединений. Это главный нитрующий агент, с помощью которого в состав органических соединений вводят нитрогруппы NO_2 . А когда три такие группы появятся, к примеру, в молекуле толуола $C_6H_5CH_3$, то обычный органический растворитель превращается во взрывчатое вещество — тринитротолуол, он же тротил, или тол. Глицерин после нитрования становится опасным взрывчатым веществом — нитроглицерином.

Не менее важна азотная кислота в производстве минеральных *удобрений*. Соли азотной кислоты — нитраты, прежде всего нитраты натрия, калия и аммония, используются главным образом как азотные удобрения. Но, как установил академик Д. Н. Прянишников, растение, если ему предоставлена возможность выбора, предпочитает аммиачный азот нитратному.

Соли другой кислоты азота — слабой азотистой HNO_2 — называются нитритами и также довольно широко применяются в химической и других отраслях промышленности.

Получать соединения азота с минимальными энергетическими затратами при небольших температурах и давлениях ученые стремятся уже давно. Идею о том, что некоторые микроорганизмы могут связывать азот воздуха, высказал русский физик П. Коссович в конце XIX в., а выделил из почвы первую азотфиксирующую бактерию другой наш соотечественник — биохимик С. Н. Виноградский в 1890-е гг. Но лишь в последнее время стал более или менее ясен механизм связывания азота бактериями. Бактерии усваивают азот, превращая его в аммиак, который затем очень быстро входит в состав *аминокислот* и *белков*. Процесс идет при участии *ферментов*.

В последние десятилетия была открыта и изучена реакция фиксации молекулярного азота при нормальных условиях комплексными металлоорганическими соединениями *титана, хрома, молибдена, вольфрама и железа*.

АКТИНОИДЫ

Актиноиды — общее название 14 элементов седьмого периода периодической системы с порядковыми номерами 90 — 103. Это торий, протактиний, уран, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний, фермий, менделевий, nobelium, лоуренсий. Ни один из них не имеет стабильных *изотопов*, но если торий, протактиний и уран относятся к естественным радиоактивным элементам, то прочие актиноиды искусственно синтезированы посредством ядерных реакций (см. *Трансурановые элементы*). В переводе с греческого название «актиноиды» означает «подобные актинию»; оно дано по аналогии с названием «лантаноиды» для 14 элементов, от церия до лютеция, в шестом периоде таблицы Д. И. Менделеева ($Z = 58 — 71$).

Необходимо заметить, что термины «актиноиды» и «лантаноиды» использовались и используются преимущественно в отечественной научной литературе. Они были введены в 1948 г. русским химиком С. А. Щукаревым. За рубежом, как правило, употребляют понятия «актиниды» и «лантаниды» (т. е., соответственно, «идущие за актинием» и «идущие за лантаном»).

Представление о семействе актиноидов ввел в 1944 г. американский ученый Г. Сиборг. В соответствии со своей актиноидной теорией он предположил, что в атомах элементов, начиная с тория, происходит построение $5f$ -подоболочки так же, как у лантаноидов — заполнение $4f$ -подоболочки. Поэтому все 14 актиноидов стали помещать вместе с актинием в одну клетку периодической системы, а их совокупность располагать внизу, под рядом лантаноидов. Такое размещение актиноидов получило широкое распространение.

Между тем в результате изучения химии трансурановых элементов выяснилось, что сходство актиноидов с лантаноидами во многом носит формальный характер. Как извест-

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	Nb	Lr

Ряд
актиноидов.

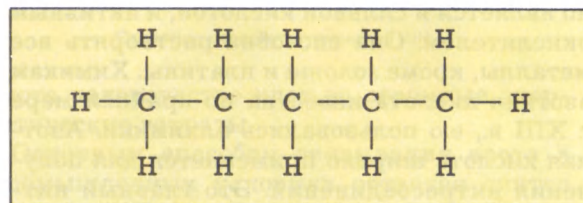
но, для лантаноидов преобладает степень окисления +3, и в этом состоянии они проявляют исключительное сходство. Напротив, для актиноидов было установлено существование гораздо большего числа степеней окисления — от +1 до +7. Так, получены соединения нептуния, плутония и америция, где эти элементы проявляют степени окисления +6 и +7, а также соединения шестивалентного кюрия. У элементов второй половины ряда актиноидов — эйнштейния, фермия, менделевия и нобелия неожиданно устойчивой оказалась степень окисления +2 (а у менделевия — даже +1). Современные работы показали: при сравнении 5f- и 4f-элементов достаточно отчетливое сходство обнаруживается между тяжелыми актиноидами и легкими лантаноидами; в то же время элементы первой половины семейства актиноидов имеют много общего в химическом поведении с переходными d-элементами предыдущих периодов менделеевской системы. Отсюда следует, что периодическое изменение свойств химических элементов седьмого периода характеризуется большим своеобразием. Это заставляет по-новому подходить к оценке явления периодичности в области элементов с высокими значениями Z.

Особенности химических свойств актиноидов объясняют двумя обстоятельствами. Во-первых, 5f- и 6d-электроны в атомах актиноидов (у элементов с $Z = 90$ — 96) близки по величинам энергий связи, а потому легко могут использоваться при химических взаимодействиях. Во-вторых, в области тяжелых элементов по мере роста Z заметно усложняется характер взаимодействия электронов в атомах, что сказывается на особенностях свойств соответствующих элементов.

АЛИФАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

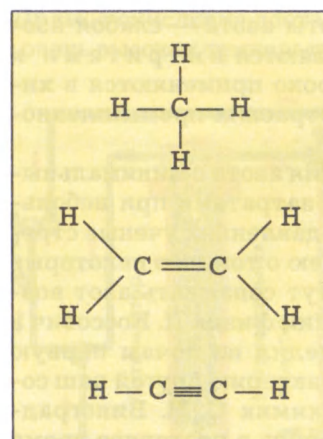
Алифатические соединения — органические вещества (углеводороды и их производные) с «открытой» (прямой или разветвленной) цепью углеродных атомов. Вот, на-

пример, формула одного из алифатических соединений — углеводорода пентана:



Общее название алифатических соединений происходит от греческого слова «алей-фар» — «жир». Их еще называют соединениями жирного ряда, так как первые структуры с длинными углеродными цепями обнаружены в составе *жиров*.

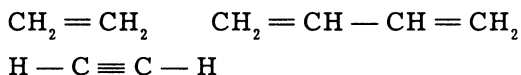
Если алифатические углеводороды имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, значит, в их молекулах все атомы углерода связаны только простыми связями. Это предельные, *насыщенные углеводороды*, или парафины. Простейший представитель насыщенных углеводородов — метан CH_4 . Предельные алифатические углеводороды содержатся в природном газе, нефти.



Структурные формулы
метана, этилена и
ацетилена.

Если содержание водорода в алифатических углеводородах меньше и их общая формула C_nH_{2n} , $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ и т. д., значит, там есть двойные или тройные связи между атомами углерода. Тогда их называют олефинами,

диолефинами, ацетиленами — непредельными, ненасыщенными углеводородами. Простейшие представители их — этилен, бутadiен и ацетилен:



В молекулах алифатических соединений могут содержаться различные функциональные группы: гидроксильная (—ОН), альде-

гидная ($-\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$), карбоксильная (—СООН) и

др. В таких случаях образуются алифатические спирты, альдегиды, карбоновые кислоты и т. д.

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ МАРКОВНИКОВ (1837—1904)



Русский химик-органик, создатель теории взаимного влияния атомов в молекулах, внес значительный вклад в изучение алициклических соединений, открыл нафены.

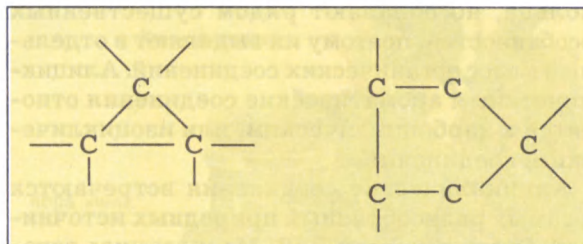
В. В. Марковников — один из первых учеников А. М. Бутлерова. После окончания в 1860 г. Казанского университета Марковников избрал своей специальностью органическую химию.

Молодой ученый одним из первых приступил к синтезу новых органических соединений на основании положений теории химического строения. Работы Марковникова во многом способствовали признанию этой теории. В 1865 г. Марковников сообщил о синтезе предсказанной теорией Бутлерова изомасляной кислоты. Он впервые получил предельную карбоновую кислоту разветвленного строения (см. Карбоновые кислоты).

Важное значение для развития представлений о строении органических соединений имело созданное В. В. Марковниковым учение о взаимном влиянии атомов в молекулах. Вслед за Бутлеровым Марковников считал, что сродство атомов элементов сильно влияет на сродство атомов других элементов, связанных с ними. Например, в оксиде углерода (IV) атом кислорода насыщает все сродство атома углерода и тем самым препятствует образованию других его соединений. Напротив,

АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Алициклические соединения — органические вещества, молекулы которых содержат замкнутые группировки (кольца, циклы) атомов углерода. Например:



В природе распространены алициклические соединения с 5- и 6-членными цикла-

водород и хлор при соединении с углеродом «придают остальному его сродству сильное стремление к дальнейшему соединению», в результате чего может образоваться «уплотненная частица с большим содержанием углерода». В докторской диссертации «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869) Марковников отметил, что это влияние передается «вдоль общей цепи химического действия, удерживающей все элементы в частице». На сродство атома в соединении влияет сродство всей остальной части молекулы. Эти представления Марковников подтвердил, проанализировав протекание реакций отщепления, присоединения, замещения, изомеризации и т. д. Установленные им закономерности получили впоследствии название «правил Марковникова».

С 1873 г. и до конца жизни профессор В. В. Марковников заведовал кафедрой химии Московского университета. Основным направлением его работы в этот период было изучение состава нефти, добываемой главным образом на Апшеронском полуострове. Из нефти он выделил углеводороды нового класса, циклические насыщенные шестичленные углеводороды (1883) и назвал их нафтенами (см. Нефтехимия, Алициклические соединения). Марковников обнаружил и первые пятичленные нафены, сам синтезировал многие циклопарафины, а также парафины с разветвленной цепью, изучил важную для практики реакцию каталитического превращения циклопарафинов в ароматические углеводороды (см. Ароматические соединения).

Один из основателей Русского химического общества (1868).

АЛКАЛОИДЫ

ми—циклопентаны и циклогексаны, хотя известны и другие, с большим или меньшим числом атомов углерода в цикле. В молекулах алициклических соединений могут содержаться функциональные группы атомов—гидроксильные, карбоксильные и др:

Ароматические соединения тоже содержат кольца, но обладают рядом существенных особенностей, поэтому их выделяют в отдельный класс органических соединений. Алициклические и ароматические соединения относятся к карбоциклическим, или изоциклическим, соединениям.

Алициклические соединения встречаются в самых разнообразных природных источниках. Русский химик В. В. Марковников доказал, что производные циклопентана и циклогексана входят в состав нефти, и поэтому назвал такие углеводороды нафтенами.

АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды — природные гетероциклические азотсодержащие физиологически активные органические соединения преимущественно растительного происхождения (см. *Гетероциклические соединения*) с основными свойствами. Кроме углерода, водорода и азота молекулы алкалоидов могут содержать серу, реже хлор и бром. Сходство с основаниями, наверное, не самое главное свойство алкалоидов. Но именно благодаря основным свойствам и, как следствие, способности алкалоидов реагировать с неорганическими и органическими кислотами многие из этих веществ были выделены из смесей. От арабского «аль-кали» (щелочь) и греческого «эйдос» (вид) происходит название группы этих разных по составу веществ.

В молекуле простейших алкалоидов — 10 атомов углерода, а самых сложных — более 50.

Алкалоиды были первыми веществами растительного происхождения, в составе которых обнаружили азот. Прежде считалось, что этот элемент присутствует лишь в органических веществах животного происхождения. Большинство алкалоидов (сейчас их известно несколько тысяч) выделено из растений: из семян опийного мака, коры хинного дерева и т. д.

Первый индивидуальный алкалоид — мор-



Чай китайский.

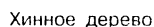


Мак снотворный.



Кофейное дерево.

фин $C_{17}H_{19}O_3N$ — был получен в 1803 г. французским химиком Ш. Дерсоном при действии щелочи на опий. Выяснилось, что новое вещество оказывает более сильное снотворное дей-



Кора хины

В промышленности синтезируются близкие по строению к алкалоидам эффективные синтетические лекарственные средства (новокаин и др.).

Большинство алкалоидов выделено из растений хинин — из коры хинного дерева, опий — из семян опийного мака и т. д. Многие алкалоиды — ценные лекарственные вещества, тонизирующие средства (чай, кофе). Некоторые из алкалоидов — сильные яды. Например, ядовитые вещества — стрихнин и др. — содержатся в плодах небольшого дерева чилибухи, которое растет в тропических странах. Из плодов этого дерева индейцы получали стрельный яд — кураре, который они использовали на охоте. На рисунке дана структурная формула одного из алкалоидов.



АЛЛОТРОПИЯ

Аллотропия — способность некоторых химических элементов существовать в виде двух или нескольких *простых веществ*, различных по строению и свойствам. Еще в XVIII в. был установлен удивительный факт: и алмаз, и самый обычный уголь при сгорании образуют углекислый газ — и ничего более. Следовательно, алмаз и уголь состоят из одного и того же элемента — углерода. Ученые знали также, что сера может существовать в разных кристаллических состояниях. Позже удалось обнаружить два «фосфора» — белый и красный. Все эти примеры обобщил в 1841 г. шведский химик *Й. Берцелиус* и предложил для этого явления название «аллотропия» (от греческих слов, означающих «другой» и «направление»).

В настоящее время известно более 400 аллотропических разновидностей простых веществ. Что же лежит в основе аллотропии? Единой причины, обуславливающей существование аллотропических видоизменений, нет. Например, в молекулах таких модификаций могут содержаться разные количества атомов, как у кислорода и озона (O_2 и O_3). Подобное различие характерно и для молекул двух разновидностей жидкой серы: S_8 и S_6 , но здесь есть и другая разница. В молекуле S_8 атомы серы образуют восьмичленное кольцо, тогда как молекулы S_6 — это линейные цепочки из шести атомов серы. Наиболее известным примером аллотропических видоизменений служат алмаз, графит и карбин (см. *Углерод*). Карбин был впервые получен в 1961 г. в нашей стране. Он представляет собой своеобразный линейный полимер углерода. Раньше ошибочно считали аллотропической разновидностью углерода сажу, однако ее кристаллическое строение оказалось таким же, как у графита.

Разновидность аллотропии — явление полиморфизма — способность одного и того же простого вещества существовать в разных кристаллических формах.

Строением кристаллов различаются, например, ромбическая и моноклинная сера, белое и серое олово.

Известное явление «оловянной чумы» — это не что иное, как переход белого олова в серое при низких температурах.

Три кристаллические модификации известны у железа, их принято обозначать греческими буквами α , β и γ .

Но больше всего аллотропических модификаций — шесть — образует *плутоний*. Эти разновидности имеют разные кристаллические решетки и последовательно переходят одна в другую при повышении температуры от 0° до 640° C (при этой температуре плутоний плавится).

АЛХИМИЯ

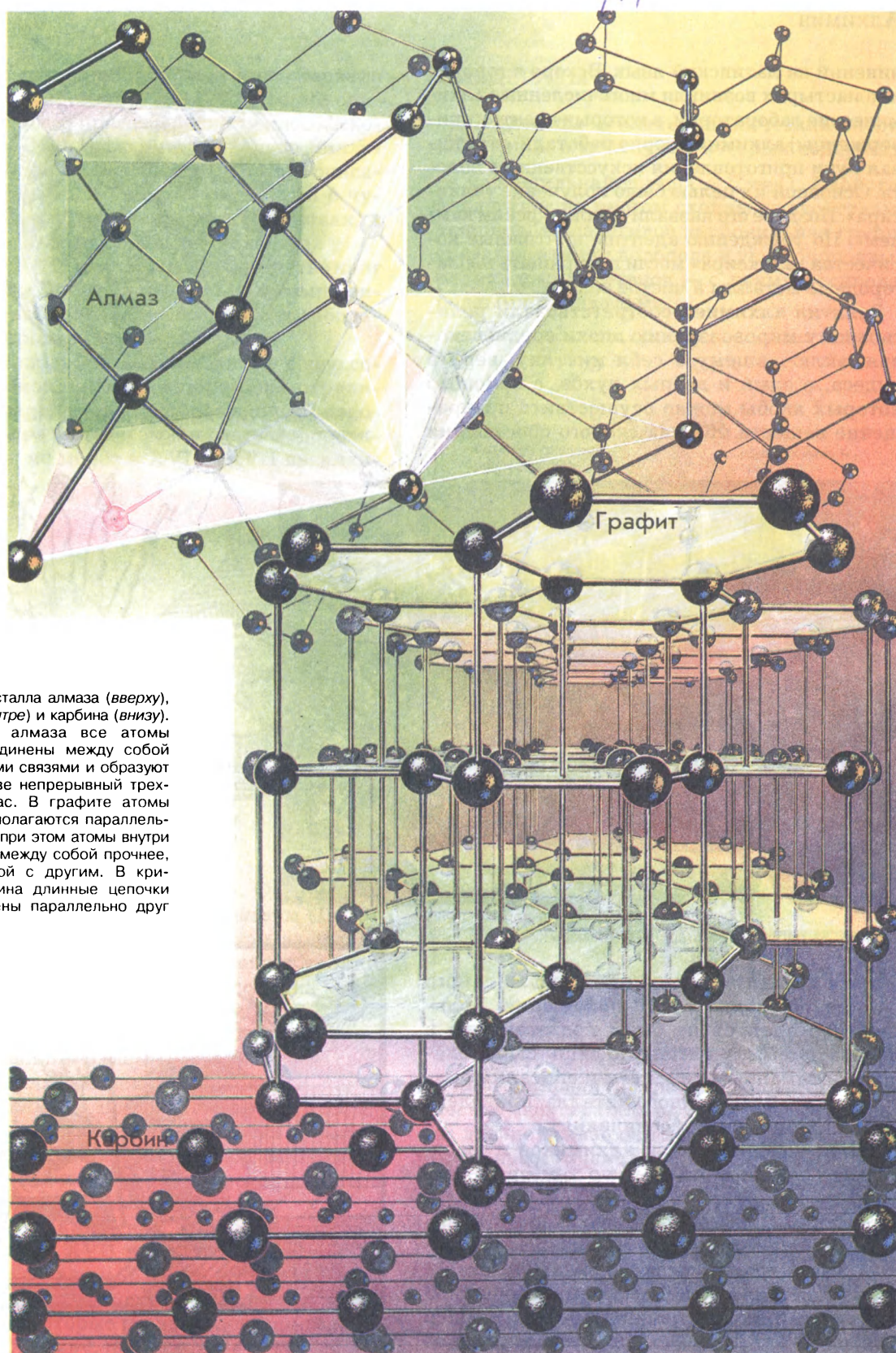
В древности развитие химии имело тесные связи с *металлургией*. Задолго до нашей эры были хорошо известны семь *металлов* — золото, серебро, медь, железо, олово, свинец и ртуть. Так как эти металлы имели много общих свойств — ковкость, блеск и другие, возникла идея общности их происхождения в земных недрах. Считали, что в глубинах земли под влиянием тепла образуются руды «несовершенных» металлов. Со временем в этих рудах происходит «созревание» металлов, их постепенное облагораживание. В конце концов они превращаются в самый «совершенный» металл — золото.

А нельзя ли ускорить «созревание» металлов искусственным путем? Эта мысль и легла в основу бесчисленных попыток «трансмутации» (превращения) металлов. Так возникла алхимия, и одна из главных ее целей состояла в отыскании путей превращения неблагородных металлов в золото. Само ее название (арабское) первоначально обозначало искусство добычи и переработки различных веществ для практических целей.

Древние алхимики занимались изготовлением золотоподобных сплавов. В III — IV вв. в египетском городе Александрии процветало «священное тайное искусство», и жрецы при храмах придумывали способы изготовления искусственного золота.

В VII в. арабы завоевали Египет и переняли приемы «тайного искусства» египетских жрецов. В эпоху арабской алхимии (VIII — XII вв.) возникла теория образования благородных металлов из серы и ртути. Следовало лишь взять эти вещества в «совершенных» отношениях и нагревать в присутствии особого «медикамента» — «эликсира».

Начиная с XIII в. большое распространение алхимические занятия получили в Западной Европе. Первые европейские алхимики были учениками арабов. Еще в середине XII в. появились переводы арабских алхимических со-



Строение кристалла алмаза (вверху), графита (в центре) и карбина (внизу). В кристалле алмаза все атомы углерода соединены между собой очень прочными связями и образуют в пространстве непрерывный трехмерный каркас. В графите атомы углерода располагаются параллельными слоями; при этом атомы внутри слоя связаны между собой прочнее, чем один слой с другим. В кристаллах карбина длинные цепочки атомов уложены параллельно друг другу.

чинений на латинский язык. Вскоре в городах и монастырях возникли многочисленные алхимические лаборатории, в которых адепты (приверженцы) алхимии упорно работали, отыскивая пути приготовления искусственного золота. Основной их целью было получение «эликсира». Позднее его называли «философским камнем». По убеждению адептов, ничтожные количества «эликсира» могли превращать неблагородные металлы в чистое золото.

Занятия алхимией соответствовали религиозному мировоззрению эпохи средневековья, включавшему в себя мистику, веру в чудеса, в злых и добрых духов, с помощью которых якобы можно осуществить превращение веществ. Жажда скорого обогащения



Магическая фигура из алхимической книги. Две руки показывают на кубок, в котором находятся 7 металлов.



Алхимик за работой (со старинной гравюры)



На большом пальце — селитра, указательном — железный купорос, среднем — нашатырь, безымянном — квасцы, мизинце — поваренная соль, на ладони — символ рыбы в сере (огне).

влекла к занятиям алхимией людей самого различного социального положения. Большинство адептов не были подготовлены к лабораторным занятиям и лишь слепо следовали туманным рецептам и описаниям изготовления благородного металла, приведенным в алхимических сочинениях.

Были, конечно, среди алхимиков и люди, достаточно образованные по тем временам. Широкую известность получил Альберт Большетдтский (1193 — 1280), прозванный Великим. Он был монахом-доминиканцем и большую часть жизни посвятил занятиям схоластической философией, магией, астрологией и алхимией. Его современник монах Роджер Бэкон (1214 — 1292) оставил несколько алхи-

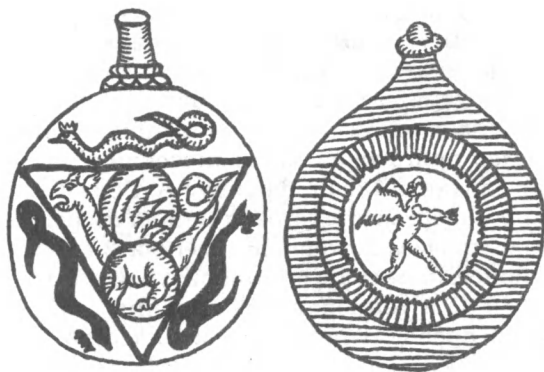


Дистилляционная печь (начало XV в.).

мических сочинений, и среди них «Зеркало алхимии», в котором в туманной форме описывается способ приготовления «философского камня». Врач и алхимик Арнальдо Вилланованский (ок. 1240 — ок. 1310) кроме описания «философского камня» рассуждал о чудодейственных лекарственных средствах, в том числе о всеисцеляющей «панацее».

В XV — XVII вв. появилось множество книг по алхимии, часть их подписана вымышленными именами. Число алхимических лабораторий в городах быстро множилось.

Эпоха Возрождения и связанные с нею социально-экономические перемены отразились на мировоззрении образованных европейцев. Вера в чудеса оказалась подорванной. И тем не менее в XVI — XVII вв. алхи-



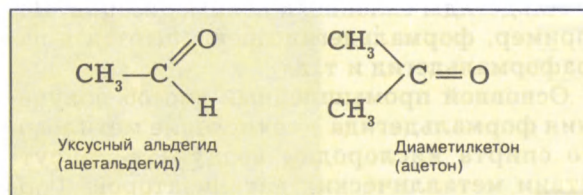
Алхимические символы.

мия по-прежнему процветала. Основатель ятрохимии Теофраст фон Гогенгейм (Парацельс), будучи знаменитым врачом, занимался и алхимией. Ему принадлежит теория «трех начал» — ртути, серы и соли, из которых будто бы состоят все вещества. В XVI в. большую известность приобрели сочинения монаха Василия Валентина. Описывая в своих книгах алхимические операции, он, как и другие алхимики, широко пользовался аллегориями, туманными выражениями и символикой. Вещества он обозначал, например, именами птиц и животных и изображал процессы символическими рисунками.

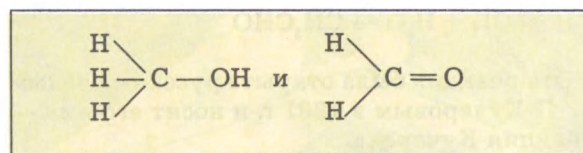
Увлечение алхимией стало ослабевать лишь к концу XVII в., когда начали развиваться естественные науки — физика, химия. От алхимического периода химия унаследовала некоторые реактивы, лабораторные операции, посуду, приборы.

АЛЬДЕГИДЫ

Альдегиды — класс органических соединений, в молекулах которых содержится карбонильная группа >C=O . Свойства альдегидов во многом сходны со свойствами кетонов. У альдегидов карбонильная группа связана с атомом водорода и углеводородным радикалом, у кетонов — с двумя углеводородными радикалами:



Группу атомов —C(=O)H называют функциональной группой альдегидов. «Альдегид» — сокращение от латинских слов, означающих «спирт, лишенный водорода». Действительно, если сравнить химические формулы альдегида и соответствующего ему спирта (имеющего то же число атомов углерода в молекуле), то можно видеть, что они отличаются друг от друга на два атома водорода: CH_2O — муравьиный альдегид, CH_3OH — метиловый спирт. Однако строение их различно: в молекуле спирта атом кислорода соединен с атомом углерода простой связью, а в альдегиде — двойной:



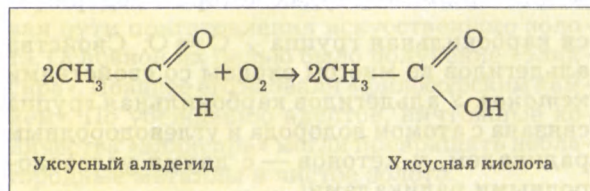
Карбонильная группа определяет специфические свойства альдегидов: за счет разрыва двойной связи они легко вступают в реакции присоединения.

Простейшие альдегиды: HCHO — муравьиный, или формальдегид; CH_3CHO — уксусный, или ацетальдегид. Они приобрели наибольшее практическое значение. Некоторые высшие альдегиды применяются как душистые вещества.

В отличие от кетонов альдегиды легко окисляются, превращаясь в карбоновые кислоты.

Алюминий

Так, при окислении уксусного альдегида образуется уксусная кислота, которая широко используется в промышленности и быту:



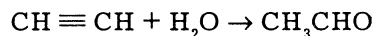
Альдегиды склонны к полимеризации. Например, формальдегид превращается в параформальдегид и т. д.

Основной промышленный способ получения формальдегида — окисление метилового спирта кислородом воздуха в присутствии металлических катализаторов. Формальдегид — бесцветный газ с резким, неприятным запахом, хорошо растворимый в воде. Он обладает антисептическими (обеззараживающими), а также дубящими свойствами.

40%-ный раствор муравьиного альдегида, называемый формалином, применяется для дезинфекции, для консервирования анатомических препаратов, в сельском хозяйстве для протравливания семян перед посевом.

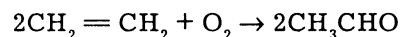
Формальдегид используется, в частности, в промышленности для производства пластических масс (полиформальдегида, фенолоформальдегидных и других полимеров).

Уксусный альдегид можно получить присоединением воды к ацетилену в присутствии катализатора (солей ртути):



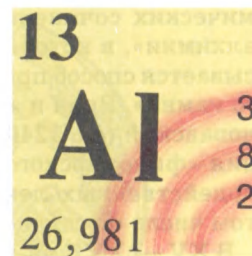
Эта реакция была открыта русским ученым М. Г. Кучеровым в 1881 г. и носит его имя — реакция Кучерова.

В настоящее время в промышленности уксусный альдегид в основном получают каталитическим окислением этилена:



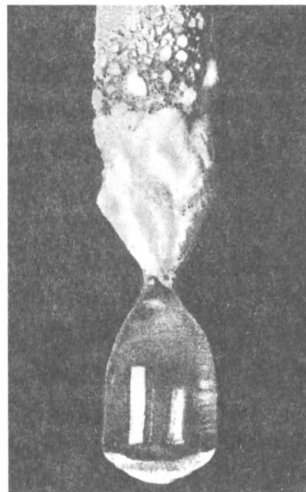
АЛЮМИНИЙ

Алюминий (лат. Aluminium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 13, атомная масса 26,981.



В земной коре содержится 8,80% алюминия; это третий по распространенности на нашей планете элемент, после кислорода и кремния. Он входит в состав глин, полевых шпатов, слюд. Важнейший минерал алюминия — боксит содержит 28 — 60% глинозема — оксида алюминия Al_2O_3 .

Алюминий — самый распространенный в природе металл, но в относительно чистом виде его впервые получил датский физик Х. Эрстед лишь в 1825 г. Немецкий химик Ф. Вёлер приготовил металлический алюминий в слитке; в 1854 г. француз А. Сент-Клер Девиль впервые приготовил металл посредством электролиза. Алюминий — легкий ($2,7 \text{ г/см}^3$), серебристый металл, с температурой плавления 660°C и температурой кипения 2452°C . Хорошо проводит тепло и электричество. Химически активен. Легко окисляется кислородом, правда, только на поверхности. Оксидная пленка Al_2O_3 надежно предохраняет металл от дальнейшего окисления. Но если порошок алюминия или алюминиевую фольгу сильно нагреть, то металл сгорает ослепительным пламенем, превращаясь в тот же оксид. Алю-



Так выращивают монокристалл рубина Al_2O_3



Алюминиевые сплавы могут входить в состав современных конструкций мостов

Алюминиевые сплавы широко используются в самолетостроении.

миний растворяется в соляной и серной кислотах, а также в водных растворах щелочей. При нормальной температуре реагирует с хлором и бромом, а с фтором, иодом и кислородом — лишь при нагревании.

В большинстве соединений алюминий трехвалентен, но при высоких температурах он способен проявлять и степень окисления +1 (реже +2). Из соединений этого металла самое важное, очевидно, оксид Al_2O_3 . Этой формулой выражается состав и глинозема, и очень твердого минерала корунда. Прозрачные кристаллы корунда, окрашенные примесями в синий цвет, называют сапфиром, в красный — рубином. Рубины и сапфиры в наше время получают искусственным путем в промышленных масштабах.

Еще долгое время после того, как алюминий получили в чистом виде, этот металл оставался очень редким и дорогим. Выделить его из природных соединений трудно, так как он очень крепко связан в них с кислородом и другими элементами. Алюминий можно получить электролизом расплава оксида алюминия, но плавится это вещество лишь при $2050^\circ C$, поэтому требуется слишком большая затрата энергии.

Технически важным металлом алюминий мог стать лишь при условии, что будет найден способ снизить температуру плавления



оксида алюминия хотя бы до $1000^\circ C$. Такой «обходной маневр» нашли почти одновременно американец Ч. Холл и француз П. Эрү. Они установили, что глинозем хорошо растворяется в расплавленном криолите — минерале состава $AlF_3 \cdot 3NaF$. Этот расплав и подвергают электролизу при температуре около $950^\circ C$ на алюминиевых производствах. Правда, вскоре после открытия Холла и Эрү выяснилось, что запасы криолита на Земле очень ограничены. Было организовано производство

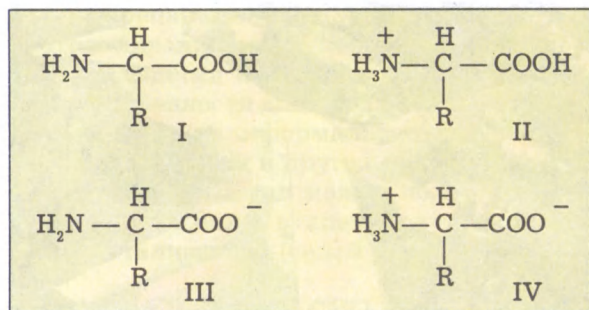
АМИНОКИСЛОТЫ

синтетического криолита, и сейчас алюминий самый дешевый из всех цветных *металлов*.

Большая часть производимого в мире алюминия идет для получения легких *сплавов*. К алюминию добавляют *медь, магний, кремний, цинк, марганец*, чтобы повысить его прочность. Алюминий называют главным металлом авиационной техники наших дней, он нужен также в транспортном машиностроении, судостроении, в химической промышленности и электротехнике. Алюминий очень технологичный металл: его можно обрабатывать давлением при нормальных и чуть повышенных температурах, изделия из него можно готовить методами прокатки, вытягивания, штамповки,ковки, прессовки.

АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислоты — класс органических соединений, молекулы которых содержат аминогруппы — NH_2 и карбоксильные группы — COOH . Наиболее важны аминокислоты общей формулы I, где R — обозначение заместителя при α -углеродном атоме.



Из соединений типа I построены все белки. Названия 20 важнейших аминокислот, входящих в белки:

Глицин	Цистеин	Аспарагин
Аланин	Метионин*	Фенилаланин
Валин*	Лизин*	Тирозин
Лейцин*	Аргинин	Гистидин
Изолейцин*	Глутаминовая кислота	Триптофан*
Серин	Глутамин	Пролин
Треонин*	Аспарагиновая кислота	

На рисунке изображена пространственная модель молекулы, даны структурные формулы 20 аминокислот, входящих в состав белков.

Все аминокислоты — бесцветные кристаллические вещества с высокими температурами плавления, растворимые в воде. Их своеобразие состоит в том, что они имеют в одной молекуле кислотную карбоксильную группу и основную аминогруппу. Поэтому они обладают *амфотерностью*, т. е. обнаруживают одновременно свойства и *кислот*, и *оснований*, а их молекулы в зависимости от условий среды могут существовать в форме катионов (положительно заряженных ионов, II), анионов (отрицательно заряженных ионов, III) или электронейтральных внутренних солей (биполярных ионов, IV).

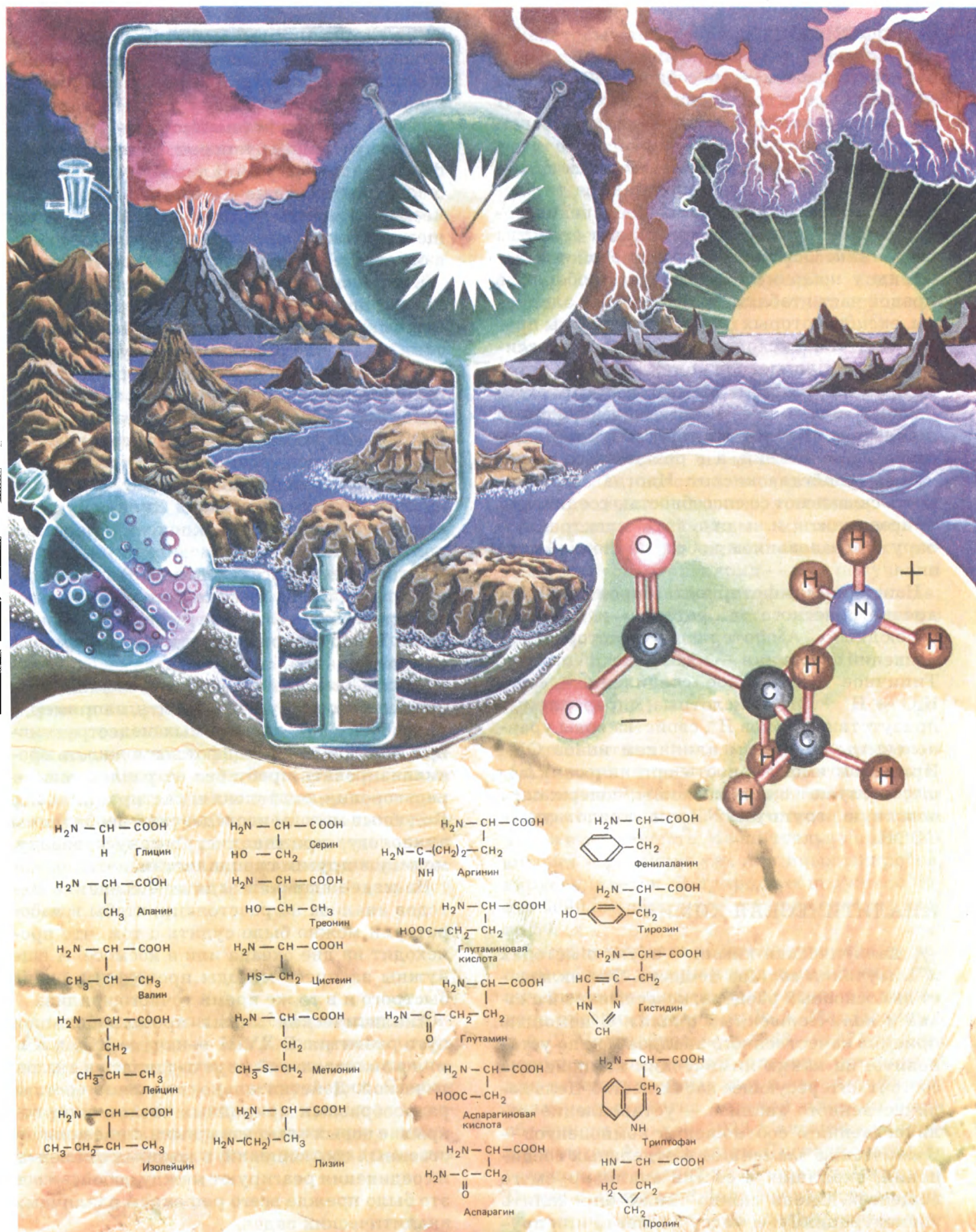
Методы *химического синтеза* аминокислот хорошо разработаны, и сейчас многие аминокислоты производятся химической промышленностью. Некоторые из них получают микробиологическим синтезом.

Благодаря присутствию аминной и карбоксильной групп аминокислоты образуют производные, характерные как для аминов (органических соединений, относящихся к основаниям), так и для *карбоновых кислот*. Известны также реакции с одновременным участием карбоксила и аминогруппы.

Многие аминокислоты находят применение, в частности, в медицине, животноводстве и ветеринарии.

В живых организмах аминокислоты используются для биосинтеза белков и других биологически важных соединений. Бактерии и растения могут синтезировать все необходимые им аминокислоты из более простых веществ. Однако в организме животных и человека некоторые аминокислоты синтезироваться не могут и поэтому обязательно должны поступать в организм с пищей. Они называются незаменимыми (приведенные незаменимые аминокислоты отмечены звездочками).

Поступление в организм незаменимых аминокислот определяется количеством и аминокислотным составом пищевых белков. Это надо учитывать при организации правильного питания.



АМФОТЕРНОСТЬ

Амфотерность — способность некоторых химических соединений в зависимости от условий проявлять кислотные или основные свойства.

В периодической системе химических элементов слева внизу располагаются те элементы, гидроксиды которых (соединения, содержащие группы OH) проявляют свойства оснований. Особенно ярко эти свойства заметны у щелочных металлов. Наоборот, в правой части таблицы расположены элементы, оксиды которых под действием воды превращаются в кислоты. Оксидам и гидроксидам многих элементов — тех, что находятся в середине таблицы Менделеева, присуща двойственность поведения. Взаимодействуя с сильными кислотами, они обнаруживают свойства оснований, а в реакциях со щелочами — свойства кислот. Иногда амфотерность связывают со способностью соединений присоединять или отдавать электронную пару с образованием координационной связи.

Название «амфотерность» происходит от древнегреческого «амфотерос» и означает «обоюдный». Амфотерность некоторых соединений алюминия — классический пример. Типичное амфотерное соединение — вода: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Кислотные, определяемые присутствием ионов H^+ , свойства воды уравновешены основным влиянием ионов OH^- . Примером амфотерности органических веществ служат аминокислоты, содержащие основную группу — NH_2 и кислотную — COOH .

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Аналитическая химия — наука о методах изучения состава веществ. Она включает два основных раздела: качественный анализ и количественный анализ. С помощью приемов качественного анализа можно установить, из каких химических компонентов состоит интересующее нас вещество. Цель количественного анализа — установление количественного соотношения компонентов — химических элементов и отдельных соединений, входящих в состав анализируемого вещества. Очень важно также определить концентрацию, т. е. массу элемента или дру-

гой составной части, отнесенную к единице объема или массы анализируемого образца.

В зависимости от характера компонентов, с которыми имеет дело ученый, говорят об анализе изотопном (см. *Изотопы*), элементном, структурно-групповом, молекулярном и фазовом (см. *Фазы*). Анализируя неорганические вещества, чаще всего определяют химические элементы и ионы. При анализе веществ и материалов органической природы важен и элементный анализ, и молекулярный.

Химический анализ применяется исключительно широко, он необходим при решении важных хозяйственных и научно-технических задач. Анализ стали по ходу ее выплавки (определение содержания углерода) — необходимое условие успешного проведения металлургического процесса. Без определения концентрации примесей, загрязняющих воду и воздух, невозможен контроль за состоянием окружающей среды. Химический анализ горных пород и руд служит существенной составной частью поиска и разведки полезных ископаемых.

А космические исследования? В значительной степени цель химического анализа космических объектов — изучение атмосферных газов Венеры, горных пород Марса, лунного грунта.

Сколько творческой энергии, знаний, изобретательности нужно вложить, например, в разработку так называемых неdestructивных методов, которые дают возможность проанализировать пробу без ее разложения — растворения, сплавления, растирания и т. д. Подобные методы исследований необходимы археологу, криминалисту, искусствоведам, медику и другим специалистам.

Не менее сложная задача — создание методов анализа на расстоянии, чтобы в лаборатории можно было судить о том, что происходит на дне океана или в космосе. А еще нужны экспресс-методы проведения очень быстрого и в то же время точного анализа.

Аналитическая химия прошла большой путь развития. В XVIII — начале XIX в. химия в значительной мере сводилась к аналитической. Действительно, изучение состава разнообразных природных соединений, открытие новых элементов, выявление количественных соотношений, в которых элементы и соединения реагируют между собой, — все это было прежде всего решением различных аналитических задач.

Термин «химический анализ» предложил в XVII в. английский ученый Р. Бойль. Выдающиеся химики XVIII — начала XIX столетия К. Шееле, А. Лавуазье, Г. Дэви, Й. Берцелиус были и крупнейшими аналитиками. Особенно много аналитической химией занимался шведский ученый Т. Бергман. Его, вероятно, можно считать одним из первых профессиональных химиков-аналитиков. Хорошо понимал значение химического анализа наш великий соотечественник М. В. Ломоносов и использовал его в своих исследованиях.

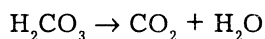
В XIX в. получили развитие классические методы анализа — гравиметрический, титриметрический, способы газового анализа. В конце столетия немецкий ученый В. Оствальд заложил теоретические основы аналитической химии, базирующиеся на изучении ионных равновесий в растворах.

XX век в небывалой степени обогатил аналитическую химию новыми, очень эффективными методами анализа. Современные аналитики широко пользуются и химическими, и физико-химическими, и физическими, и даже биологическими методами исследования. Один из самых точных методов анализа — радиоактивационный — позволяет обнаружить миллионные доли процента химического элемента в образце. Создаются совершенные приборы для исследований, промышленность выпускает разнообразные аналитические реактивы.

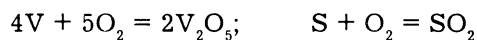
На наших глазах формируется новая наука о химическом анализе, корнями своими уходящая и в химию, и в физику, и в современную технику. Широкое использование достижений приборостроения, электронных вычислительных машин, автоматизации анализа — сегодняшний и завтрашний день этой науки.

АНГИДРИДЫ

Ангидриды — кислородсодержащие соединения, которые можно получить, отняв воду у кислородсодержащих кислот, как неорганических, так и органических. Слабая угольная кислота, например, настолько неустойчива, что теряет воду даже при комнатной температуре, целиком распадаясь на два оксида:



Некоторые ангидриды получают лишь при повышенной температуре. Так, уксусный ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ образуется в результате термического расщепления паров уксусной кислоты. Ангидриды неорганических кислот могут быть получены прямым окислением некоторых металлов и почти всех неметаллов:



Многие неорганические ангидриды гигроскопичны. Например, фосфорный ангидрид P_2O_5 , активно поглощающий водяные пары, — один из самых известных осушителей.

Ангидриды органических карбоновых кислот образуются при отщеплении молекулы воды от двух карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) и могут содержать остатки различных кислот. Существует, например, смешанный ангидрид уксусной и муравьиной кислот CH_3COOOCH , который, в отличие от ангидрида муравьиной кислоты, устойчив.

Ангидриды карбоновых кислот широко применяются в различных химических синтезах: уксусный ангидрид — при получении ацетилцеллюлозы и аспирина, ацетанилида; фталевый — в производстве синтетического волокна, красителей и т. д.

АНТИБИОТИКИ

Антибиотики (что в переводе означает «против жизни») — органические вещества, синтезируемые некоторыми микроорганизмами, и продукты химического видоизменения этих веществ. Избирательно подавляют рост и развитие тех или иных микробов, вирусов, клеток. В природе обнаружено более 6000 антибиотиков, но применяется около 50.

Антибиотическое действие вещества, выделяемого некоторыми плесневыми (микроскопическими) грибами, было впервые установлено русскими учеными В. А. Манассеиным и А. Г. Полотебновым в 1868 — 1871 гг. Они использовали зеленую плесень (пеницилл) для лечения гнойных ран и язв. Антибактериальные свойства зеленой плесени были объяснены только в 1928 г. английским микробиологом А. Флемингом. Проводя опыты, он заметил, что в одной из лабораторных чашек Петри с культурой болезнетворного микроба — стафилококка — выросла зеленая коло-

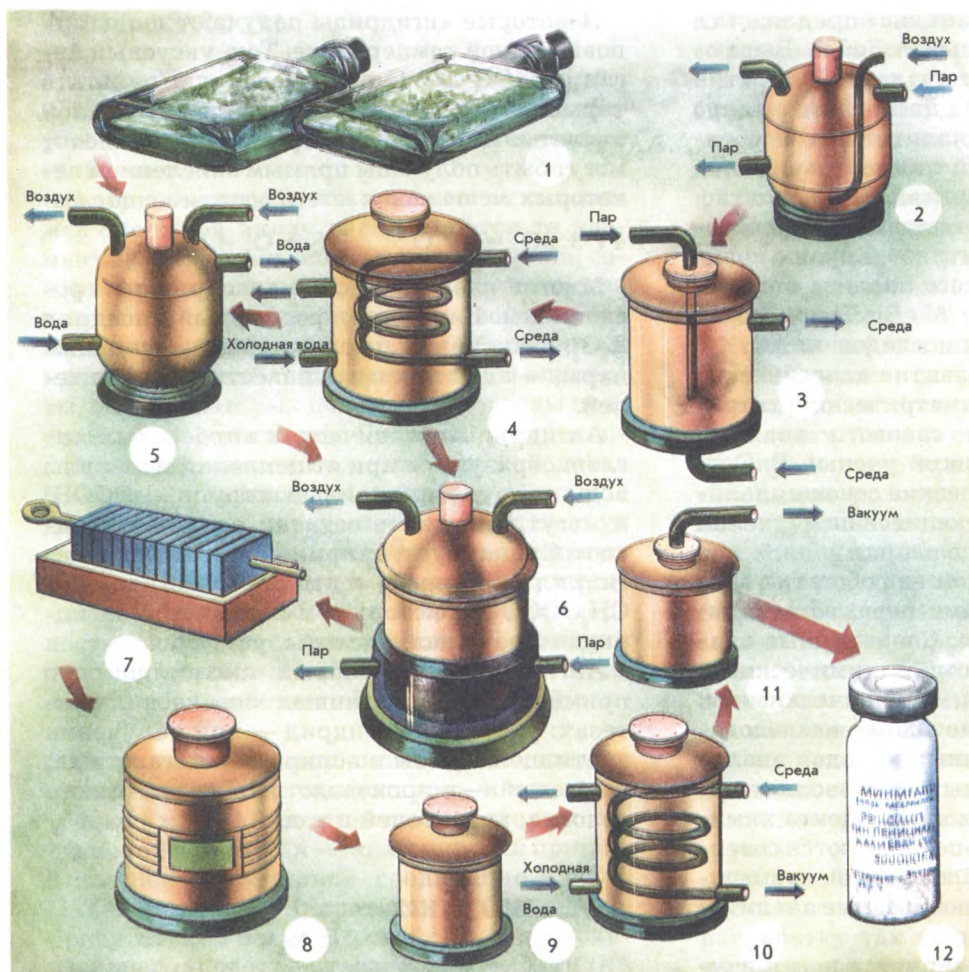


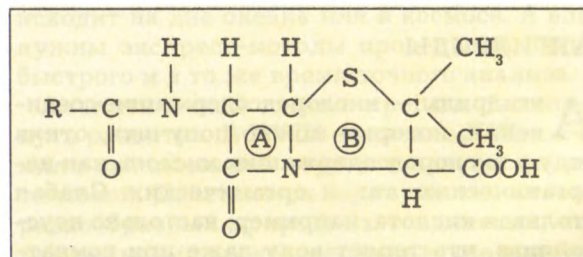
Схема получения пенициллина

1 — выращивают чистую культуру грибка пенициллина, 2 — одновременно готовят питательную среду, 3 — стерилизуют; 4 — охлаждают; 5 — выращивают посевной материал; 6 — посевной материал вносят в чаны с питательной средой; 7 — фильтр; 8 — чан; 9 — цикл выделения пенициллина методом замены растворителя, 10 — заморозка; 11 — удаление льда; 12 — упаковка.

ния пеницилла и находящиеся вблизи стафилококки как бы растаяли, исчезли. Флеминг предположил, что пеницилл выделяет какое-то вещество, которое губит микробы. Это вещество, не полученное тогда еще в чистом виде, он назвал пенициллином. Спустя десятилетие английские биологи Х. Флори и Э. Чейн, используя данные Флеминга, выделили из жидкости, в которой выращивался грибок, кристаллический пенициллин. Химический синтез пенициллина был осуществлен в 1946 г., а в 1949 г. рентгенографически было установлено его строение. Уже в 40-х гг. новое лекарство нашло широкое применение в медицине.

Что же представляет собой пенициллин с химической точки зрения? Плесени вырабатывают несколько близких по строению пенициллинов, относящихся к классу *гетеро-*

циклических соединений. В основе структуры их молекул лежит бициклическая система, образованная двумя кольцами атомов: β -лактамным кольцом (А) и тиазолидиновым кольцом (В):



В зависимости от состава радикала R бывают различные типы пенициллинов: гептилпенициллин, бензилпенициллин (самый рас-

пространенный), оксипенициллин. Это природные антибиотики. Но в группу пенициллинов входят и полусинтетические препараты. Из бензилпенициллина, образованного плесенью, под действием особого фермента выделяется 6-аминопенициллановая кислота. Химическим путем к ней присоединяют различные радикалы. Образуются антибиотики, более активные, чем природные пенициллины. Есть и синтетические антибиотики, в том числе известный синтомицин. Широко применяются также стрептомицин, тетрациклин, эритромицин, грамицидин и многие другие антибиотики. Они помогают бороться с заболеваниями, вызываемыми различными микробами. Действие каждого из них подобно «магической пуле», избирательно поражающей определенный вид болезнетворных микроорганизмов.

Но могущество антибиотиков оказалось далеко не столь беспредельным, как представлялось 30 — 40 лет назад. Среди мириад микроорганизмов встречаются микробы, обладающие устойчивостью к этим препаратам. Для борьбы с ними ученые создают новые антибиотики. И всё же новые, очень устойчивые популяции микробов способны вызывать вспышки заболеваний, которые ранее казались побежденными навсегда.

Кроме того, выяснилась еще одна особенность антибиотиков. Они поражают болезнетворные микробы, но и организм человека не совсем безразличен к их действию. «Лекарственная аллергия» — термин, утвердившийся в медицине, — чаще всего вызывается этими препаратами...

Отказаться от антибиотиков нельзя, относиться к ним осторожно и внимательно необходимо. Антибиотики продолжают служить людям как союзники в борьбе против многих болезней.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Такое название из-за характерного запаха получила группа органических соединений — производных бензола C_6H_6 . Но не запах является наиболее характерным признаком этих органических веществ. Основу структуры ароматических соединений чаще всего образует бензольное кольцо, состоящее из шести атомов углерода, попеременно соединенных простыми и двойными связями (такую форму-

лу предложил в 1865 г. немецкий химик А. Кекуле; он же ввел термин «ароматичность»):

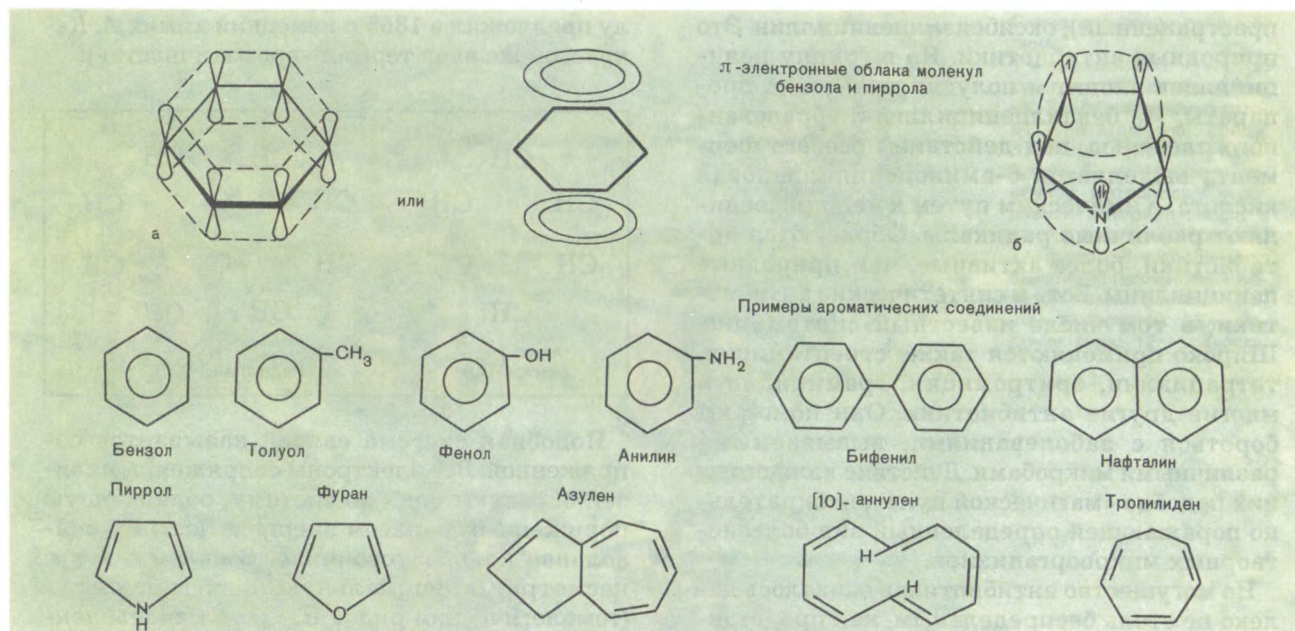


Подобная система связей называется сопряженной. Все электроны сопряженных связей образуют единую систему, обладающую пониженным запасом энергии, поэтому бензольное кольцо устойчиво. В связи с этим, несмотря на формальную ненасыщенность (гомологический ряд C_nH_{2n-6} , см. *Ненасыщенные углеводороды, Гомология*), ароматические соединения вступают главным образом в реакции замещения, при которых сохраняется бензольное ароматическое ядро.

Бензол был изучен одним из первых среди ароматических соединений. Долгое время он представлял загадку для исследователей. Установили, что атомы углерода в нем связаны в шестичленный цикл, имеющий двойные связи. Но бензол вел себя совсем не так, как другие непредельные соединения: значительно легче вступал в реакции замещения, чем при соединении, не разрушался под действием окислителей, например азотной кислоты, а давал продукт замещения — нитробензол. Его гидроксильное производное — фенол C_6H_5OH — в отличие от спиртов проявляло свойства кислоты средней силы и поэтому было названо карболовой кислотой. Такого же рода особенности поведения характерны и для других циклических углеводородов с сопряженными двойными связями — толуола, нафталина, фенантрена, антрацена и т. д.

Введение нитрогрупп NO_2 в молекулы органических, в частности ароматических, соединений при действии нитрующих агентов, например азотной кислоты, называется н и т р о в а н и е м. На основе нитрования получают взрывчатое вещество — тринитротолуол (тротил, или тол).

Начиная с середины XIX в. химия ароматических соединений стала быстро развиваться и вещества этого класса начали применяться



Структурные формулы некоторых ароматических соединений.

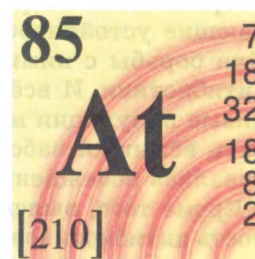
в технике и лабораторной практике. Среди крупнейших химиков, посвятивших свою деятельность изучению ароматических соединений, важную роль играли русские ученые.

В 1842 г. *Н. Н. Зинин* путем восстановления нитробензола получил ароматический амин — анилин $C_6H_5NH_2$. Анилин и другие ароматические амины широко используются в промышленности для изготовления красителей, различных фармацевтических препаратов, фотореагентов, взрывчатых веществ, *пластических масс* и т. д.

Ароматические соединения в большом количестве содержатся в каменноугольной смоле, добываемой при коксовании угля (см. *Кокс и коксование*). Поскольку возросло промышленное значение этих соединений, возникла проблема получения их из углеводородов нефти. Она была успешно решена *Н. Д. Зелинским* и его последователями, предложившими способ получения ароматических соединений из *насыщенных углеводородов* при нагревании их в присутствии катализаторов.

АСТАТ

Астат (лат. *Astatum*) — радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 85; астатом завершается подгруппа галогенов.



Астат — второй, после *технеция*, синтезированный элемент. Его синтез осуществили в 1940 г. американские ученые *Д. Корсон*, *К. Маккензи* и *Э. Сегре* по ядерной реакции: $^{209}\text{Bi} + \alpha \rightarrow ^{211}\text{At} + 2n$. Все известные изотопы астата (их более 20) короткоживущи — период полураспада самого долгоживущего из них ^{210}At всего 8,1 ч. Отсюда и название элемента (от греческого слова «астатос» — «неустойчивый, нестабильный»). Поэтому астат нельзя накопить в весовых количествах и практически невозможно выделить в свободном виде. Однако следы астата удалось обнаружить и в природе. Его общее содержание в слое земной коры толщиной 16 км составляет около 70 мг.

С помощью тщательных радиометрических измерений удалось доказать существование нескольких изотопов астата в природе.

Все сведения о свойствах астата были получены при работе с очень малыми количествами соединений этого элемента. Максимальное количество At, с которым работали исследователи, составляло $2 \cdot 10^{-9}$ г. Установлено, что температура плавления At равна 244°C , температура кипения — 309°C . Химия астата разнообразна и интересна. Он похож на иод, но имеет более металлический характер и обнаруживает некоторое сходство с полонием.

Астат проявляет свойства и неметалла (галогена), и металла. Такое сочетание свойств обусловлено положением астата в периодической системе: он является самым тяжелым (и, следовательно, наиболее «металлическим») элементом группы галогенов. Для астата известны степени окисления $-1, 0, +1, +5$ и $+7$.

Практическое применение астата пока ограничено лишь сравнительно узкой областью радиохимических исследований.

АТОМ

Это понятие возникло еще в античном мире (в переводе с греческого «атом» означает «неделимый»). Хотя представления об атомах использовались наукой на протяжении многих столетий, даже в конце XIX в. ученые еще не знали об устройстве атома. Он рассматривался как бесструктурная материальная частица, предел делимости вещества. Считалось, что разновидностей атомов столько, сколько может существовать *химических элементов*, и что все атомы данного элемента совершенно одинаковы. Ученые полагали также, что атомы неизменны, т. е. атом одного элемента не может превращаться в атом другого. Единственной количественной характеристикой атома был *атомный вес* (это понятие ввел в 1803 г. английский ученый Д. Дальтон, см. *Атомно-молекулярное учение*). Величины атомных весов химических элементов легли в основу *периодического закона*, открытого Д. И. Менделеевым в 1869 г.

Открытия рентгеновских лучей (1895), явления *радиоактивности* (1896) и *электрона* (1897) произвели революцию в естествознании и, в частности, способствовали кардинальному пересмотру представлений о

структуре и свойствах материи. Английский ученый Э. Резерфорд предложил ядерную (планетарную) модель атома (1911). В ней атом рассматривался как состоящий из центрального положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него отрицательно заряженных электронов. У этой модели был существенный недостаток: вращаясь вокруг ядра, электроны постепенно теряли энергию и рано или поздно должны были упасть на ядро. Так утверждали законы классической электродинамики. Следовательно, любой атом в конечном счете был обречен на разрушение.

Противоречия резерфордовской атомной модели преодолел в 1913 г. датский физик Н. Бор, который применил к ней идею о квантах, высказанную еще в 1900 г. немецким физиком М. Планком. Электроны в атомах движутся не по всевозможным орбитам, а лишь по определенным, квантованным, как считал Н. Бор, и, находясь на них, электроны не теряют энергии. Лишь когда электрон «перескакивает» с одной орбиты на другую, его энергетическое состояние изменяется. При этом излучается или поглощается квант света — фотон. Тем самым удалось объяснить особенности и закономерности оптических спектров химических элементов (см. *Спектральный анализ*). Так сформировалось представление о современной модели атома, которую называют моделью Резерфорда — Бора.

Что касается строения атомного ядра, то сначала полагали, что оно состоит из *протонов* и ядерных электронов. Протонно-электронная модель встречала все большее число противоречий, пока не появились серьезные сомнения в ее справедливости. Открытие в 1932 г. *нейтрона* позволило отечественному ученому Д. Д. Иваненко и немецкому — В. Гейзенбергу предложить протонно-нейтронную модель ядра, которая и стала общепринятой.

Итак, атом — мельчайшая частица химического элемента — оказался сложным, а во многих отношениях и уникальным материальным образованием природы. Он построен из трех видов элементарных частиц — протонов, нейтронов и электронов, причем эти частицы принадлежат к разным классификационным группам. Ядерные протоны и нейтроны (их часто объединяют общим названием «*нуклоны*») относятся к барионам, тогда

как электроны — к лептонам. Атом как устойчивая материальная структура интересен еще и тем, что в нем проявляются различные виды так называемых фундаментальных взаимодействий: сильное, электромагнитное, слабое и гравитационное. Они резко отличаются друг от друга по интенсивности и по радиусу действия.

В основе ядерных сил, которые действуют между протонами и нейтронами в ядре, лежит сильное взаимодействие. Радиус его действия не превышает 10^{-15} м; именно такие линейные размеры имеют атомные ядра.

В ядерных силах важную роль играет и электромагнитное взаимодействие (отталкивание между протонами), но главной сферой его действия является структура атома в целом (притяжение электронов к ядру, взаимодействие между электронами). Именно оно определяет строение электронных оболочек атома. По существу, вся химия основана на электромагнитном взаимодействии. По интенсивности оно примерно в 100 раз «слабее» сильного. Поэтому линейные размеры атома превосходят размеры ядра примерно в 10^5 раз, и средние линейные размеры атома определяются величинами 10^{-10} м. Таким образом, средний объем ядра оказывается незначительным по сравнению со средним объемом атома.

Слабое взаимодействие лежит, в частности, в основе объяснения β -нестабильности ядер (см. *Радиоактивность*). Оно примерно в 10^{10} раз менее интенсивно, чем сильное.

Наконец, гравитационное взаимодействие — наиболее слабое из всех четырех видов, радиус его действия безграничен, и ему подчинена вся материя (назовем хотя бы закон всемирного тяготения). Какую именно роль гравитационное взаимодействие выполняет в атомах, пока не выяснено.

Одна из уникальных особенностей атома состоит в том, что для него характерна сферичная пространственная симметрия.

Учение о строении атома сыграло колоссальную роль в химии и физике XX в. В частности, на основе атомной модели были вскрыты глубинные физические причины периодического изменения свойств химических элементов и развита теория *периодической системы* Менделеева. Здесь решающее значение имело установление закономерностей формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z — заряда

атомного ядра (см. *Периодическая система химических элементов*).

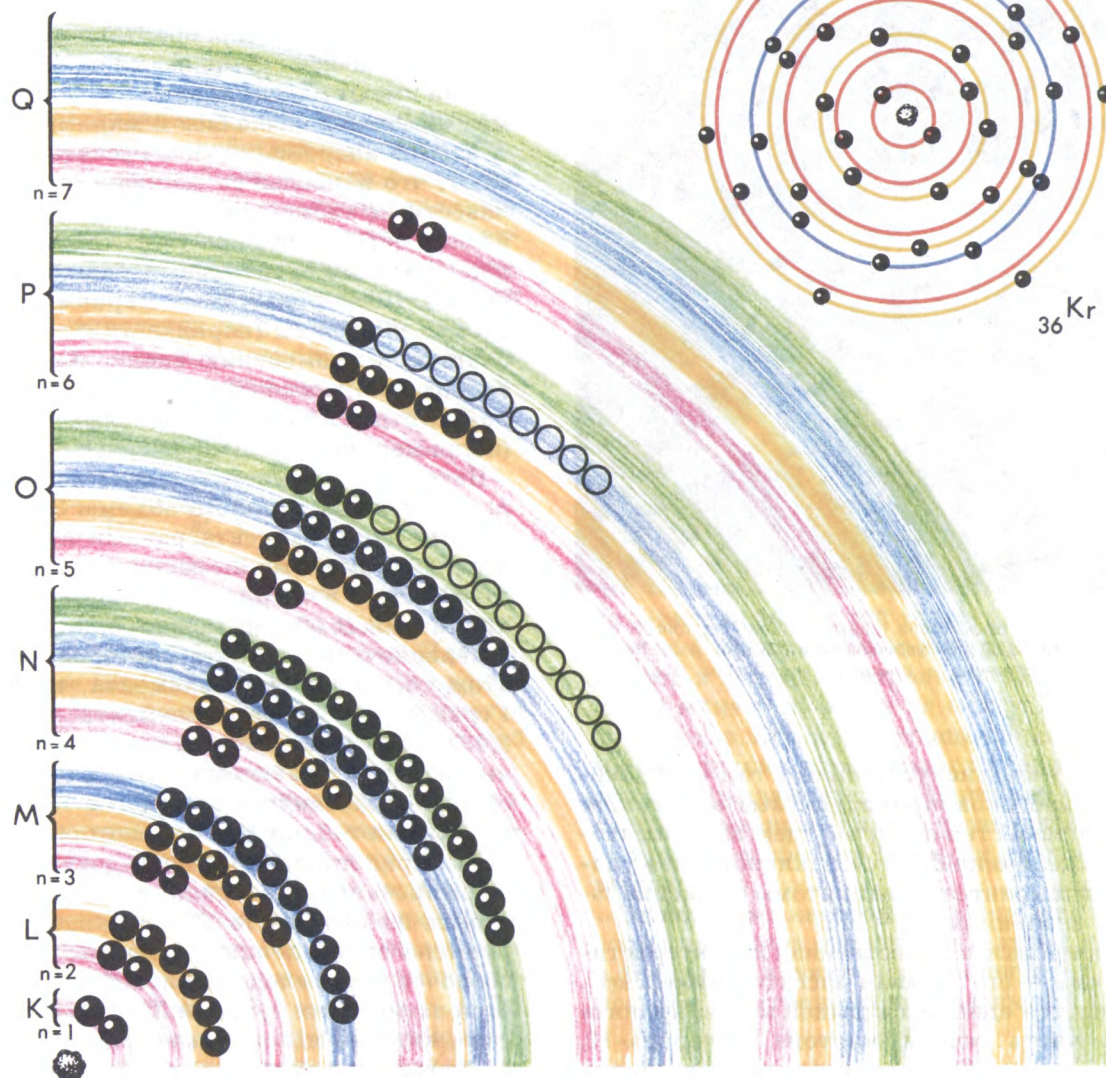
В 1913 г. нидерландский ученый А. ван ден Брук предположил, а английский физик Г. Мозли доказал, что заряд ядра атома Z численно равен порядковому номеру соответствующего элемента в периодической системе. Тем самым атомная модель была связана с периодической системой элементов. Н. Бор установил основные закономерности формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z и объяснил физическую причину периодического изменения свойств химических элементов.

Атомистика конца XIX в. объявляла атомы неизменными, отрицала возможность превращения атомов одного элемента в атомы другого. Изучение явления *радиоактивности* опровергло это положение. Оказалось, что радиоактивное излучение сопровождается превращаемостью элементов. В 1919 г. Э. Резерфорд впервые наблюдал явление искусственного превращения элементов: азот, облучавшийся α -частицами, превращался в кислород. В настоящее время известно несколько типов *ядерных реакций*, приводящих к превращению химических элементов.

Атомистика конца прошлого века преимущественно полагала, что число разновидностей атомов соответствует числу существующих на Земле химических элементов. И этот тезис оказался неправильным. В начале XX в. было открыто около 40 радиоактивных веществ. Среди них обнаруживались такие совокупности, члены которых, хотя и различались по величине атомного веса, оказывались совершенно идентичными по своим химическим и спектральным характеристикам. Разновидности атомов радиоактивных элементов, имеющие одинаковые химические свойства и в то же время различающиеся по атомным весам, английский ученый Ф. Содди в 1913 г. назвал *изотопами*. Вскоре было показано (главным образом благодаря работам английского физика Ф. Астона), что и многие стабильные элементы являются смесью нескольких изотопов.

Сейчас известно около 2000 разновидностей атомов химических элементов. Из них примерно 280 приходится на долю стабильных изотопов; 46 — на долю природных, естественно радиоактивных изотопов, сгруппированных в радиоактивные семейства тория-232, урана-238 и урана-235. Все осталь-

Структура атомов урана и криптона (вверху справа).

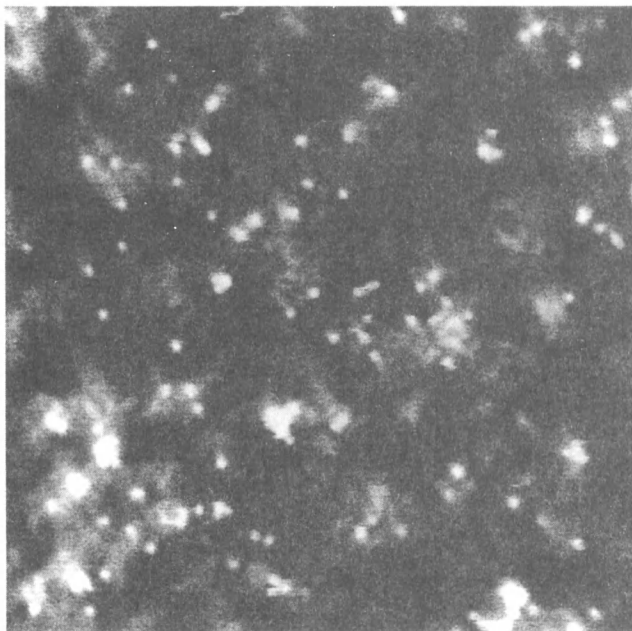


	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f
Периоды	1	2																
	2		2	6														
	2		2	6		2	6											
	2		2	6		2	6	10										

Формула атома криптона $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$

	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	f
Периоды	5	2		2	6		2	6	10		2	6						
	2		2	6		2	6	10	14		2	6	10					
	2		2	6		2	6	10	14		2	6	10	3				

Формула атома урана $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2 6d^1 5f^3$



Изображение атомов урана (светлые пятна) на тонкой подложке из углерода (при увеличении в 7,5 млн. раз). Микрофотография получена с помощью микроскопа с атомным разрешением

ные получены искусственно, в том числе около 200 изотопов *трансурановых элементов*. Пока неизвестен предел существования атомов по величине Z . На сегодняшний день удалось лишь синтезировать атомы с максимальными значениями $Z = 112$.

Важнейшая количественная характеристика атома — его атомная масса (*атомный вес*). В качестве единицы атомной массы принята $1/12$ часть массы изотопа углерода-12. Ранее употреблялась кислородная шкала $O = 16$. Атомные массы последовательно возрастают по мере увеличения Z . Только в трех случаях (аргон — калий, кобальт — никель и теллур — иод) атомная масса предыдущего элемента больше атомной массы последующего.

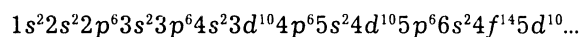
Другой важной количественной характеристикой атома является его радиус. Величины радиусов рассчитываются теоретически, поскольку экспериментальных методов их определения не существует. Ныне используют значения так называемых орбитальных радиусов. В среднем они соответствуют расстояниям от ядра до максимума плотности электронов на отдельных орбиталях атомов. Радиус внешней орбитали определяет вели-

чину атомного или ионного орбитального радиуса (они обозначаются как $r_{\text{орб}}$ и $r_{\text{орб}}^{n+}$ соответственно). Величины орбитальных радиусов периодически изменяются по мере роста Z . Они имеют максимальные значения у атомов *щелочных металлов* и минимальные — у атомов *инертных газов*. Расчеты показывают, что наибольшее значение $r_{\text{орб}}$ из всех известных элементов достигается у атома цезия (2,518), тогда как у его тяжелого аналога франция орбитальный радиус меньше (2,447). По «привычным» меркам размеры атомов ничтожны (порядка 10^{-10} м). Однако благодаря применению специальных электронных микроскопов удалось сфотографировать отдельные атомы тяжелых элементов (например, урана).

Наконец, в атомистике давно использовалась величина атомного объема. Это объем 1 грамм-атома элемента, равный частному от деления атомной массы на плотность *простого вещества* в твердом состоянии. По величине атомного объема можно составить представление о пространстве, которое занимает атом того или иного элемента, поскольку 1 грамм-атом любого элемента содержит $6,0238 \cdot 10^{23}$ атомов. Кривая изменения атомных объемов в зависимости от Z также имеет периодический характер.

Согласно теории Н. Бора, который разработал представления о последовательности формирования электронных конфигураций атомов по мере роста Z , электроны группируются в определенные оболочки. Каждая из оболочек (их последовательность изображается латинскими буквами K, L, M, N, O, P, Q) содержит конечное число электронов: K -оболочка, ближайшая к ядру, — 2, вторая (L) — 8, третья (M) — 18, четвертая (N) — 32 электрона и т. д. Отсюда видно, что емкость оболочек описывается выражением $2n^2$, где n — номер оболочки. В свою очередь, электроны каждой оболочки группируются в подоболочки, причем число подоболочек равно номеру оболочки; их принято обозначать латинскими буквами $s, p, d, f, g, \dots$, а количества электронов в них соответственно равны 2, 6, 10, 14, 18...

Согласно представлениям Н. Бора, реальная схема формирования электронных конфигураций атомов в зависимости от возрастания Z записывается следующим образом:



Причем эта последовательность не вытекала из какой-либо строгой физической теории, а опиралась, в частности, на особенности химических свойств элементов и характеристики их спектров.

Хотя представления Бора широко используются до сих пор, действительная физическая модель атома была создана благодаря квантовой механике. В квантовомеханической модели атома состояние каждого электрона описывается так называемой волновой функцией или атомной орбиталью. Волновые функции выводятся из уравнения, предложенного в 1926 г. австрийским физиком Э. Шрёдингером. С точки зрения математики, это дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0.$$

В этом уравнении m — масса электрона, e — его заряд, r — расстояние от ядра, E — полная энергия электрона, x, y, z — координаты электрона, h — постоянная Планка. Уравнение Шрёдингера имеет точное решение только для атома водорода. Что касается величины ψ , то она и является волновой функцией (см. *Квантовая химия*).

Каждая атомная орбиталь описывается тремя квантовыми числами: главным (n), орбитальным (l) и магнитным (m_l). Главное квантовое число n , в принципе, может принимать любое целочисленное значение, начиная с 1; атомы всех известных в настоящее время элементов не содержат электронов, отвечающих атомным орбиталям с $n > 7$. Таким образом, n характеризует энергию электрона на соответствующей орбитали и чем оно меньше, тем меньше орбитальная энергия электрона (причем эти энергии имеют отрицательное значение). Кроме того, n определяет размер соответствующего электронного облака: чем больше n , тем более электрон удален от ядра.

Второе, орбитальное (или побочное) квантовое число l может принимать любые значения от 0 до $n-1$. При этом для $n = 1$ l может равняться только 0; для $n = 2$ $l = 0$ и 1; для $n = 3$ $l = 0, 1$ и 2; для $n = 4$ $l = 0, 1, 2$ и 3... Это квантовое число определяет значение орбитального момента количества движения электрона, находящегося на данной орбитали, и форму соответствующего электронного облака.

Третье, магнитное квантовое число m_l принимает любые значения от $-l$ до $+l$, включая нулевое, т. е. $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots \pm l$. Оно характеризует расположение соответствующей орбитали в пространстве атома. Отсюда следует, что значению $l = 0$ (s -электроны) отвечает только одна орбиталь; $l = 1$ (p -электроны) — три орбитали; $l = 2$ (d -электроны) — пять орбиталей и $l = 3$ (f -электроны) — семь орбиталей.

И все-таки квантовые числа n, l, m_l не дают исчерпывающего описания состояния электронов в атомах. Электроны в атомах различаются еще одной характеристикой — собственным моментом количества движения, называемым s и m_s . Этот момент описывается квантовым числом m_s — спиновым, которое может иметь только два значения: $-1/2$ и $+1/2$.

Перечисленные четыре квантовых числа (n, l, m_l, m_s) в общем и целом характеризуют состояние электронов в атоме. Каких-либо других численных характеристик атома, которые не зависели бы от этой «четверки», не существует. Они определяют энергию электрона, размер и форму электронного облака и спиновой момент. В атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Это фундаментальное правило носит название принципа Паули (в честь швейцарского физика-теоретика В. Паули, сформулировавшего его).

Однако даже квантовомеханическая модель атома не внесла еще окончательной ясности в фундаментальные закономерности формирования электронных конфигураций атомов.

АТОМНАЯ МАССА (АТОМНЫЙ ВЕС)

Одна из самых фундаментальных характеристик химического элемента, относительное значение массы атома, выраженное в атомных единицах массы. Введенная в 1959 г. атомная единица массы принята равной $1/12$ массы изотопа углерод-12. Раньше долгое время использовалась кислородная шкала атомных масс, причем (начиная с 1920-х гг.) различались химическая и физическая шкалы. В первом случае за атомную единицу массы принималась $1/16$ средней массы атома природного кислорода, состоящего из трех изотопов ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O ; во вто-

ром — $1/16$ массы изотопа кислород-16. Параллельное существование двух шкал причиняло определенные неудобства в расчетах, в связи с чем и было принято решение о переходе на новую единую шкалу.

Если элемент представлен в природе одним изотопом, то все его атомы имеют одинаковую массу, которой и соответствует атомная масса элемента. Если же элемент состоит из нескольких изотопов, то его атомная масса определяется изотопными массами пропорционально процентному содержанию отдельных изотопов. Атомная масса элемента всегда дробная величина, равно как и атомная масса отдельного изотопа (изотопы характеризуют еще величиной массового числа — суммой протонов и нейтронов в ядре атома; у трансурановых элементов, а также у естественных радиоактивных элементов, кроме урана и тория, в периодической системе на форзаце даны значения массовых чисел наиболее долгоживущих изотопов). Самым точным методом определения атомных масс ныне является масс-спектрометрия.

На протяжении более полутора столетий использовалось понятие «атомный вес», которое было введено Дж. Дальтоном, заложившим основы *атомно-молекулярного учения*. Оно сыграло исключительно большую роль в становлении и формировании классической химии. В связи с переходом к физическим (масс-спектрометрическим) методам определения было предложено изменить термин «атомный вес» на термин «атомная масса», хотя существо этих терминов одинаково. Однако Комиссия по атомным весам Международного союза теоретической и прикладной химии в 1969 г. высказала пожелание сохранить права гражданства и за старым термином, в связи с чем он и до сих пор используется в литературе.

АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Ведущей идеей атомно-молекулярного учения, составляющего фундамент современной физики, химии и естествознания, является идея дискретности (прерывности строения) вещества.

Первые представления о том, что вещество состоит из отдельных неделимых частиц, появились в глубокой древности и поначалу разрабатывались в русле общих фи-

лософских представлений о мире. Например, некоторые философские школы Древней Индии (I тыс. до н. э.) признавали не только существование первичных неделимых частиц вещества (ану), но и их способность соединяться друг с другом, образуя новые частицы. Аналогичные учения существовали и в других странах древнего мира. Наибольшую известность и влияние на последующее развитие науки оказала древнегреческая атомистика, создателями которой были Левкипп (V в. до н. э.) и Демокрит (р. ок. 460 до н. э. — ум. ок. 370 до н. э.). «Причинами всех вещей, — писал древнегреческий философ и ученый Аристотель (384 — 322 до н. э.), излагая демокритовское учение, — являются определенные различия в атомах. А различий этих три: форма, порядок и положение». В работах самого Аристотеля встречается важное понятие о миксисе — однородном соединении, образованном из различных веществ. Позднее древнегреческий философ-материалист Эпикур (342 — 341 до н. э. — 271 — 270 до н. э.) ввел понятие о массе атомов и их способности к самопроизвольному отклонению во время движения.

Важно отметить, что, по мысли многих древнегреческих ученых, сложное тело — это не простая смесь *атомов*, а качественно новое целостное образование, наделенное новыми свойствами. Однако у греков еще не выработалось понятие об особых «многоатомных» частицах — *молекулах*, промежуточных между атомами и сложными телами, которые были бы мельчайшими носителями свойств тел.

В средние века наблюдалось резкое ослабление интереса к античному атомизму. Церковь обвиняла древнегреческие философские учения в утверждении того, что мир возник из случайных сочетаний атомов, а не по воле божьей, как того требовала христианская догма.

В XVI — XVII вв. в обстановке общекультурного и научного подъема начинается возрождение атомизма. В этот период передовые ученые разных стран: Г. Галилей (1564 — 1642) в Италии, П. Гассенди (1592 — 1655) во Франции, Р. Бойль (1627 — 1691) в Англии и другие — провозгласили принцип: не искать истину в Священном писании, а «непосредственно» читать книгу природы.

П. Гассенди и Р. Бойлю принадлежит главная заслуга в дальнейшей разработке античной атомистики. Гассенди ввел понятие о

молекуле, под которой он понимал качественно новое образование, составленное путем соединения нескольких атомов. Широкую программу создания корпускулярной философии природы предложил Р. Бойль. Мир корпускул, их движение и «сплетение», по мысли английского ученого, весьма сложны. Мир в целом и его мельчайшие частицы — это целесообразно устроенные механизмы. Корпускулы Бойля — это уже не первичные недробимые атомы античных философов, а сложное целое, способное менять свое строение путем движения.

«С тех пор, как я прочитал Бойля, — писал М. В. Ломоносов, — мною овладело страстное

желание исследовать мельчайшие частицы». Великий русский ученый М. В. Ломоносов (1711 — 1765) развил и обосновал учение о материальных атомах и корпускулах. Он приписывал атомам не только неделимость, но и активное начало — способность к движению и взаимодействию. «Нечувствительные частицы должны различаться массою, фигурою, движением, силою инерции или расположением». Корпускулы однородных тел, по Ломоносову, «состоят из одинакового числа одних и тех же элементов, соединенных одинаковым образом... Корпускулы разнородны, когда элементы их различны или соединены различным образом или в различ-

ДЖОН ДАЛЬТОН (1766 — 1844)



Английский физик и химик, создатель химической атомистики, ввел в химию понятие об атомном весе, член Лондонского королевского общества.

Наблюдая за атмосферными явлениями, Дальтон заинтересовался составом воздуха. Изучение состава и свойств воздуха привело его к открытию газовых законов: закона парциальных давлений в газовых смесях (1802), закона теплового расширения газов (1802) и закона растворимости газов в жидкостях (1803). Эти законы стали важными вехами на пути создания теории состава газов — физической атомистики. Приняв гипотезу о различной величине атомов газов, окруженных тепловой оболочкой, Дальтон объяснил такие физические явления, как расширение газов при нагревании, характер диффузии газов, зависимость их давления от внешних условий.

Различие в величине атомов газов привело Дальтона к необходимости допустить и различную их массу (вес). Так от физической атомистики он перешел в 1803 г. к созданию химической атомистики. Основными положениями химической атомистики Дальтона были следующие:

1. Материя состоит из мельчайших частиц — неделимых атомов, которые не создаются и не разрушаются.

2. Все атомы одного элемента одинаковы по

величине и имеют одинаковую массу (вес).

3. Атомы различных элементов обладают различной массой и размерами.

4. Сложные частицы («сложный атом») состоят из определенного числа входящих в это вещество различных атомов.

5. Масса сложной частицы определяется суммой масс составляющих ее атомов элементов.

Положив в основу своей атомистической теории представление об относительном атомном весе (массе), Дальтон ввел в химию количественную характеристику атомов и тем самым окончательно доказал их материальность. Атомная масса стала в дальнейшем одной из основных характеристик веществ. Дальтон считал, что атомы различных элементов имеют неодинаковые размеры и массу. Представления о разных размерах атомов различных веществ и зачастую неправильное определение состава соединений нередко приводили Дальтона к неверному определению масс исследуемых веществ.

В 1803 г. Дальтон составил первую таблицу относительных атомных и молекулярных масс веществ. За единицу он принял атомную массу водорода. В этой таблице впервые были установлены относительные массы *водорода, кислорода, азота, углерода, аммиака, оксидов серы, азота* и других веществ.

Заслуга Дальтона в развитии химии огромна: он впервые сделал атомистику основой химических знаний и наметил верный путь количественного определения состава веществ (см. *Атомно-молекулярное учение*). Большое значение для становления химии имели результаты работ Дальтона по развитию «химического языка»: изображению атомов различных элементов и образующихся при их соединений молекул (см. *Номенклатура химическая*).

ном числе». Лишь потому, что изучение массовых отношений в начале XVIII в. только начиналось, Ломоносов не смог создать количественное атомно-молекулярное учение.

Это сделал английский ученый *Д. Дальтон* (1766 — 1844). Он рассматривал *атом* как мельчайшую частицу химического элемента, отличающуюся от атомов других элементов прежде всего массой. *Химическое соединение*, по его учению, представляет собой совокупность «сложных» (или «составных») атомов, содержащих определенные, характерные лишь для данного сложного вещества количества атомов каждого элемента. Английский ученый составил первую таблицу атомных масс, но в силу того, что его представления о составе молекул зачастую опирались на произвольные допущения, основанные на принципе «наибольшей простоты» (например, для

воды он принял формулу OH), эта таблица оказалась неточной.

В 1808 г. французский ученый *Ж. Л. Гей-Люссак* (1778 — 1850) сформулировал закон, согласно которому объемы реагирующих газов относятся друг к другу как небольшие целые числа. Однако Дальтон полагал, что в реакциях между газообразными *простыми веществами* участвуют атомы этих веществ, и считал на этом основании, что, например, из одного объема азота и одного объема кислорода должен образовываться только один объем оксида азота (NO): $\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}$, а не два, как экспериментально установил Гей-Люссак.

В 1811 г. итальянский ученый *А. Авогадро* (1776 — 1856) дополнил атомно-молекулярное учение двумя гипотезами, впоследствии полностью подтвердившимися:

1) в равных объемах различных газов при

АМЕДЕО АВОГАДРО (1776 — 1856)



Итальянский химик и физик, член Академии наук в Турине, один из создателей *атомно-молекулярного учения*, открыл закон, получивший впоследствии его имя

Продолжая семейную традицию, Авогадро стал адвокатом. Однако интерес к естественным наукам, пробудившийся у него в молодости, круто изменил его жизненный путь. В 1806 г. он начи-

нает преподавать физику в Туринском университете. Наиболее важными работами Авогадро для развития основных положений химии были три статьи, опубликованные в 1811—1821 гг. В этих статьях сформулированы важнейшие выводы, которые легли впоследствии в основу атомно-молекулярного учения.

Авогадро первым начал систематически определять качественный и количественный состав соединений из отношения объемов образующих их газообразных веществ. Это позволило ему правильно установить формулы таких важных соединений, как аммиак, оксиды азота, сероводород, этилен, метан и др. Авогадро записал формулу воды H_2O в отличие от предложенной *Дальтоном* HO , углекислого газа — CO_2 вместо принятого ранее CO , оксида углерода (II) — CO вместо C_2O , метана — CH_4 — ранее CH_2 , этилена — C_2H_4

вместо CH (все формулы записаны на основании современных представлений об относительной атомной массе различных элементов и с использованием современной химической символики).

Авогадро открыл закон, позволивший определять количественные характеристики газообразных веществ, который с того времени стал общепризнанным. в одинаковых объемах различных газов находится одинаковое количество молекул при одних и тех же условиях (таких, как температура и давление). Этот закон носит имя его первооткрывателя.

Авогадро постулировал, что даже такие простые газообразные вещества, как *азот*, *кислород*, *водород*, существуют в виде двухатомных молекул, а не атомов, как предполагали *Дж. Дальтон*, а впоследствии *Й. Берцелиус*.

На основании этих рассуждений Авогадро предложил простой и надежный способ определения относительных масс молекул газообразных веществ делением их плотностей на плотность водорода, принятую ученым за эталон.

Сопоставив установленные таким образом молекулярные массы газообразных веществ с их составом, Авогадро нашел молекулярные и атомные массы *кислорода*, *азота*, *углерода*, *серы*, *фосфора*, *хлора* близкими к их современным значениям.

Дальнейшее развитие молекулярной теории Авогадро привело во второй половине XIX в. к четкой формулировке важнейших понятий химии *атом*, *молекула*, эквивалент — и к становлению одного из теоретических оснований химии — атомно-молекулярного учения.

одинаковых температуре и давлении находится одинаковое число молекул;

2) молекулы простых газов содержат четное число атомов, как правило равное двум.

Открытие Авогадро давало в руки химиков простой и правильный метод определения молекулярных масс: отношение молекулярных масс двух газов равно отношению их плотностей. Но, к сожалению, число атомов в молекулах простых газов и паров Авогадро не конкретизировал, да и не мог этого сделать, что почти на 40 лет задержало признание его идей химиками, хотя многие ученые, как, например, французский физик А. Ампер (1775 — 1836), высказывали уже анало-

гичные мысли. Только к началу 1840-х гг. появились химические доказательства двухатомности молекул *водорода, кислорода, азота, галогенов*. Кроме того, в первой половине XIX в. многие химики не верили в возможность определения истинных атомных масс и предпочитали пользоваться эквивалентами, которые можно было найти экспериментально. Поэтому одному и тому же соединению приписывались разные формулы, а это вело к установлению неправильных атомных и молекулярных масс.

Одними из первых, кто начал борьбу за реформу теоретической химии, были французские ученые Ш. Жерар (1816 — 1856) и

ЖОЗЕФ ЛУИ ГЕЙ-ЛЮССАК (1778 — 1850)



Французский физик и химик, академик Парижской академии наук.

В 1802 г. Гей-Люссак, независимо от Дж. Дальтона, открыл закон теплового расширения газов. В 1808 г. на основе опытных данных он сформулировал закон простых объемных отношений реагирующих газов. при постоянных давлениях и температурах объемы взаимодействующих га-

зов и продуктов превращения относятся как простые целые числа 1.2:3, т. е. один объем газа взаимодействует с одним, двумя или максимум тремя объемами другого газа. Объемы продуктов реакции также находятся в простейшем отношении с объемами исходных газообразных веществ (эти законы называют газовыми законами Гей-Люссака). Измерив объемы взаимодействующих газов, Гей-Люссак правильно установил состав аммиака и пяти оксидов азота. Этим он подтвердил закон простых объемных отношений, который оказал значительное влияние на формирование *атомно-молекулярного учения*.

Вместе с другим французским химиком Л. Тенаром Гей-Люссак занялся исследованием природы и свойств различных *химических элементов*. Работы Гей-Люссака и Тенара обогатили химию открытием *бора*, доказательством элементарной природы *хлора, иода, щелочных металлов*. Исследователи получили также много новых неорганических соедине-

ний. пероксиды *калия, натрия, бария, кальция*, трихлорид *фосфора*, серноватистую и серноватую кислоты и др.

Гей-Люссак изучил состав галогеноводородных кислот и синильной кислоты и подтвердил правильность бытовавших ранее представлений (см. К. Л. Бертолле, Г. Дэви) о существовании бескислородных кислот. Гей-Люссак назвал их водородными кислотами (см. *Кислоты*).

Характерной особенностью работ Гей-Люссака было детальное изучение свойств полученных им новых веществ. При этом нередко возникали иные направления исследований. Так, получив в 1815 г. дициан C_2N_2 , ученый приступил к исследованию его свойств. При этом он обнаружил, что образующийся из дициана циан CN ведет себя как простой элемент — при реакциях переходит без изменений из одного соединения в другое. Это наблюдение сыграло в дальнейшем большую роль в создании одной из первых теорий *органической химии* — теории радикалов.

Аналитическая химия обязана Гей-Люссаку совершенствованием объемных методов анализа: хлориметрии (с помощью хлорсодержащих соединений), алкалиметрии (с помощью щелочей), ацидометрии (с помощью кислот). Ученый улучшил методы элементного анализа органических соединений.

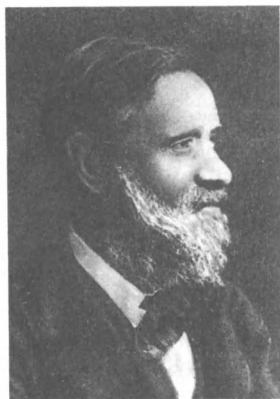
Труды Гей-Люссака способствовали также развитию одного из основных процессов химической промышленности того времени — производства серной кислоты. Изобретенная ученым башня для поглощения оксидов азота сделала этот процесс более производительным, серную кислоту — значительно дешевле, а природу, окружающую сернокислотные заводы, — гораздо чище.

О. Лоран (1807 — 1853), которые разработали правильную систему атомных масс и химических формул. В 1856 г. русский ученый Д. И. Менделеев (1834 — 1907), а затем независимо от него итальянский химик С. Канниццаро (1826 — 1910) предложили метод вычисления молекулярной массы соединений по удвоенной плотности их паров относительно водорода. К 1860 г. этот метод определился в химии, что имело решающее значение для утверждения атомно-молекулярной теории. В своем выступлении на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (1860) Канниццаро убедительно доказал правильность идей Авогадро, Жерара и Лорана, необходимость их принятия для верного определения атомных и молекулярных масс и состава химических соединений. Благодаря работам Лорана

и Канниццаро химики осознали различие между той формой, в которой элемент существует и вступает в реакции (например, для водорода это H_2), и той формой, в которой он присутствует в соединении (HCl , H_2O , NH_3 и т. д.). В итоге конгрессом были приняты следующие определения атома и молекулы: молекула — «количество тела, вступающее в реакции и определяющее химические свойства»; атом — «наименьшее количество элемента, входящее в частицы (молекулы) соединений». Было также принято предложение считать понятие об «эквиваленте» эмпирическим, не совпадающим с понятиями «атом» и «молекула».

Установленные С. Канниццаро атомные массы послужили Д. И. Менделееву основой при открытии *периодического закона хими-*

СТАНИСЛАО КАННИЦЦАРО (1826 — 1910)



Итальянский химик, один из основателей атомно-молекулярного учения, внес значительный вклад в развитие органической химии.

В 1849 г. Канниццаро был осужден на казнь за участие в восстании против неаполитанского короля и 11 лет вынужден был жить в изгнании. Только в 1860 г. он смог вернуться на родину вместе с отрядом гари-

бальдийцев, освободившим Сицилию от королевской власти.

С 1851 по 1855 г. Канниццаро преподавал химию, физику и механику в Национальном колледже в маленьком городе Алессандрии на севере Италии. За это время он сумел провести важные исследования по органической химии: открыл первый ароматический спирт — бензиловый — и получил некоторые его производные (хлористый бензоил, бензилацетат), впервые изучил превращения ароматических альдегидов в спирты, спиртов — в кислоты и углеводороды. В 1853 г. Канниццаро открыл реакцию одновременного окисления и восстановления бензилового альдегида под действием щелочи в бензиловый спирт и соль бензойной кислоты. Впоследствии эта реакция получила имя Канниццаро. В настоящее время реакция одновременного окисления-восстановления альдегидов используется для

объяснения спиртового брожения, при изучении химических свойств органических соединений, для промышленного получения различных спиртов.

В 1856 г. Канниццаро пригласили заведовать кафедрой химии в университете Генуи. При подготовке к лекциям ученый столкнулся с вопиющими противоречиями в трактовке основных в химии понятий — атом, молекула, эквивалент.

В 1858 г. в одном из итальянских журналов появилась статья Канниццаро «Краткий очерк курса химической философии». В этой работе ученый провел реформу атомно-молекулярной теории. В чем же она заключалась? Канниццаро вслед за А. Авогадро утверждал, что вещества состоят из атомов и молекул. Он предложил надежные пути определения атомных и молекулярных масс и состава химических соединений на основании положений молекулярной теории Авогадро. Для газообразных веществ — по плотности их паров, учитывая объемные отношения образующихся исходных газов; для твердых веществ, которые нельзя перевести в газообразные соединения (большинство металлов), — с учетом величин атомных теплостемностей. После доклада Канниццаро на Международном конгрессе химиков в Карлсруэ (1860) большинство ученых приняли близкие к современным определения основных химических понятий — атома и молекулы. Большие заслуги С. Канниццаро в становлении атомно-молекулярного учения были отмечены избранием его почетным членом многих зарубежных академий и научных обществ; в 1889 г. он был избран иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук.

ческих элементов. Решения конгресса благотворно повлияли на развитие *органической химии*, ибо установление формул соединений открыло путь для создания структурной химии.

Таким образом, к началу 1860-х гг. атомно-молекулярное учение сформировалось в виде следующих положений.

1. Вещества состоят из молекул. Молекулой называется наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Многие физические свойства вещества — температуры кипения и плавления, механическая прочность, твердость и т. д. — обусловлены поведением большого числа молекул и действием межмолекулярных сил.

2. Молекулы состоят из атомов, которые соединяются друг с другом в определенных отношениях (см. *Молекула; Химическая связь; Стехиометрия*).

3. Атомы и молекулы находятся в постоянном самопроизвольном движении.

4. Молекулы *простых веществ* состоят из одинаковых атомов (O_2 , O_3 , P_4 , N_2 и т. д.); молекулы сложных веществ — из разных атомов (H_2O , HCl).

5. В ходе *химических реакций* происходит изменение состава молекул и перегруппировка атомов, в результате чего образуются молекулы новых *химических соединений*.

6. Свойства молекул зависят не только от их состава, но и от способа, которым атомы связаны друг с другом (см. *Химического строения теория; Изомерия*).

Современная наука развила классическую атомно-молекулярную теорию, а некоторые ее положения были пересмотрены.

Установлено, что атом не является неделимым бесструктурным образованием. Об этом, впрочем, догадывались и многие ученые в прошлом веке.

Выяснилось, что далеко не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие химические соединения, особенно в твердом и жидком состоянии, имеют ионную структуру, например соли. Некоторые вещества, например *инертные газы*, состоят из отдельных атомов, слабо взаимодействующих между собой даже в жидком и твердом состояниях. Кроме того, вещество может состоять из частиц, образованных путем объединения (ассоциации) не-

скольких молекул. Так, химически чистая вода образована не только отдельными молекулами H_2O , но и полимерными молекулами $(H_2O)_n$, где $n = 2 — 16$; одновременно в ней присутствуют гидратированные ионы H^+ и OH^- . Особую группу соединений составляют коллоидные растворы. И наконец, при нагревании до температур порядка тысяч и миллионов градусов вещество переходит в особое состояние — *плазму*, которая представляет собой смесь *атомов*, положительных *ионов*, *электронов* и атомных ядер.

Оказалось, что количественный состав молекул при одинаковом качественном составе может меняться иногда в широких пределах (например, оксид азота может иметь формулу N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , NO_3), при этом если рассматривать не только нейтральные молекулы, но и молекулярные ионы, то границы возможных составов расширяются. Так, молекула NO_4 неизвестна, но недавно был открыт ион NO_4^+ , не существует молекулы CH_5 , но известен катион CH_5^+ и т. д.

Были открыты так называемые соединения переменного состава, в которых на единицу массы данного элемента приходится различная масса другого элемента, например:

$Fe_{0,89-0,95}O$, $TiO_{0,7-1,3}$ и т. д.

Было уточнено положение о том, что молекулы состоят из атомов. Согласно современным квантовомеханическим представлениям (см. *Квантовая химия*), у атомов в молекуле более или менее неизменным остается только остов, т. е. ядро и внутренние электронные оболочки, тогда как характер движения внешних (валентных) электронов коренным образом изменяется так, что образуется новая, молекулярная электронная оболочка, охватывающая всю молекулу (см. *Химическая связь*). В этом смысле никаких неизменных атомов в молекулах нет.

Принимая во внимание эти уточнения и дополнения, следует иметь в виду, что современная наука сохранила рациональное зерно классического атомно-молекулярного учения: идеи о дискретном строении вещества, о способности атомов давать посредством соединения друг с другом в определенном порядке качественно новые и более сложные образования и о непрерывном движении частиц, составляющих вещество.

АЭРОЗОЛИ

Это взвеси в воздухе (или другом газе) мельчайших частиц жидкостей или твердых веществ. Например, туман — аэрозоль, дым — аэрозоль. Только дым — это взвесь мельчайших твердых частиц и в меньшей степени капелек воды и смол, а туман — аэрозоль, образованный лишь одной жидкостью — водой.

И жидкости, и твердые тела тяжелее воздуха, так почему же они не падают на землю? Оказывается, все дело в размерах частиц. В туманах, дымах и других аэрозолях диаметры частиц от одного до сотен микрометров. Воздушный поток, ветер взметают их и не дают им осесть.

В закрытом сосуде при постоянной температуре частицы аэрозолей постепенно, очень медленно, но все же оседают. И при этом обнаруживается их второе необычное свойство: оседают они не на дно, а на стенки сосуда! Причина проста: частички аэрозолей несут на поверхности электрический заряд. Стоило нескольким частичкам осесть на дно — и для остальных там уже нет места.

Аэрозоли могут получаться двумя путями:

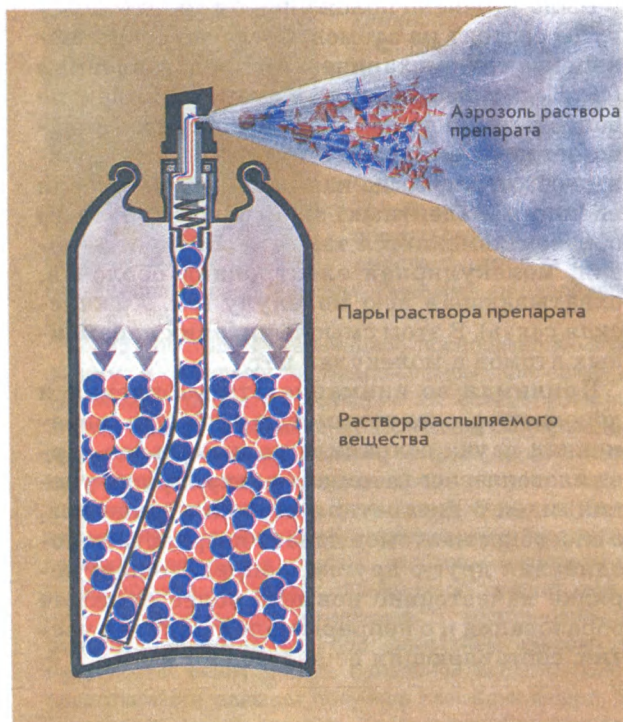


Схема устройства аэрозольного баллона.

конденсацией и диспергированием. Возьмем склянку с соляной кислотой HCl . Если в воздухе есть хотя бы следы аммиака NH_3 и мы открыли эту склянку, то над ней образуется конденсационным путем аэрозоль хлорида аммония NH_4Cl . Конденсация — переход газа в жидкое или твердое состояние. В данном случае из газообразных веществ образовались мельчайшие твердые частички NH_4Cl . Рассмотрим другой пример. При размоле клинкера (цементного сырья) в производстве цемента в воздухе всегда висит тончайшая пыль. Этот аэрозоль образовался в результате диспергирования — рассеяния в воздухе мельчайших твердых частиц.

Таким же образом возникают туманы над морским прибоем, около водопадов, фонтанов.

Аэрозоли играют очень важную роль и в природных явлениях, и в быту, и в производственной деятельности человека. Но в то же время дымы заводских труб и мельчайшие капельки слюны, вылетевшие изо рта больного гриппом при кашле, — это тоже аэрозоли. Как видим, аэрозоли бывают и вредными. Кстати, сам термин «аэрозоль» предложил в 1916 г. английский химик Ф. Доннан.

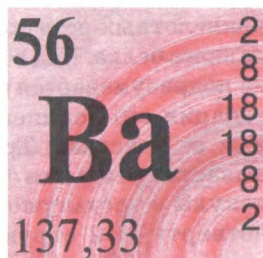
В химико-технологических процессах часто используется аэрозольное состояние вещества. Многие химические продукты производятся в аэрозольной форме для последующего их практического применения, например наполнители, катализаторы, пигменты, компоненты высокоэнергетических топлив. Все жидкое, а также значительная часть твердого топлива сжигается в аэрозольной форме. Весьма широкое применение аэрозольные препараты находят в медицине (в частности, при лечении дыхательных путей) и ветеринарии, в целях защиты посевов от вредных насекомых; ими обрабатывают складские помещения, их используют для предотвращения выпадения осадков. В быту незаменимы аэрозольные баллончики. Это простые устройства, в которых жидкие препараты или суспензии выдавливаются из резервуара нажатием распылительной головки.

Однако в технике образование аэрозолей нередко оказывается явлением нежелательным, поскольку приводит к загрязнению атмосферы производственных помещений. В сахарном, мукомольном и ряде других производств возникновение аэрозолей может привести к взрыву.

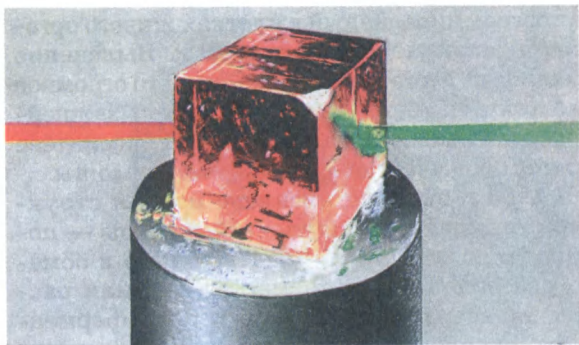
Б

БАРИЙ

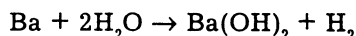
Барий (лат. Barium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 56, атомная масса 137,33; относится к щелочноземельным металлам.



Металлический барий был получен в 1808 г. английским химиком Г. Дэви. Химический элемент барий в виде «тяжелой земли» — оксида BaO — открыт в 1774 г. шведскими химиками К. Шееле и Ю. Ганом. Барий — блестящий, белого цвета металл, с плотностью 3,78 г/см³, сравнительно легкоплавкий, с температурой плавления 727° С. В природе его довольно много — 0,05% от массы земной коры. Самый важный минерал бария — барит, или тяжелый шпат BaSO₄. Кроме него довольно распространен витерит BaCO₃. Химическая активность бария высока. Он взаимодействует с водой, вытесняя из нее водород по реакции:



Кристалл ниобата натрия и бария Ba₂NaNbO₅ преобразует излучение лазера с длиной волны 1,06 мкм (невидимая инфракрасная часть спектра) в световые волны вдвое меньшей длины (зеленая часть спектра). Такие кристаллы используются в лазерной технике.



Образующаяся при этом «баритовая вода» обладает ярко выраженными основными свойствами (см. Основания).

Промышленное получение бария основано на восстановлении его оксида BaO порошком алюминия: $4\text{BaO} + 2\text{Al} = 3\text{Ba} + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Процесс проводят в специальном реакторе при температуре 1100 — 1200°С в атмосфере аргона или в вакууме. Металлический барий хранят в керосине или под слоем парафина.

В практике используются соли бария или его сплавы; сам же металл применяется весьма редко из-за его высокой химической активности.

Зато бариевые соли некоторых кислот важны для многих производств: карбонат BaCO₃ — для стекольного и керамического, сульфат BaSO₄ — для получения красок и высококачественной бумаги. Нитрат Ba(NO₃)₂ и хлорид BaCl₂ используются в пиротехнике. Титанат бария BaTiO₃ стал одним из важных компонентов керамических сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков.

В небольших количествах барий используют в металлургии меди и свинца для их раскисления, очистки от серы и газов. Добавка бария к свинцу увеличивает твердость сплава, применяемого для типографских шрифтов.

БЕЛКИ

Белки, или протеины, — высокомолекулярные природные соединения, построенные из аминокислот; главная составная часть всех живых организмов. Второе название — «протеины» происходит от греческого слова «протос» — «первый, важнейший» и подчеркивает их исключительную роль в процессах жизнедеятельности.

Белки служат основой всех живых организмов. Белками являются все ферменты, ускоряющие в организмах разнообразные ре-

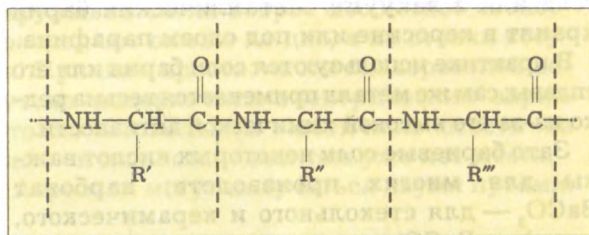
Белки

акции обмена веществ. К белкам относятся и многие гормоны, регуляторы важнейших функций организмов животных и человека. Белковую природу имеют антитела, защищающие организм от инфекций. Но к белкам принадлежат и токсины — вещества, угнетающие физиологические функции организма.

Элементный состав белков хорошо известен. Он включает атомы углерода, водорода, кислорода, азота и серы, а иногда и фосфора.

Белки характеризуются очень большой молекулярной массой: от десятков тысяч до 1 млн. и выше. Общее число аминокислот, образующих макромолекулу одного белка, колеблется от нескольких десятков до многих тысяч.

В молекулах белков аминокислоты соединяются между собой пептидными связями ($—CO—NH—$) (см. *Пептиды*). В результате образуются длинные полипептидные цепи общей формулы:



где R' , R'' , R''' — боковые заместители отдельных аминокислотных остатков, выделенных в формуле вертикальными пунктирными линиями.

При обработке белков кислотами, щелочами (см. *Основания*) или некоторыми ферментами пептидные связи расщепляются в результате гидролиза (разложения вещества водой), и белки распадаются до аминокислот или пептидов. Белки способны вступать во многие химические реакции (окисления, восстановления, этерификации и др.). Подобно аминокислотам, они обладают амфотерными свойствами и могут образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями (см. *Амфотерность*).

Белки — необходимая составная часть питания человека. Отсутствие или недостаток их в пище вызывает серьезные заболевания. Пищевая ценность белков определяется их аминокислотным составом и содержанием так называемых незаменимых аминокислот.

Для каждого белка аминокислотный состав и последовательность расположения аминокислотных остатков в полипептидной цепи строго индивидуальны и постоянны. Измене-

ния этих характеристик обуславливают возможность существования в природе огромного множества белков с разнообразными свойствами. Необходимо также учитывать пространственную форму полипептидной цепи каждого белка. Поэтому при описании строения этих соединений принято различать четыре уровня их структуры. Первичная структура — последовательность чередования аминокислотных остатков в полипептидной цепи данного белка. Под вторичной структурой белка подразумевается пространственная конфигурация его полипептидной цепи на отдельных ее участках. Третичной структурой называется реальная форма белковой макромолекулы в трехмерном пространстве. Понятие четвертичной структуры используется для описания строения белков, состоящих из нескольких субъединиц, соединенных между собой нековалентными связями (см. *Химическая связь*). Так, например, полипептидная цепь (первичная структура) одного из белков крови — гемоглобина — закручена в спираль; спираль (вторичная структура) свернута в клубок (третичная структура), и, наконец, четыре таких клубка объединены в одну крупную частицу (четвертичная структура), обладающую биологической активностью.

Для изучения первичной структуры белков используют химические и ферментативные реакции. При изучении вторичной применяют различные физические методы. В исследовании третичной структуры особенно эффективным оказался метод рентгеноструктурного анализа.

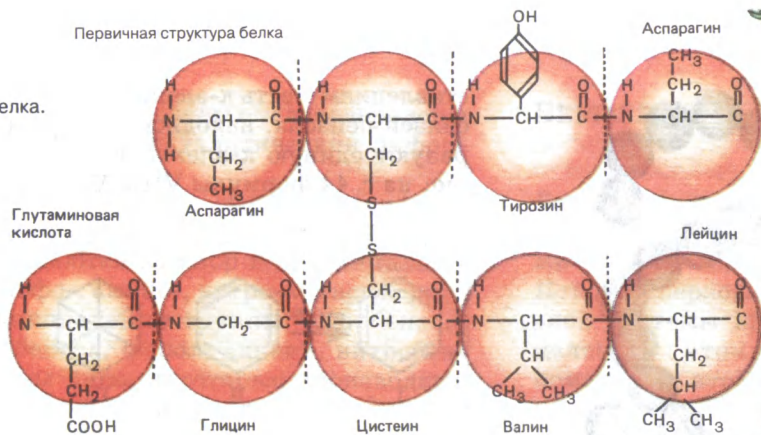
Для изучения четвертичной структуры сложных белков применяют специальные методы.

Процесс образования белков из аминокислот, запрограммированный в клетках живого организма, называется биосинтезом. Выяснение механизма этого процесса, имеющего огромное биологическое значение, относится к важнейшим достижениям науки XX в. В биосинтезе принимают участие *нуклеиновые кислоты*.

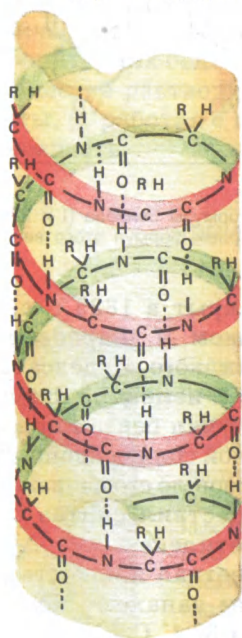
В 1955 г. была установлена полная структура гормона поджелудочной железы — полипептида инсулина, участвующего в обмене углеводов в организме. Затем были расшифрованы структуры гемоглобина, фермента рибонуклеазы, пищеварительного фермента трипсина и ряда других белков. Лишь после этого ученым удалось синтезировать — искусственно создать путем химического синтеза — некоторые пептидные гормоны,

Структура белка.

Первичная структура белка



Вторичная структура белка



Третичная структура белка



Четвертичная структура белка



БЕНЗОЛ



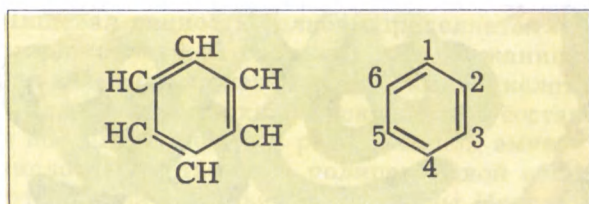
Модель структурной молекулы полипептида — инсулина.

инсулин, рибонуклеазу и другие, еще более сложные белки.

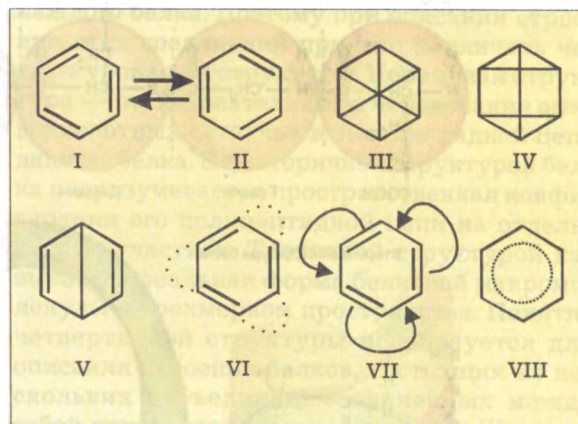
Ведущая роль белков в процессах жизнедеятельности вызывает необходимость их дальнейшего изучения, разработки новых методов синтеза этих высокомолекулярных соединений. Без исследования структуры, свойств и механизмов действия белковых веществ невозможно познать закономерности существования живых организмов и сознательно их регулировать.

БЕНЗОЛ

Бензол C_6H_6 — простейший ароматический углеводород (см. *Углеводороды; Ароматические соединения*). В бензоле содержится особая циклическая группировка из шести атомов углерода. Это — бензольное ядро. Циклическую формулу бензола с чередующимися простыми и двойными связями предложил в 1865 г. немецкий химик А. Кекуле (см. рис. на с. 44 формулы I и II). По современным пред-



ставлениям шесть π -электронов трех двойных связей бензола, находясь в сопряжении, образуют единую π -электронную систему (см. рис. на с. 44 формулы VII и VIII).



Кроме классической формулы бензола (I и II) предлагалось еще несколько структурных формул этого вещества

Бензол был открыт в 1825 г. английским физиком и химиком *М. Фарадеем*, который выделил его из жидкого конденсата светильного газа. В 1833 г. немецкий физико-химик *Э. Мичерлих* получил бензол при сухой перегонке кальциевой соли бензойной кислоты, от которой и произошло его название. В 1866 г. *М. Бертелло* осуществил синтез бензола из трех молекул ацетилена.

Бензол — бесцветная жидкость со своеобразным нерезким запахом, замерзает при $5,5^{\circ}\text{C}$, кипит при $80,1^{\circ}\text{C}$. Хорошо смешивается с эфирами и другими органическими растворителями.

Бензол относится к *ненасыщенным углеводородам* (гомологический ряд C_nH_{2n-6}), но, в отличие от углеводородов ряда этилена C_2H_4 , проявляет свойства, присущие *насыщенным углеводородам*. Так, бензол устойчив к действию окислителей, легче вступает в реакции *замещения*, чем *присоединения*, и т. п. Эти особые свойства бензола и других ароматических соединений объясняются относительной устойчивостью в химических реакциях бензольного ядра.

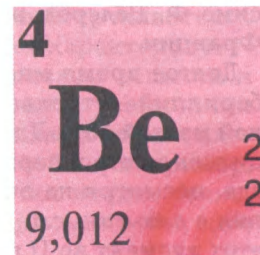
Бензол получают при коксовании каменного угля, а также из алифатических и алициклических углеводородов нефти (см. *Алифатические соединения*; *Нефтехимия*). Сейчас в промышленности освоен химический син-

тез бензола из насыщенных углеводородов и циклопарафинов — каталитический риформинг.

Бензол — важнейшее сырье химической промышленности. Атомы водорода в бензоле легко замещаются на хлор и другие галогены, на сульфо-, amino-, нитро- и многие другие функциональные группы. Хлорбензол, гексахлорбензол, фенол, анилин, нитробензол... Таковы лишь некоторые производные бензола, используемые для изготовления *пластических масс* и красителей, стиральных порошков и лекарственных препаратов, искусственных волокон, взрывчатых веществ, химических средств защиты растений и т. д. В лабораториях бензол широко применяется в качестве растворителя. Пары бензола ядовиты, и, работая с ним, надо соблюдать осторожность.

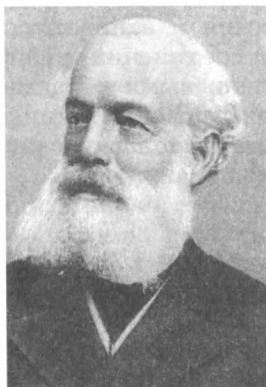
БЕРИЛЛИЙ

Бериллий (лат. Beryllium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 4, атомная масса 9,012.



Бериллий был обнаружен в 1798 г. французским химиком Л. Вокленом в полудрагоценном камне берилле. Отсюда и название элемента. Впрочем, Воклен выделил только новую «землю» — оксид неизвестного металла. Относительно чистый бериллий в виде порошка был получен через 30 лет незави-

ФРИДРИХ АВГУСТ КЕКУЛЕ (1829 — 1896)



Немецкий химик-органик. Выдвинул основополагающие для развития *органической химии* представления о четырехвалентности углерода и об образовании цепей углеродных атомов, создал теорию строения *ароматических соединений*. Высказал предположение о существовании двойной связи между атомами углерода в органических соединениях.

Формула бензола, ставшая эмблемой органической химии, была предложена Кекуле в 1865 г. при разработке теории строения *ароматических соединений*. Формула правильно отражает порядок соединения атомов в молекуле бензола.

Основным в теории строения ароматических соединений стало положение об обязательном присутствии во всех соединениях бензольного ядра, атомы водорода в котором могут быть замещены различными элементами, а также группами атомов разнообразного строения. На основе этой теории вскоре были разработаны методы промышленного получения ароматических соединений — исходного сырья для создания синтетических красителей.

Но разработка теории строения ароматических соединений была бы невозможна без важнейших представлений о структуре органических молекул,

высказанных Кекуле в 1857—1858 гг. В 1857 г. ученый определил валентность («атомность») элемента как число связанных с ним атомов других элементов. На этом основании он выделил три главные группы элементов: одноатомные (водород, хлор, бром, калий), двухатомные (сера, кислород), трехатомные (азот, фосфор, мышьяк). Кекуле высказал мысль о четырехвалентности углерода (1857). Он привел многочисленные примеры соединений четырехвалентного углерода: этиловый спирт, хлористый этил, уксусную кислоту и др. Причину образования органических соединений ученый видел в том, что «часть атомов других элементов удерживается в соединениях сродством углерода и что сами углеродные атомы прилегают друг к другу, причем, естественно, часть сродства одного атома связывается таким же количеством сродства другого». Иными словами, Кекуле дал объяснение причин образования цепей углеродных атомов и органических соединений (см. *Органическая химия*). Он привел и формулу расчета количества атомов водорода: $2n + 2$, где n — число атомов углерода (1858).

Конец 1850-х — 1860-е гг. — самый плодотворный период в жизни ученого. В это время он опубликовал первые два тома «Учебника органической химии», в котором впервые рассмотрел эту науку как «химию соединений углерода».

Кекуле являлся одним из организаторов I Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860), где было уточнено содержание основных химических понятий: атом, молекула, эквивалент (см. *Атомно-молекулярное учение*).

симо Ф. Вёлером в Германии и А. Бюссé во Франции.

Долгое время многие химики считали, что бериллий — трехвалентный металл с атомной массой 13,8. Для такого металла не находилось места в периодической системе, и тогда, несмотря на очевидное сходство бериллия с *алюминием*, Д. И. Менделеев поместил этот элемент во II группу, изменив его атомную массу на 9. В 1884 г. шведские ученые Л. Нильсон и О. Петерсон нашли, что атомная масса бериллия 9,01, и это соответствовало предположениям Д. И. Менделеева.

Бериллий — редкий элемент, его содержание — $6 \cdot 10^{-4}\%$ от массы земной коры. Из соединений бериллия чаще всего встречается берилл $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$. Бериллий входит в состав и других природных соединений. Среди них — драгоценные камни: изумруд, аквамарин, гелиодор, которые использовали для украшений еще в древности.

Чистый бериллий — светло-серый, легкий ($1,85 \text{ г/см}^3$), твердый металл, с температурой плавления 1287°C . Бериллий химически активен, его атом легко отдает 2 электрона с внешней оболочки (степень окисления +2). На воздухе бериллий покрывается оксидной пленкой BeO , предохраняющей его от коррозии и очень тугоплавкой, а в воде — пленкой $\text{Be}(\text{OH})_2$, которая также защищает металл. Бериллий реагирует с серной, соляной и другими *кислотами* (с азотной взаимодействует только при нагревании). Легко соединяется с *галогенами*, серой и *углеродом*.

Во второй половине XX в. бериллий стал необходим во многих отраслях техники. Этот металл и его сплавы отличаются уникальным сочетанием различных свойств. Конструкционные материалы на основе бериллия обладают одновременно и легкостью, и прочностью, и стойкостью к высоким температурам. Будучи в 1,5 раза легче алюминия, эти сплавы в то же время прочнее многих специальных сталей. Эти качества и сам бериллий, и многие его сплавы не утрачивают при температуре $700 - 800^\circ \text{C}$, поэтому они используются в космической и авиационной технике.

Бериллий необходим и в атомной технике: он стоек к радиации и выполняет роль отражателя *нейтронов*.

Недостатками бериллия следует считать его хрупкость и токсичность. Все соединения бериллия ядовиты. Известно специфическое

заболевание — бериллиоз, при котором поражаются многие системы живого организма и даже скелет.

БИОНЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ее другое название — неорганическая биохимия. Эта область химической науки возникла сравнительно недавно, в середине XX в. Хотя ее задачи являются гораздо более ограниченными, чем у *биоорганической химии*, ей приходится решать жизненно важные проблемы. В человеческом организме содержится почти семь десятков химических элементов, причем специфически важную роль играют металлы, в особенности кальций, калий, натрий, магний, железо, цинк, медь, марганец, молибден, кобальт, хром. Так, в организме человека весом 70 кг кальция содержится 1050 г, калия — 245 г, железа — 4,25 г, молибдена — 0,15 г, хрома — 0,0015 г. При этом избыток или недостаток переходных металлов (микроэлементов) вызывает недомогания, а нередко и тяжелые заболевания.

Бионеорганическая химия и занимается изучением комплексных соединений ионов металлов с белками, нуклеиновыми кислотами и различными природными веществами с точки зрения понимания биологических функций таких комплексов.

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Эта область науки сформировалась в конце 1920-х гг. благодаря достижениям *биохимии* и *органической химии* (в особенности химии природных соединений). Биоорганическая химия изучает зависимость между строением различных органических веществ и их биологическими функциями. К таким веществам относятся белки, жиры, углеводы, витамины, гормоны, антибиотики и другие природные, а также синтетические соединения. В исследованиях применяется обширный арсенал методов органической и физической химии и физики.

Важнейшие задачи биоорганической химии заключаются в следующем. Она разрабатывает способы выделения и очистки природных соединений, определяет конфигурации и строение молекул исследуемых веществ,

занимается методами синтеза природных биологически важных веществ и их аналогов, исследует зависимость биологического действия веществ от особенностей строения их молекул, познает механизм химического взаимодействия биологически активных веществ с живой клеткой или отдельными фрагментами ее структуры.

Ныне биоорганическая химия — один из наиболее стремительно и успешно развивающихся разделов химической науки, и достигнутые ею результаты имеют огромное теоретическое и практическое значение. Они способствовали пониманию тонких механизмов многих процессов, протекающих в живых организмах (передача наследственных признаков, природа иммунитета). На основе успехов биоорганической химии сформировалась промышленная биотехнология, которая применяет биологические объекты (в первую очередь микроорганизмы) и биологические процессы для производства многих ценных продуктов — *витаминов*, гормонов, лекарственных средств, стимуляторов роста растений и регуляторов поведения животных и насекомых.

Ученым, принимавшим активное участие в развитии этой химической дисциплины, было присуждено более 10 Нобелевских премий по химии за последние 40 лет; это больше, чем за работы в какой-либо другой области химии. В нашей стране становление и прогресс биоорганической химии связан с именами академиков *Н. Д. Зелинского*, *А. Н. Белозерского*, *Н. А. Преображенского*, *М. М. Шемякина*, *Ю. А. Овчинникова*.

БИОХИМИЯ

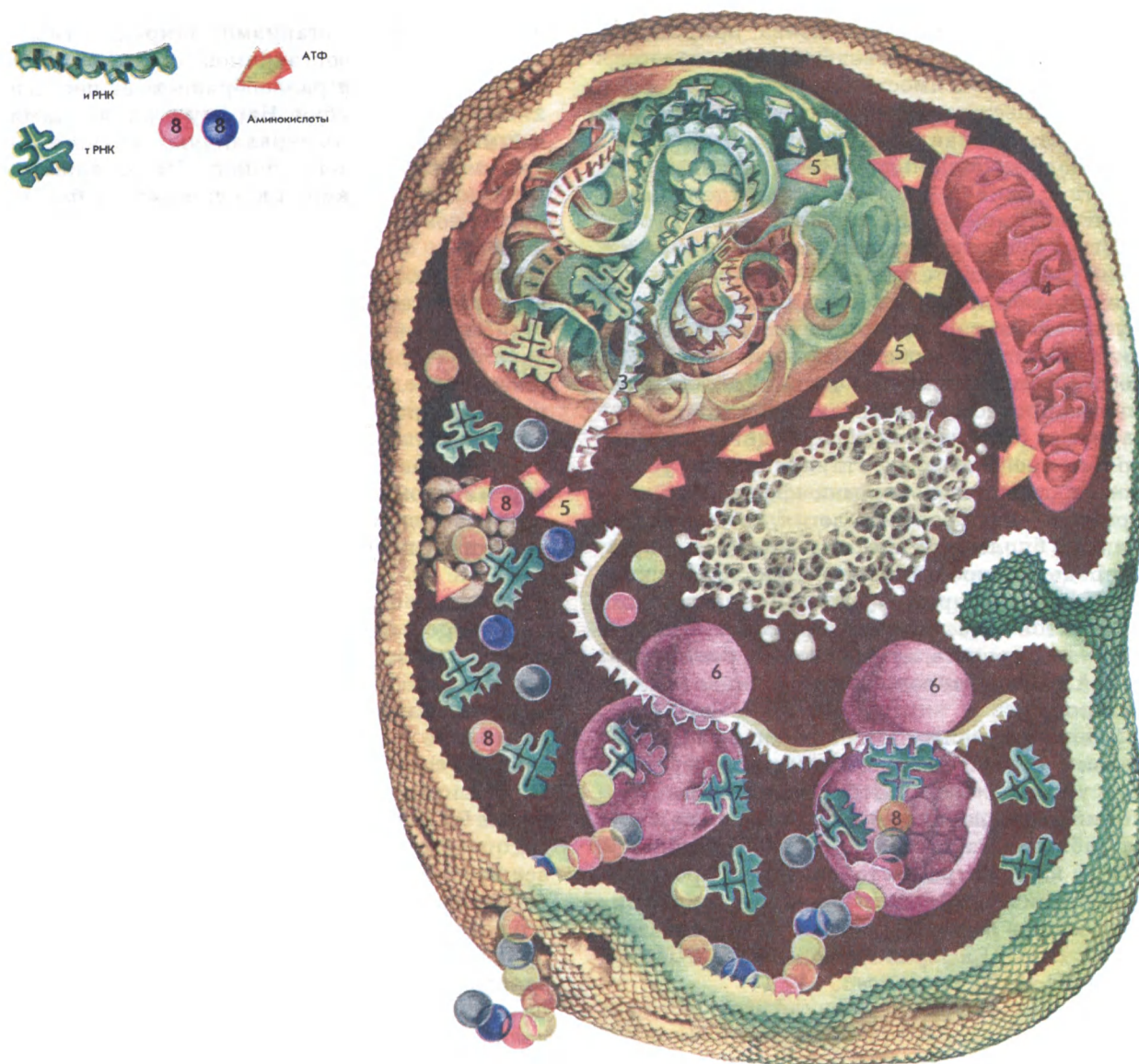
Биохимия — наука о химическом составе и химических реакциях живых организмов. Возникнув на стыке химии и биологии, она сформировалась как самостоятельная отрасль знаний в конце XIX в., хотя истоки ее относятся к далекому прошлому. Современную биохимию кратко можно охарактеризовать как науку, которая использует химические методы для изучения биологических объектов.

В зависимости от природы изучаемых живых организмов биохимия подразделяется на биохимию животных, биохимию растений и

биохимию микроорганизмов. Мир животных, растений и микроорганизмов характеризуется колоссальным разнообразием веществ и химических реакций. Наряду с различиями в химическом составе различных живых клеток имеется и много общего. Так, например, в состав любой живой клетки входят *белки*, *нуклеиновые кислоты*, *жиры*, *углеводы*, *соли* и *вода*.

Подавляющее большинство химических реакций протекают в живых клетках под действием *ферментов* — особых биологических катализаторов. Важную роль в процессах жизнедеятельности играют также *витамины* и *гормоны*.

Живая клетка представляет собой настоящую химическую фабрику, очень совершенную и экономичную. Управление химическим производством клетки осуществляет ядро (1), в котором находятся хромосомы — молекулы ДНК (2). В этих молекулах хранится информация о структуре белков. Отрезок ДНК, на котором закодировано строение одного белка, называется геном. Когда организм нуждается в каком-то определенном белке, соответствующий ген активизируется, т. е. в этом месте двойная спираль расплетается. На обнажившемся участке из отдельных нуклеотидов синтезируется молекула информационной РНК (иРНК) (3), представляющая как бы оттиск гена. Синтез иРНК, так же как и все другие этапы биосинтеза, требует больших затрат энергии. Энергию поставляет своего рода силовая станция — клетка митохондрия (4), в которой синтезируются молекулы аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) (5). Для синтеза АТФ используется энергия окисления углеводов и других веществ. Молекулы АТФ направляются в те участки клетки, где возникает потребность в энергии. Так, расплетаясь, они отдают энергию, необходимую для биосинтеза и других видов жизнедеятельности клетки. Законченная молекула иРНК выходит из ядра в цитоплазму. Здесь на нее нанизываются рибосомы (6), в которых и происходит синтез белка по программе, записанной в иРНК. Каждая рибосома движется вдоль иРНК, переходя от одного триплета нуклеотидов к другому. Каждый триплет — как бы «замок», к которому подходит только один «ключ» — определенная молекула транспортной РНК (тРНК) (7) с комплементарным триплетом. Из всех молекул тРНК, входящих в рибосому, именно эта



нужная тРНК прикрепится к иРНК, и противоположный конец тРНК с прикрепленной к нему аминокислотой (8) приблизится к месту «сборки». Здесь аминокислота отделится от тРНК и присоединится к цепочке аминокислот. Затем тРНК выбрасывается в цитоплазму, а рибосома передвигается к следующему триплету. Здесь все повторяется снова, и к цепочке присоединяется следующая аминокислота. Каждой тРНК соответствует только одна аминокислота, и, таким образом, последовательность триплетов нуклеотидов иРНК копирует последовательность аминокислот в цепочке, т. е. состав белка. Извест-

но, что все неисчислимое множество белков построено всего из 20 аминокислот и различается только их числом и порядком. Весь процесс биосинтеза изображен здесь, разумеется, крайне упрощенно. Каждый этап биосинтеза проходит при участии особых белков-катализаторов — ферментов.

Вся совокупность химических реакций, протекающих в живых организмах, называется обменом веществ. Изучение обмена веществ — важная задача биохимии. Реакции, лежащие в основе жизнедеятельности организмов, как и любые химические реакции, полностью подчиняются законам химии и

МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ШЕМЯКИН (1908 — 1970)



Отечественный химик-органик, академик. Его научная деятельность сыграла важную роль в становлении современной *биоорганической химии*.

Первой крупной научной работой М. М. Шемякина было исследование гидролитических и окислительно-гидролитических превращений органических соединений. На основе представлений о механизме окислительно-

гидролитических превращений М. М. Шемякин и академик А. Е. Браунштейн в 1952—1953 гг. разработали общую теорию процессов переаминирования, являющихся основой обмена азота у живых организмов. В реакции переаминирования аминогруппы переносятся от *аминокислот* на органические кислоты, не содержащие азот, но имеющие в своем составе кетогруппу (см. *Кетоны*). Это открытие позволило объяснить, как в

организме образуются азотсодержащие соединения, в том числе *белки*. Исследования окислительно-гидролитических процессов помогли также выяснить механизмы превращения ряда сложных *антибиотиков*.

М. М. Шемякин был одним из первых, кто оценил большое теоретическое и практическое значение антибиотиков. Работа по созданию новых антибиотиков открыла широкие горизонты в области органического синтеза. Он первым синтезировал очень важный антибиотик — тетрациклин. Ученый был одним из авторов фундаментального труда «Химия антибиотиков».

Однако самой обширной и наиболее перспективной областью биоорганической химии, которой занимался М. М. Шемякин, были исследования белков, *пептидов* и их производных. М. М. Шемякин и его ученик Ю. А. Овчинников разработали методы синтеза пептидов и депсипептидов — соединений строения $N-RCH-CO-O-R-CH-CO-NH-R-CH-CO-O-$. Разработка основ химии депсипептидов оказала влияние на развитие науки о строении и функционировании биологических мембран — мембранологии.

ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ОВЧИННИКОВ (1934 — 1988)



Отечественный химик-органик и биохимик, академик, его труды в значительной мере содействовали формированию современной физико-химической биологии.

Его научная деятельность началась с фундаментальных исследований молекулярных механизмов активного переноса *ионов* через биологические мембраны. Под руководством своего учителя М. М. Ше-

мякина он начал разрабатывать методы синтеза *пептидов* и депсипептидов и совместно с академиком В. Т. Ивановым получил циклические депсипептиды — *антибиотики* валиномицин и энниатин

Дальнейшие исследования Ю. А. Овчинникова обогатили многие направления современной физико-химической биологии. В результате этих работ удалось установить строение ряда важнейших *белков*

аспартат-аминотрансферазы — фермента переаминирования (совместно с А. Е. Браунштейном), бактериородопсина. Одним из крупнейших достижений было определение полного строения фермента ДНК-зависимой РНК-полимеразы — этот биокатализатор обеспечивает считывание биологической информации с молекул ДНК (генов) в процессе биосинтеза РНК (см. *Белки*, *Ферменты*).

Ю. А. Овчинников очень много сделал для практического применения достижений *биоорганической химии* и молекулярной биологии, для развития биотехнологии в нашей стране. По его инициативе и под его руководством были выполнены работы по созданию генно-инженерных инсулина, интерферонов, факторов некроза опухолей и других медицинских препаратов. Он организовал и возглавил межатраслевой научно-технический комплекс «Биоген».

Ю. А. Овчинников создал научную школу. Им была организована кафедра биоорганической химии в Московском университете и первая кафедра физико-химической биологии в Московском физико-техническом институте. В 1970 г. стал директором Института биоорганической химии.

БОР

физики, и в частности закону сохранения массы веществ и энергии.

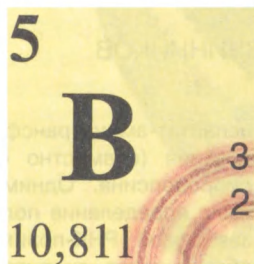
Ряд разделов биохимии из-за их большого практического значения выделился в отдельные научные дисциплины. Так, например, для медицины приобрела особую важность клиническая биохимия, использующая химические методы для определения диагноза многих болезней и контроля за ходом их лечения.

Биохимические исследования оказывают большое влияние на развитие сельского хозяйства. Достижения технической биохимии используются в медицинской, легкой и пищевой промышленности.

Современная биохимия — активно развивающаяся наука, она вносит весомый вклад в наши знания о химии живых организмов, имеет важное значение для различных областей практики. Вместе с биоорганической химией, молекулярной биологией и биофизикой она образует единый фронт физико-химической биологии, прогресс которой является одним из значительных явлений естествознания нашего времени.

БОР

Бор (лат. *Borum*) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 5, атомная масса 10,811.



Название «бор» происходит от арабского «бурак» — «бура». Этот элемент выделили из борной кислоты в 1808 г. французские химики Ж. Гей-Люссак и Л. Тенар. Правда, в полученном ими веществе бора было не больше 70%; бор 99%-ной чистоты впервые был выделен американским химиком Э. Вейнтраубом лишь через 101 год.

В природе бор встречается в основном в виде буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кернита $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и сассолина (природной борной кислоты) H_3BO_3 . Содержание его в земной коре $5 \cdot 10^{-3}\%$ по массе.

Очень чистый бор бесцветен, однако бесцветный бор видели немногие. Из-за примесей мелкокристаллический бор обычно бывает темно-серого, черного или бурого цвета. Его плотность $2,35 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 2075^\circ\text{C}$. По твердости бор занимает второе место (после алмаза) среди всех простых веществ.

При обычной температуре бор взаимодействует только со фтором, при нагревании — с другими галогенами, кислородом, серой, углеродом, азотом, фосфором, с металлами, а из кислот — с азотной и серной. В соединениях его степень окисления +3.

Известнейшее соединение бора — борная кислота — довольно широко используется в медицине как дезинфицирующее средство. Буру — соль борной кислоты — издавна применяют в производстве стекла.

Природный бор состоит всего из двух изотопов — ^{10}B и ^{11}B . По химическим свойствам они практически неразличимы, но для ядерной физики эти изотопы — антиподы. Физиков прежде всего интересует такая характеристика легких изотопов, как способность их ядер захватывать (или, наоборот, не захватывать) нейтроны, образующиеся в ходе цепной ядерной реакции и необходимые для ее поддержания (см. Цепные реакции). Оказалось, что легкий изотоп ^{10}B принадлежит к числу самых агрессивных «захватчиков» тепловых нейтронов, а тяжелый изотоп ^{11}B индифферентен к ним.

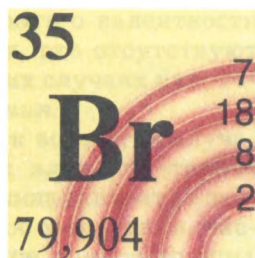
Изотопы бора научились разделять в сложных физико-химических процессах и получать моноизотопные соединения и сплавы. ^{11}B используют как легирующую добавку в материалах активной зоны реакторов, а ^{10}B вводят в сталь управляющих стержней, с помощью которых улавливают избыток нейтронов для регулирования цепной ядерной реакции.

Из соединений бора наибольшее внимание привлекают сверхтвердые нитрид BN и карбид B_4C , а также гидриды бора, или бороводороды: B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ и др. Неодинаковые по составу и строению, ядовитые, отвратительно пахнущие и, как правило, химически очень нестойкие, гидриды бора и их производные тем не менее чрезвычайно заинтересовали химиков как перспективное сырье для получения чистого бора, термостойких полимеров, компонентов реактивного топлива.

Борные микроудобрения повышают урожай сахарной свеклы, льна, подсолнечника.

БРОМ

Бром (лат. Bromum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 35, атомная масса 79,904; относится к *галогенам*. Чистый бром — тяжелая темно-бурая жидкость, которая кипит при $+59,2^{\circ}\text{C}$, а кристаллизуется при $-7,2^{\circ}\text{C}$.



Содержание брома в земной коре $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ по массе.

Из галогенов были уже известны *хлор* и *иод*, когда немецкий химик Ю. Либих буквально столкнулся с бромом. Но он решил, что это смесь хлора и иода, и «проглядел» открытие нового элемента. Честь открытия брома, единственного жидкого при обычных условиях *неметалла*, принадлежит французскому химику А. Балару. Он исследовал жидкость, полученную при растворении в воде золы морских водорослей. Подействовав на раствор хлором, Балар заметил, что раствор стал красно-бурым. 30 ноября 1825 г. ученый послал в Парижскую академию наук сообщение «Об особом веществе, содержащемся в морской воде», которое он называл муридом. Комиссия академии, состоявшая из авторитетных ученых, проверив это открытие, рекомендовала назвать новый элемент бромом из-за неприятного запаха паров этого вещества. В переводе с древнегреческого «бромос» значит «зловонный».

Запах брома действительно крайне неприятен, а сам бром ядовит. В свободном состоянии он не встречается из-за свойственной ему как галогену высокой химической активности. В виде соединений бром присутствует в растениях, в организмах животных и человека. Соединения брома — неорганические и органические — успокаивающе действуют на нервную систему. В организме человека больше всего брома содержится в мозге. Среди растений бром активно накапливают бобовые и особенно морские водоросли. Морская вода — главный источник рассеянного элемента брома. Из весьма немногочисленных

собственных минералов брома самый известный — бромаргирит AgBr . Получают бром, вытесняя его хлором из рапы — насыщенной солями воды морей и соляных озер.

В чистом виде бром применяется ограниченно — для бромирования *углеводородов* и некоторых других органических соединений. Значительно шире и разнообразнее применение *солей* брома.

Так, бромид серебра AgBr благодаря своей чувствительности к свету стал первоосновой для изготовления фотобумаги, кино- и фотопленок. Бактерицидные свойства бромида калия KBr используют при хранении фруктов и овощей. Бромид натрия NaBr — незаменимая добавка к дубителям в кожевенном производстве.

Широко применяются и бромированные органические соединения. Например, тетраброминдиг — стойкий синий краситель, а диброминдиг — красный. Брометон, бромалин и бромурал используются как успокаивающие препараты, ксероформ — как антисептик.



В природе большая часть солей брома находится в растворенном состоянии в морской воде.

В

ВАЛЕНТНОСТЬ

Валентность — способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов или атомных групп с образованием химической связи. Величина валентности определяется числом атомов водорода или другого одновалентного элемента, с которыми соединяется атом данного элемента. Так, в HCl хлор одновалентен, в H_2O кислород двухвалентен, в NH_3 азот трехвалентен, в CH_4 углерод четырехвалентен, в PCl_5 фосфор пятивалентен, в SCl_6 сера шестивалентна, в ReF_7 рений семивалентен, в RuO_4 рутений восьмивалентен, в H_2SO_4 группа атомов SO_4 двухвалентна.

Применяется также термин «стехиометрическая валентность», которая определяется соотношением:

$$B = \frac{A}{\mathcal{E}},$$

где B — валентность элемента (атома), A — молярная масса атомов в г/моль, $\mathcal{E}$ — эквивалентная масса в г/моль. Так, стехиометрическая валентность углерода в CO

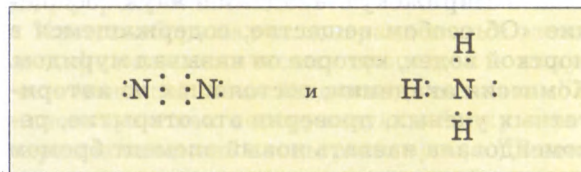
$$\frac{12 \text{ г / моль}}{6 \text{ г / моль}} = 2, \text{ а в } \text{CO}_2 \quad \frac{12 \text{ г / моль}}{3 \text{ г / моль}} = 4$$

Представление о валентности групп атомов возникло на основе понятия валентности элементов. Например, группа OH одновалентна, так как она присоединяет одновалентный атом H (в H_2O) или Na (в NaOH); группа PO_4 трехвалентна, поскольку присоединяет 3 атома водорода в H_3PO_4 , и т. д.

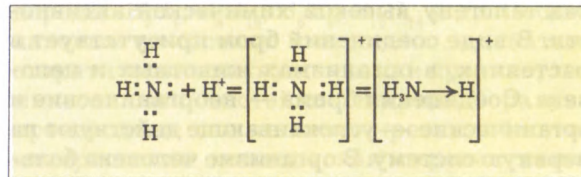
Представления об атомности (валентности) были заложены в 1850-х гг. Э. Франклендом, У. Одлингом, А. Кекуле и другими. А сам термин «валентность» ввел в 1868 г. Г. Вихельхауз.

А. Кекуле высказал в 1858 г. идею о четырехвалентности атома углерода, что имело важнейшее значение для развития органической химии.

Понять физический смысл валентности помогла электронная теория строения атома и химической связи. С развитием последней изменилось и само это понятие. В настоящее время валентность определяется как число ковалентных связей, которыми данный атом соединен с другими. Число же связей, которые может образовывать атом, равно числу его неспаренных электронов, идущих на образование общих электронных пар (молекулярных двухэлектронных облаков). Ковалентная связь может образовываться также по донорно-акцепторному механизму. При этом в обоих случаях не учитывается полярность образовавшихся связей, а потому валентность не имеет знака — она не может быть ни положительной, ни отрицательной. Так, например, в молекулах N_2 и NH_3 азот трехвалентен, так как в них содержится по три общие электронные пары (три связи):



а в аммоний-ионе азот четырехвалентен — содержит четыре общие электронные пары, из них одна, возникшая по донорно-акцепторному механизму (изображена стрелкой):



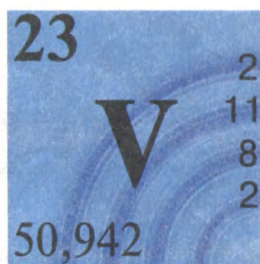
Валентность определяется только числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному

механизму. Нельзя говорить о валентности элементов в соединениях, где отсутствуют ковалентные связи: в таких случаях надо говорить о *степени окисления*.

В неорганической химии во многих случаях понятие валентности элемента теряет определенность: эта величина зависит от знания химического строения соединения, часто она может быть больше номера группы. В неорганической химии обычно применяется понятие *степень окисления*, а в органической — *валентность*, так как большинство неорганических веществ имеет немолекулярное строение, а органических — молекулярное. Нельзя отождествлять эти два понятия, даже если они численно совпадают. Широко применяется также термин «валентные электроны», т. е. наиболее слабо связанные с ядром атома, чаще всего внешние электроны.

Ванадий

Ванадий (лат. Vanadium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 23, атомная масса 50,942.



Открыт ванадий в 1830 г. шведским химиком и минералогом Н. Сёфстромом при исследовании железных руд и назван в честь древнескандинавской богини красоты Ванадис. В виде металла приготовлен английским химиком Г. Роско в 1869 г.

В земной коре ванадия содержится $1,9 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Это больше, чем меди или никеля, но ванадий — элемент рассеянный, и добывают его обычно из железных и полиметаллических руд.

Ванадий устойчив в воде, в том числе и морской, не реагирует с щелочами и разбавленными кислотами. Но он растворяется в плавиковой и концентрированных азотной и серной кислотах, в царской водке.

Ванадий — светло-серый металл ($t_{пл} = 1920^\circ \text{C}$, $t_{кип} = 3400^\circ \text{C}$; плотность $6,11 \text{ г/см}^3$). Он интересен прежде всего как важная легирующая

добавка к стали: придает стали большую твердость и вязкость. Ванадиевая сталь широко применяется в машиностроении, особенно в автомобилестроении.

Из соединений ванадия наиболее важен V_2O_5 — оксид ванадия (V), используемый как катализатор в производстве серной кислоты, при крекинге нефти и получении некоторых органических соединений.

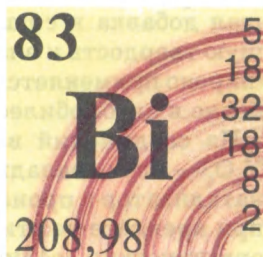


Ванадий — элемент, более распространенный, чем всем известная медь, но сильно рассеянный. Содержание его в рудах не превышает 1%. Легированные ванадием стали оказались незаменимыми в автомобильной, авиационной промышленности, а затем и в ракетостроении. Ванадий содержится в организме многих морских животных, в частности асцидий.

ВИТАМИНЫ

ВИСМУТ

Висмут (лат. Bismuthum) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 83, атомная масса 208,98.



Висмут — своеобразный рубежный элемент: ни у одного из элементов, стоящих в таблице Менделеева после него, нет стабильных изотопов.

Висмут — редкий металл. На его долю приходится $2 \cdot 10^{-5}\%$ от массы земной коры. В природе встречается в основном в виде соединений — висмута Bi_2S_3 , бисмита Bi_2O_3 и др.

Название элемента происходит, видимо, от древнегерманского «белая масса». В действительности висмут серебристо-белый с едва заметным розоватым оттенком. Висмут тяжел (плотность $9,8 \text{ г/см}^3$), легкоплавок ($271,4^\circ \text{C}$), хрупок. Проводит тепло хуже, чем другие металлы, исключая *ртуть*.

Легкоплавкие сплавы висмута, которые плавятся при 70°C , применяются в автоматических огнетушителях. Висмут находит применение в химической промышленности, электронике, ядерной технике. Соединения висмута не токсичны, обладают антисептическими свойствами, поэтому их используют для приготовления лекарств. В химических соединениях самая распространенная степень окисления висмута +3, но в разных условиях он может проявлять и иные степени окисления — от +1 до +5.

ВИТАМИНЫ

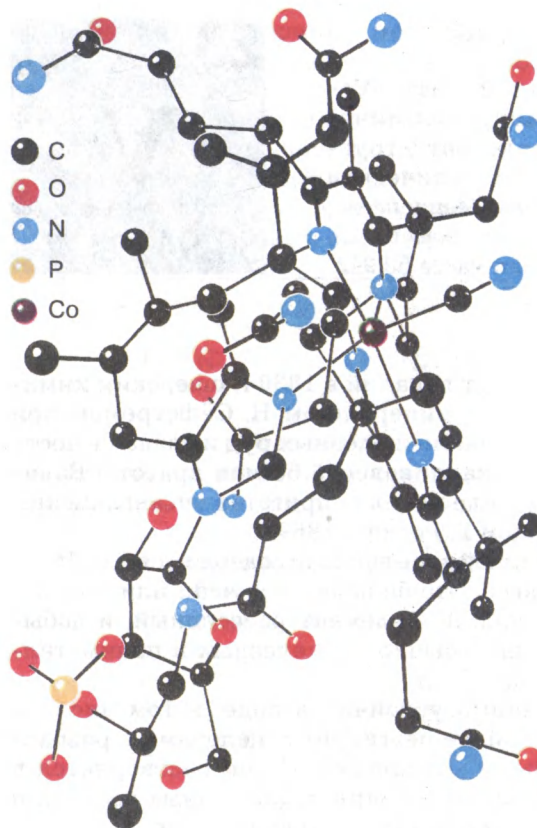
Витамины — низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для жизнедеятельности организмов.

С давних времен люди страдали от многочисленных тяжелых болезней, причины которых были неизвестны. Одна из таких болезней — цинга, ею обычно болеют люди на Крайнем Севере. Бери-бери — бич многих стран, где население питается почти одним

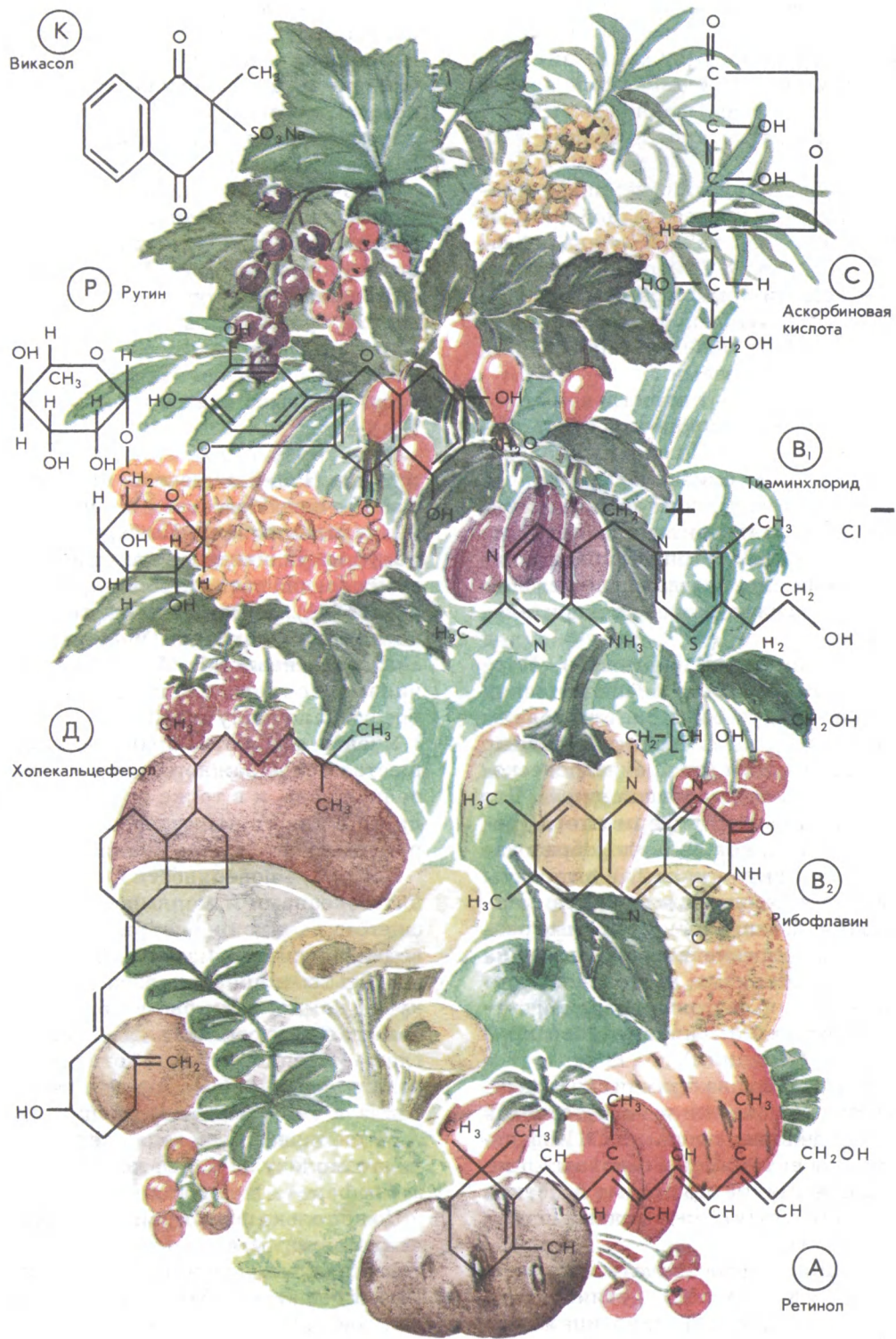
рисом. Пеллагра поражает людей, питающихся преимущественно одной кукурузой. Встречается и так называемая куриная слепота: заболевший ею человек перестает видеть в сумерках, а иногда и вовсе слепнет. Дети, родившиеся нормальными, нередко заболевают рахитом; у них размягчаются кости, искривляются ноги, задерживается появление зубов.

Общую причину всех таких заболеваний открыл в 1880 г. русский ученый Н. И. Лунин. Он доказал, что в естественных пищевых продуктах кроме белков, жиров, углеводов и минеральных веществ содержатся еще и другие вещества, необходимые для нормальной жизнедеятельности животных и человека.

В 1912 г. польский врач и биохимик К. Функ выделил из рисовых отрубей вещество, излечивающее паралич голубей, питавшихся только полированным рисом. Химический



Пространственная модель молекулы витамина B_{12} .



В грибах, ягодах, овощах и фруктах содержатся различные витамины, необходимые человеку.

анализ этого вещества показал, что в его состав входит азот. Открытое им вещество Функ назвал витамином (от слов «вита» — «жизнь» и «амин» — «содержащий азот»). Правда, потом оказалось, что не все витамины содержат азот, но старое название этих веществ осталось.

Витамины — биологически активные органические соединения разнообразной химической природы. Они действуют в очень незначительных количествах, измеряемых миллиграммами и долями миллиграмма. Но если они в пище отсутствуют или их недостаточно, тогда и возникают тяжелые заболевания, называемые авитаминозами.

Витамины способствуют нормальному протеканию биохимических процессов в организме, т. е. обмену веществ. По своему биологическому действию они близки к ферментам, но ферменты образуются клетками и тканями нашего организма, а витамины поступают только с пищей. Витамины входят в состав почти всех ферментов, являющихся биологическими катализаторами — ускорителями обмена веществ.

Молекулы большинства ферментов состоят из двух частей: помимо специфических белков, которые могут быть синтезированы в организме, в их состав входят активные простатические группы (от древнегреческого слова «простезис» — «дополнение»). Без них снижается активность ферментов. Простатические группы, как правило, образованы производными витаминов. Так витамины оказываются вплетенными в сложную цепь обменных реакций. Они влияют на самые разнообразные физиологические процессы: на рост и развитие организма, деятельность органов кроветворения, состояние нервной системы, способность к иммунитету (невосприимчивость к заболеваниям).

Сейчас уже установлена прямая связь между многими заболеваниями и недостатком в организме определенных витаминов. Известно и содержание витаминов в основных продуктах питания. Какие продукты особенно богаты теми или иными витаминами, показано на рисунке.

В наши дни принято обозначать витамины их химическими названиями: ретинол, тиамин, аскорбиновая кислота, никотинамид — соответственно витамины A₁, B₁, C, PP... Привычные нам буквенные обозначения — это уже дань традиции. Раньше очередной бук-

венный индекс присваивался каждому вновь открытому витамину. Впрочем, если по происхождению новый витамин оказывался близким к одному из уже известных витаминов, то его обозначали той же буквой, но с другим числовым индексом. Витаминов группы В уже больше 12.

Источником витаминов обычно служат витаминоносные растения (шиповник, апельсин, петрушка, лук, капуста и др.). Многие витамины — A, B₁, B₂, B₃, B₆, C, D₂, D₃, E, K, PP и некоторые другие — получают синтетическим путем.

ВОДА

Вода H₂O — вещество привычное и не обычное. Известный отечественный ученый академик И. В. Петрянов свою научно-популярную книгу о воде назвал «Самое необыкновенное вещество в мире» (М.: Педагогика, 1981). А «Занимательная физиология», написанная доктором биологических наук Б. Ф. Сергеевым (М.: Мол. гвардия, 1979), начинается с главы о воде — «Вещество, которое создало нашу планету».

Ученые абсолютно правы: нет на Земле вещества более важного для нас, чем обыкновенная вода, и в то же время не существует другого такого вещества, в свойствах которого было бы столько аномалий.

Почти 3/4 поверхности нашей планеты занята океанами и морями. Твердой водой — снегом и льдом — покрыто 20% суши. От воды зависит климат планеты. Земля давно бы остыла и превратилась в безжизненный кусок камня, если бы не вода. У нее очень большая теплоемкость. Нагреваясь, она поглощает тепло; остывая, отдает его. Земная вода и поглощает, и возвращает очень много тепла и тем самым «выравнивает» климат. А от космического холода предохраняют Землю те молекулы воды, которые рассеяны в атмосфере — в облаках и в виде паров...

Но не только поэтому мы считаем воду жизненно важным веществом. Дело в том, что тело человека почти на 2/3 состоит из воды. Практически все биохимические реакции в каждой живой клетке — это реакции в водных растворах. В растворах же (преимущественно водных) протекает большинство технологических процессов на предприятиях

химической промышленности, в производстве лекарственных препаратов и пищевых продуктов. И в *металлургии* вода чрезвычайно важна, причем не только для охлаждения. Гидрометаллургия — извлечение металлов из руд и концентратов с помощью растворов различных реагентов — стала важной отраслью промышленности.

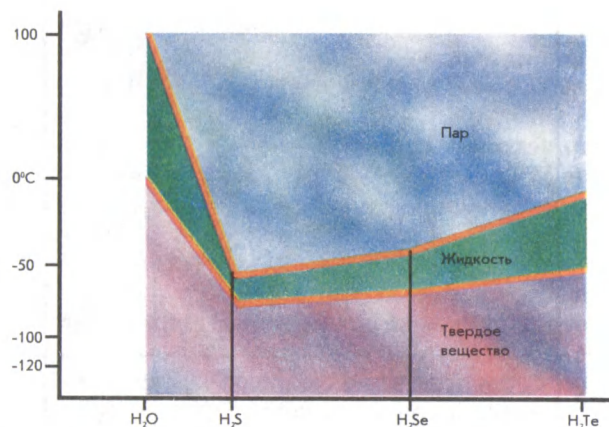
Разная бывает вода: жидкая, твердая и газообразная; пресная и соленая; свободная и связанная. В конце 60-х — начале 70-х гг. XX в. в статьях и книгах часто можно было встретить термин «аномальная вода». Потом от него отказались, но это не исключило множества аномалий в физических и, в меньшей мере, химических свойствах обычной, «нормальной» воды.

Как известно, свойства химических соединений зависят от того, из каких элементов состоят их молекулы, и изменяются закономерно. Воду можно рассматривать как оксид водорода и как гидрид кислорода. Проследим, как изменяются температуры плавления и кипения водородных соединений элементов главной подгруппы VI группы таблицы Менделеева (см. *Периодическая система химических элементов*):

	Теллури- водород	Селено- водород	Серо- водород	Вода
	H_2Te	H_2Se	H_2S	H_2O
$T_{\text{пл}}$	-51°	-64°	-82°	0°C
$T_{\text{кип}}$	-4°	-42°	-61°	100°C

«Нелогичность» поведения воды особенно ярко видна на графике. Получается, что переходы воды из твердого состояния в жидкое и газообразное происходят при температурах, намного более высоких, чем следовало бы.

Этим аномалиям найдено объяснение. Молекула воды H_2O построена в виде тупоугольного треугольника: угол между двумя связями кислород — водород $104^\circ 27'$ (см. рисунок). Но поскольку оба водородных атома расположены по одну сторону от кислородного, электрические заряды в ней рассредоточиваются. Молекула воды полярна (см. *Химическая связь*), что является причиной особого взаимодействия между разными ее молекулами. Атомы водорода в молекуле H_2O , имея частичный положительный заряд, взаимодействуют с электронами атомов кислоро-

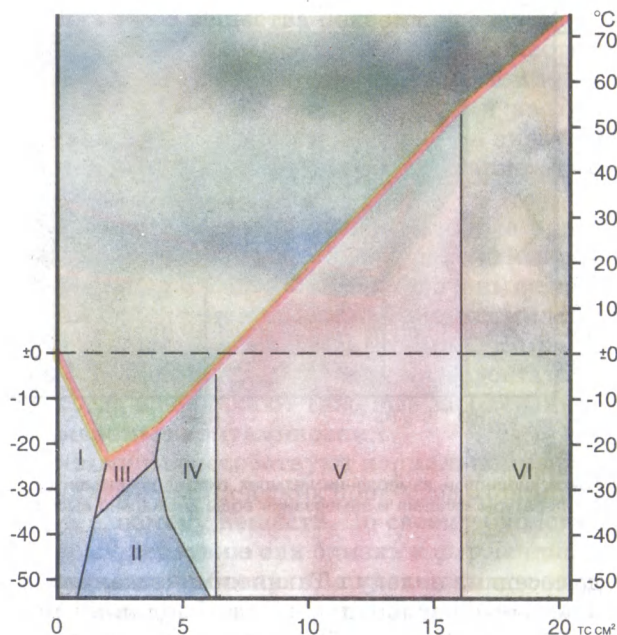


Точки кипения и замерзания четырех гидридов элементов. Температуры кипения и замерзания воды аномально высоки.

да соседних молекул. Такая химическая связь называется водородной. Она объединяет молекулы H_2O в своеобразные *полимеры* пространственного строения; плоскость, в которой расположены водородные связи, перпендикулярна плоскости атомов той же молекулы H_2O . Взаимодействием между молекулами воды и объясняются в первую очередь ее плавления и кипения. Нужно подвести дополнительную энергию, чтобы расшатать, а затем разрушить водородные связи. И энергия эта очень значительна. Вот почему, кстати, так велика теплоемкость воды.

Из подобных же молекулярных ассоциатов (объединений молекул) состоят и кристаллы обычного льда. «Упаковка» атомов в таком кристалле неплотная, и лед плохо проводит тепло. Плотность жидкой воды при температуре, близкой к нулю, больше, чем у льда. При 0°C 1 г льда занимает объем $1,0905 \text{ см}^3$, а 1 г жидкой воды — $1,0001 \text{ см}^3$. И лед плавает, оттого и не промерзают обычно насквозь водоемы, а лишь покрываются ледяным покровом. В этом проявляется еще одна аномалия воды: после плавления она сначала сжимается, а уж потом, на рубеже 4°C , при дальнейшем нагреве начинает расширяться.

При высоких давлениях обычный лед можно превратить в так называемые лед-II, лед-III и т. д. — более тяжелые и плотные кристаллические формы этого вещества. Самый твердый, плотный и тугоплавкий пока лед-VII получен под давлением 3 млрд. Па. Он плавится при $+190^\circ \text{C}$.



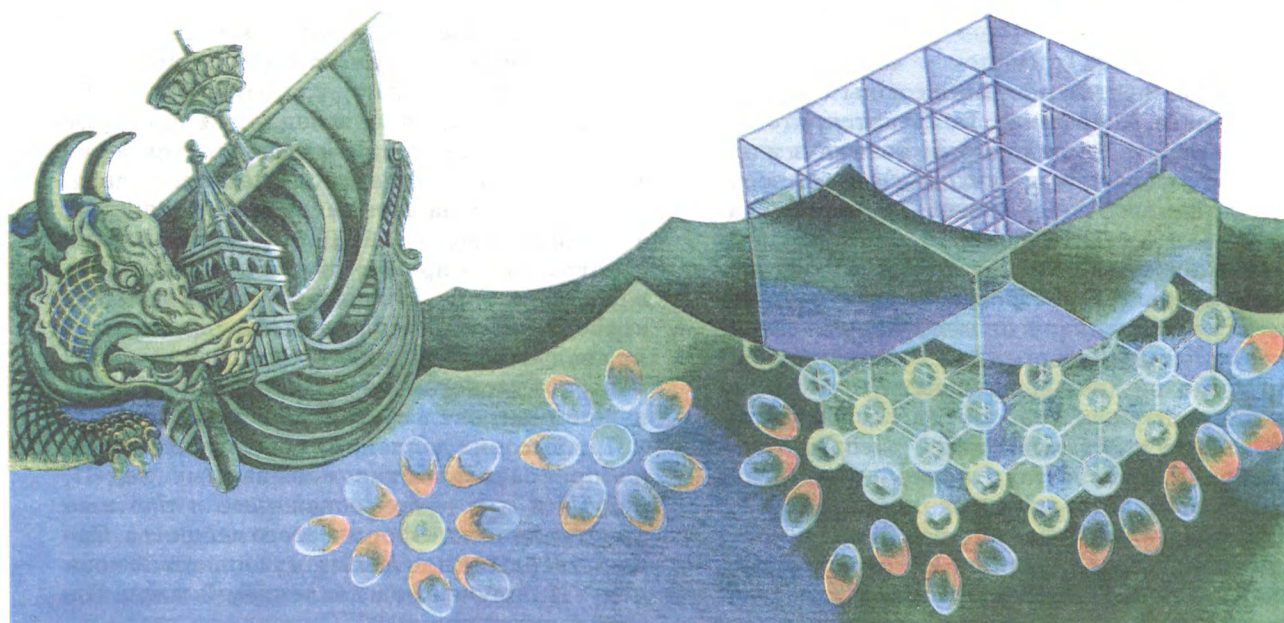
Фазовая диаграмма воды. Римские цифры — модификации льда.

Из химических свойств воды особенно важны свойства ее молекул диссоциировать (распадаться) на ионы и способность воды растворять вещества разной химической природы. Роль воды как главного и универсально-

го растворителя определяется прежде всего полярностью ее молекул (смещением центров положительных и отрицательных зарядов) и, как следствие, ее чрезвычайно высокой диэлектрической проницаемостью. Разноименные электрические заряды, и в частности ионы, притягиваются друг к другу в воде в 80 раз слабее, чем притягивались бы в воздухе. Силы взаимного притяжения между молекулами или атомами погруженного в воду тела также слабее, чем на воздухе. Тепловому движению в этом случае легче разобщить молекулы. Оттого и происходит растворение, в том числе многих труднорастворимых веществ: капля камень точит...

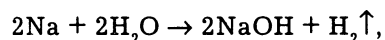
Диссоциация молекул воды на ионы: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ или $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ (ион гидроксония) $+\text{OH}^-$ — в обычных условиях крайне незначительна; диссоциирует в среднем одна молекула из 500 000 000. При этом надо иметь в виду, что первое из приведенных уравнений сугубо условное: не может существовать в водной среде лишенный электронной оболочки протон H^+ . Он сразу соединяется с молекулой воды, образуя ион гидроксония H_3O^+ .

Схема растворения ионного кристалла.

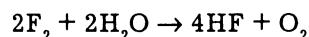


Считают даже, что ассоциаты водных молекул в действительности распадаются на значительно более тяжелые ионы, такие, например, как: $8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_9\text{O}_4^+ + \text{H}_7\text{O}_4^-$, а реакция $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ — лишь сильно упрощенная схема реального процесса.

Реакционная способность воды сравнительно невелика. Правда, некоторые активные металлы способны вытеснять из нее водород:



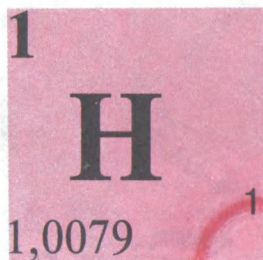
а в атмосфере свободного фтора вода может гореть:



На вопрос, много ли воды на Земле, ученые отвечают: очень много и очень мало одновременно. Почему много — очевидно: океаны, ледники, реки, дожди... А вот почему мало? Потому что потребности человечества в воде сегодня уже сравнимы с возобновляемыми ресурсами пресной воды на нашей планете. Потому что в процессах производства и жизнедеятельности мы загрязняем больше воды, чем очищаем. Потому что большая часть земной воды не вода вовсе, а достаточно концентрированные солевые и иные растворы.

ВОДОРОД

Водород (лат. Hydrogenium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 1, атомная масса 1,0079.



В 1766 г. английский химик Г. Кавендиш собрал вытесняемый некоторыми металлами из кислот «горючий воздух», исследовал его свойства. Но лишь 15 лет спустя было доказано, что этот «воздух» входит в состав воды, и дано ему название «гидрогениум», т. е. «рождающий воду», «водород».

На долю водорода на Земле, включая воду и воздух, приходится около 1% по массе. Он входит в состав всех растений и животных, а также самого распространенного на Земле вещества — воды.

Водород — самый распространенный элемент Вселенной. Он стоит в начале длинного и сложного процесса синтеза химических элементов в звездах.

Солнечная энергия — основной источник жизни на Земле. А первооснова этой энергии — термоядерная реакция, происходящая на Солнце в несколько стадий. Результат ее — образование из 4 ядер водорода — протонов 1 ядра гелия и 2 позитронов. При этом выделяется огромное количество энергии.

Человеку удалось воспроизвести на Земле не очень точное подобие главной солнечной реакции. В земных условиях можно заставить вступить в такую реакцию только тяжелые изотопы водорода: ^2H — дейтерий и ^3H — тритий. Обычный же водород с атомной массой 1 — против — нам в этом смысле неподвластен. Управляемый термоядерный синтез как безграничный источник мирной энергии пока недоступен человеку.

В периодической системе элементов водород занимает особое место. Это элемент, с которого начинается периодическая система Менделеева. Он обычно стоит в I группе над литием. Потому что у атома водорода всего один валентный электрон (и вообще один электрон). Однако в современных изданиях таблицы Менделеева водород помещают также в VII группу над фтором, так как у водорода находят общее с галогенами. Фактически водород оказывается элементом, не имеющим однозначно определенного места в таблице Менделеева. Он способен давать соединения с металлами — гидриды. Наиболее важно соединение лития с тяжелым водородом — дейтерием.

У изотопов всех элементов основные физические и химические свойства практически идентичны. Но у изотопов водорода — протия, дейтерия и трития — они отличаются довольно сильно. Например, температуры кипения протия, дейтерия и трития различаются на несколько градусов. Поэтому изотопы водорода разделить легче, чем изотопы любого другого элемента.

Водород — бесцветный газ, без вкуса и запаха. Он самый легкий из всех газов, в 14,4 раза легче воздуха. Водород становится жидким при $-252,6^\circ\text{C}$ и твердым при $-259,1^\circ\text{C}$.

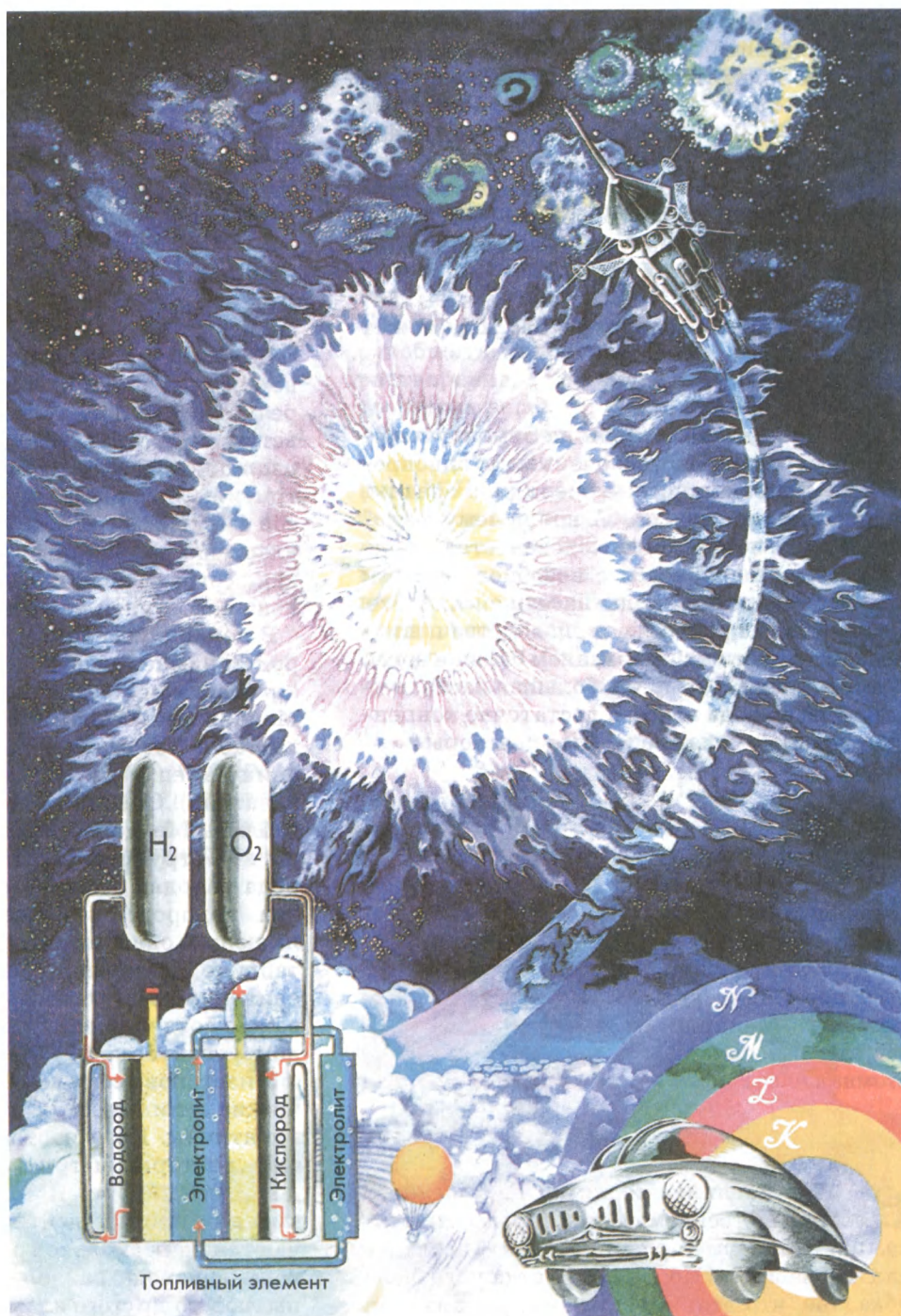
В обычных условиях химическая активность водорода невысока, он реагирует с фтором, иодом и хлором. Но при повышен-

Водород

Водород широко распространен в природе, его содержание в земной коре составляет по массе 1%. Он входит в состав самого распространенного вещества на Земле — воды, в состав соединений, слагающих угли, нефть, природные газы, а также организмы животных и растений. В космосе водород является самым распространенным элементом. В виде плазмы он составляет около половины массы Солнца, большинства звезд и т. д. Слева: на рисунке изображен работающий на водородном топливе элемент, который используется в электрохимическом генераторе для преобразования химической энергии (топлива в окислитель) в электрическую.

Справа внизу: автомобиль на водородном топливе.

Справа вверху: в будущем, возможно, в ракетах, отправляющихся в космос, будет использоваться в качестве топлива водород.



ной температуре водород взаимодействует с бромом, иодом, серой, селеном, теллуrom, а в присутствии катализаторов — с азотом, образуя аммиак NH_3 . Смесь 2 объемов H_2 и 1 объема O_2 — ее называют гремучим га-

зом — при поджигании взрывается. Водород горит в кислороде несветящимся пламенем, образуя воду.

При высокой температуре водород способен «изъять» кислород из молекул многих

соединений, в том числе из большинства оксидов металлов. Для химика водород — это прежде всего великолепный восстановитель, правда пока еще довольно дорогой. Да и работать с ним непросто. Поэтому в промышленных масштабах восстановление водородом (металлов из оксидов) применяется весьма ограниченно.

Водород широко используют в процессе гидрогенизации — превращения жидких жиров в твердые, например для получения из растительных масел пищевого маргарина, а также в ряде химических синтезов. Крупнейшими потребителями водорода в химической промышленности до сих пор остаются производства аммиака и метилового спирта.

Все больший интерес в наши дни проявля-

ют к водороду как к источнику тепловой энергии. Действительно, при сгорании чистого водорода выделяется значительно больше тепла, чем при сжигании такого же количества любого горючего. Появились конструкции автомобилей на водородном топливе. В большинстве из них источником водорода служат твердые гидриды некоторых металлов, которые при определенных условиях прочно удерживают связанный с ними водород. Но стоит эти условия изменить, например повысить температуру сверх какого-то, обычно довольно невысокого, порога, и водород начинает выделяться в устройство, заменяющее такой машине карбюратор. Конечно, на пути создания массового водородного автомобиля еще стоят многие технические

ГЕНРИ КАВЕНДИШ (1731 — 1810)



Английский физик и химик, один из создателей химии газов («пневматической» химии).

Окончив Кембридж в 1753 г., Г. Кавендиш много времени уделял проведению научных экспериментов. В 1766 г. он выделил в чистом виде водород («горючий воздух») и углекислый газ («связанный воздух»), а также определил их плотность. Тем самым он

ввел в науку важную характеристику газов.

Особенно подробно Кавендиш изучил водород. Лишь после опытов Кавендиша водород был описан как своеобразное вещество, обладающее особыми свойствами. Ученый выяснил, что «горючий воздух» может быть получен разными способами: действием железа, цинка, олова на соляную кислоту, олова и цинка — на серную. И в каждом случае образуется один и тот же «горючий воздух». Кавендиш обнаружил, что «горючий воздух» не поддерживает горения и не годится для дыхания животных, а при смешивании с обыкновенным воздухом взрывается. Но понять, что «горючий воздух» — это самостоятельный химический элемент, Кавендиш так и не смог. Это заключение сделал А. Лавуазье в 1787 г.

В 1772 г. Кавендиш открыл еще один новый газ — азот, но сообщил об этом лишь своему другу Д. Пристли, поэтому первооткрывателем азота счи-

тают малоизвестного английского химика XVIII в. Д. Резерфорда. Но Кавендиш впервые подробно изучил свойства азота.

В первой половине 1780-х гг. Кавендиш сделал два замечательных открытия. Во-первых, он установил, что при соединении в определенных объемных соотношениях водорода и кислорода (примерно 2:1) образуется вода (1784). Но он не сделал из этого вывод, что вода — сложное вещество (см. А. Л. Лавуазье). Во-вторых, он открыл, что при пропускании электрического искрового разряда через смесь кислорода и азота получаются оксиды азота, которые при поглощении водой дают азотную кислоту, а при взаимодействии с раствором щелочи — соли азотной кислоты (1785).

Первое из этих открытий А. Лавуазье сразу же использовал для установления сложного состава воды (1784). Спустя два десятилетия Ж. Л. Гей-Люссак вновь провел многочисленные количественные исследования объемных отношений исходных веществ при образовании воды. Полученные результаты он обобщил в законе простых объемных отношений реагирующих газов, который сыграл значительную роль в разработке атомно-молекулярного учения.

В результате экспериментов, проведенных в 1781 г., Г. Кавендиш определил, что в воздухе по объему содержится 20,83% кислорода. По современным данным, полученным с помощью новейшей техники исследований, это число установлено более точно — 20,95%.

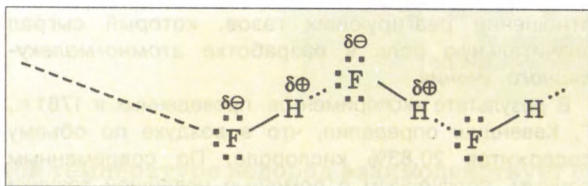
Результаты работ Кавендиша широко использовались химиками и физиками в XIX — XX вв.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

трудности. Но, видимо, они будут преодолены достаточно скоро, поскольку такое топливо энергетически выгодно. К тому же при сжигании водорода не образуется вредных примесей, загрязняющих атмосферу, а получается только чистая вода.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

При определенных условиях атом водорода способен соединяться одновременно с двумя другими атомами. Как правило, с одним из них он образует прочную ковалентную связь, а с другим — слабую. Она и получила название водородной связи. Эту связь схематически принято изображать пунктиром: $RA - H \cdots BR'$. В качестве А большей частью выступают электроотрицательные атомы (O, N, F, Cl), а в качестве В — атомы, имеющие неподеленные пары электронов (O, N, F, S, Cl). Часто атомы А и В входят в состав одного и того же элемента. Энергия разрыва водородной связи меньше характерной энергии ковалентной связи, но превосходит энергию межмолекулярных взаимодействий, изменяясь в пределах от 8 до 40 кДж/моль. Образование водородной связи происходит в результате притяжения водорода, связанного с электроотрицательным атомом и потому несущего заметный эффективный положительный заряд, к отрицательно поляризованному атому другой или той же самой молекулы. Малые размер и масса атома водорода, а также отсутствие у него внутренних электронов приводят к тому, что водородная связь превосходит по энергии межмолекулярные взаимодействия. Водородная связь играет важную роль в процессах электролитической диссоциации и гидролиза, ассоциации молекул и т. д. Например, в твердом, жидком и даже газообразном состоянии молекулы HF объединены в зигзагообразные цепи:



Важную роль играют водородные связи также в молекулах органических соединений: спиртов, белков, нуклеиновых кислот и т. д.

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода, являясь электролитом (см. *Электролиты*), в незначительной степени диссоциирует (распадается) на ионы H^+ и OH^- , которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами (см. *Равновесие химическое*):



Равновесную концентрацию ионов обычно обозначают с помощью квадратных скобок [] и выражают в молях ионов в 1 л раствора. Как видно из уравнения диссоциации воды (1), в ней концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы. Опытом установлено, что в 1 л воды при комнатной температуре ($22^\circ C$) диссоциации подвергаются лишь 10^{-7} моль и при этом образуется 10^{-7} моль/л ионов H^+ и 10^{-7} моль/л ионов OH^- (гидроксид-ионов).

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в воде называется ионным произведением воды (обозначается K_w). При определенной температуре K_w — величина постоянная. Численное значение его при $22^\circ C$ равно 10^{-14} :

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (2)$$

Постоянство произведения $[H^+][OH^-]$ 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^+ -ионы, так и гидроксид-ионы OH^- .

Из постоянства произведения $[H^+][OH^-]$ следует, что при уменьшении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислять концентрацию H^+ -ионов, если известна концентрация гидроксид-ионов OH^- , и наоборот. Например, если в водном растворе $[H^+] = 10^{-3}$ моль/л, то $[OH^-]$ определится так (см. уравнение 2):

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

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

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов принято выражать через водородный показатель и обозначать символом рН (читается «пэ-аш»). Водородным показателем рН называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad (3)$$

или

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}, \quad (4)$$

где $[\text{H}^+]$ — концентрация ионов водорода, моль/л.

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком С. Сёренсеном в 1909 г.: буква «р» — начальная буква датского слова *potenz* — «математическая степень», буква «Н» — символ водорода.

С помощью рН реакция *растворов* характеризуется так: нейтральная рН 7, кислая рН < 7, щелочная рН > 7. Наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной рН и реакцией раствора можно выразить следующим образом:

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.

В качестве примера можно привести значения рН некоторых растворов и указать соответствующую им реакцию среды. Так, у желудочного сока рН 1,7 (сильнокислая реакция), у торфяной воды рН 4 (слабокислая), у дождевой воды рН 6 (слабокислая), у водопроводной воды рН 7,5 (слабощелочная), у крови рН 7,4 (слабощелочная), у слюны рН 6,9 (слабокислая), у слез рН 7 (нейтральная).

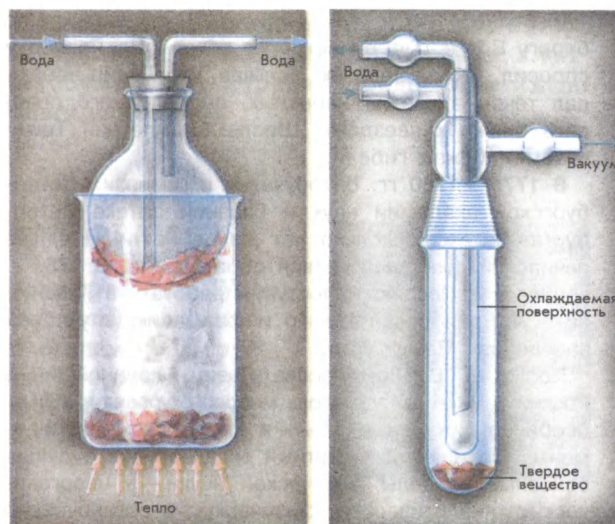
Исключительно важно знать значение рН и регулировать его для управления различными явлениями и процессами и в природе, и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают лишь при определенной реакции среды. Наш организм нормально функционирует только тогда, когда и в крови, и в тканевых жидкостях важнейших органов поддерживается определенное соотношение H^+ и OH^- -ионов (с незначительными колебаниями).

Качественно кислотность или щелочность

среды определяют с помощью обычных *индикаторов* (лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый). В условиях производства применяют весьма точные инструментальные методы определения рН — с помощью прибора рН-метра.

ВОЗГОНКА

Возгонка (или сублимация) — переход вещества из твердого состояния в газообразное, минуя жидкую фазу. При возгонке в нагреваемой части прибора кристаллическое вещество испаряется, а в охлаждаемой — снова конденсируется с образованием кристаллов. Возгонка протекает вследствие нарушения равновесия в системе кристаллы — пар путем отведения паров возгоняемого вещества и их конденсации. Этим методом можно очищать любые вещества, имеющие достаточную упругость паров при температурах ниже температуры плавления. Для преодоления межмолекулярных сил кристаллической решетки необходимо сообщить веществу энергию, которую называют теплотой возгонки. Поскольку пары вещества удаляются от поверхности испарения посредством диф-



Опыт, позволяющий наблюдать возгонку иода.

Слева: при нагревании иод возгоняется, оседая в виде блестящих тонких пластинок.

Справа: в охлаждаемой части прибора для возгонки иод конденсируется с образованием кристаллов. Возгонка служит для очистки иода в лаборатории и промышленности

фузии, то скорость возгонки зависит от скорости диффузии. Скорость диффузии увеличивают различными способами: повышением температуры, проведением возгонки в вакууме или в токе инертного газа и уменьшением расстояния между нагреваемой и охлаждаемой поверхностями. Для ускорения возгонки иногда исходное вещество или смесь веществ расплавляют. Такой метод называется квазивозгонкой. Часто возгонка как способ очистки веществ более производительна, чем кри-

сталлизация, к тому же она исключает загрязнение очищенного вещества механическими примесями и молекулами растворителя.

ВОЛОКНА ХИМИЧЕСКИЕ

Волокна, получаемые из органических природных веществ и синтетических полимеров.

ТОВИЙ ЕГОРОВИЧ ЛОВИЦ (1757 — 1804)



Русский химик, академик Петербургской академии наук.

Сын видного немецкого астронома Георга Ловица, он вместе с отцом приехал в Россию в 1768 г. В 1773 г. они направились в Поволжье для астрономических наблюдений, но были захвачены отступающими отрядами Пугачева. В «Истории Пугачева» А. С. Пушкин писал: «Пугачев бежал по

берегу Волги. Тут он встретил астронома Ловица и спросил, что за человек. Услыша, что Ловиц наблюдал течение светил небесных, он велел его повесить ближе к звездам». Шестнадцатилетний Товий чудом избежал гибели.

В 1775—1780 гг. он обучался в гимназии Петербургской академии наук и Главной аптеке Петербурга. Затем несколько лет жил в Геттингене, где лечился и совершенствовал образование. В 1784 г. вернулся в Россию и поступил работать в Главную аптеку. Преподавал химию и фармацию в учебных заведениях Петербурга.

После М. В. Ломоносова Ловиц — крупнейший в России химик-исследователь мирового уровня в XVIII в.; особенно искусен он был в химическом эксперименте. Ловиц внес заметный вклад во все будущие основные разделы химической науки — в неорганическую, аналитическую, физическую и органическую химии. Его первым и, пожалуй, наиболее важным открытием стало наблюдение явления адсорбции (поглощения) веществ из растворов углем, что нашло широкое применение для очистки спирта, питьевой воды, лекарственных и других веществ. Как писал биограф Ловица, «одно это открытие сделало бы его бессмертным». Между тем петербургскому

химику принадлежит еще немало важных достижений. Так, он впервые получил кристаллическую (ледяную) уксусную кислоту и ее хлорированием — хлоруксусные кислоты. Тем самым он осуществил реакцию замещения водорода хлором в органических соединениях (1793), что было повторено лишь 40 лет спустя. Получил чистый серный эфир (1796). Предпринял, хотя и безуспешную, попытку синтеза сахаров (1797). Изучая явление кристаллизации, приготовил кристаллические едкий натр и едкое кали (1792); ввел понятия «переохлаждение» и «пересыщение»; впервые использовал микроскопический анализ при изучении кристаллов (1798). Изготовил для минералогического кабинета Академии наук коллекцию восковых моделей кристаллов, сохранившуюся до нашего времени. Не зная о работах шотландских химиков А. Кроуфорда и У. Крукшанка, независимо от них открыл *стронций* в минерале тяжелом шпате (1795). Также независимо от французского химика-аналитика Л. Воклена открыл в минерале крокоите *хром* (1798). Первым в России начал изучать химию *титана*, *бериллия* и *урана*.

Все эти исследования ученый выполнил в короткий срок, редко прибегая к чьей-либо помощи. Одним из его учеников был К. С. Кирхгоф, который в 1811 г. открыл первую каталитическую реакцию, получив сахар из крахмала действием на него серной кислоты при температуре 90—100° С. Если бы не преждевременная кончина, Ловиц сделал бы гораздо больше. Справедливо говорил видный русский химик и историк химии П. И. Вальден: «Если бы России XVIII века суждено было иметь... лишь одного химика, который бы соединил дальновидные планы Ломоносова-философа с терпеливой изобретательностью Ловица-экспериментатора, то химическая наука в России сразу бы поднялась на один уровень с западноевропейской наукой».

Ловица торжественно похоронили на Волковом кладбище в Петербурге. На могильной плите высечена надпись: «Себе самому — мало, всем нам — много»

Химические волокна делят на две большие группы — искусственные и синтетические. Искусственные получают при химической переработке природных полимеров, прежде всего целлюлозы. Синтетические готовят из волокнообразующих полимеров, полученных в результате химического синтеза. Таковы полиамидные, полиэфирные, полипропиленовые и многие другие волокна — капрон, нейлон, лавсан и т. п.

Искусственные волокна появились намного раньше синтетических. Еще в 1853 г. в Англии было предложено формовать тонкие нити из раствора нитроцеллюлозы в смеси спирта с эфиром. В промышленных масштабах такие волокна получали сравнительно недолго — в конце XIX — начале XX в. А вот вискозный шелк, выпускаемый с 1905 г., и поныне не утратил значения. Вискозную нить получают из концентрированного раствора целлюлозы в разбавленном едком натре. С 1918 — 1920 гг. ведется промышленное производство ацетатного шелка из ацетилцеллюлозы.

История синтетических волокон началась в 1932 г. Тогда в Германии приступили к промышленному выпуску первого такого волокна — поливинилхлоридного, применяемого в технических целях. Дальнейшим хлорированием поливинилхлорида получают перхлорвиниловую смолу, из которой изготавливают химически стойкое волокно — хлорин. В 1930-е гг. стали получать волокна из полиамидных смол — полимеров, являющихся синтетическими аналогами белков. В их молекулах есть такие же, как и у белков, многократно повторяющиеся группы — $\text{CO} - \text{NH} -$. Первые полиамидные волокна — нейлон и капрон — по некоторым свойствам превосходят натуральный шелк. Появились также синтетические волокна иной химической природы — полиэфирные, полиолефиновые (на основе полимеризации этилена) и др.

Технология производства многих синтетических волокон проста: расплав или раствор полимера продавливают через тончайшие отверстия фильеры (диаметр отверстий от 50 до 500 микрометров) в камеру с холодным воздухом, где происходит отверждение, превращение струек в волокно. Так получают и капрон, и нейлон. Непрерывно образующуюся нить наматывают на бобину.

Но не все химические волокна получают таким путем. Отверждение ацетатных волокон происходит в среде горячего воздуха, чтобы

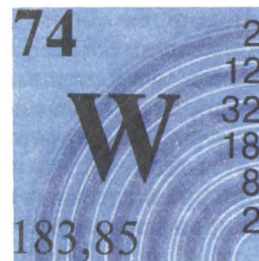
испарился растворитель, а отверждение нитей вискозных и некоторых других волокон — в осадительных ваннах со специально подобранными жидкими реагентами. В процессе формирования волокна на бобинах вытягивают, чтобы цепные полимерные молекулы в них приняли более четкий порядок (расположились параллельно). Силы межмолекулярного взаимодействия при этом возрастают, и прочность волокна увеличивается. Вообще на свойства волокон можно влиять по-разному: варьируя скорость выдавливания, состав и концентрацию веществ в осадительной ванне, температуру прядильного раствора и ванны (или воздушной камеры), изменяя размеры отверстий фильер. Чем меньше отверстие, тем тоньше будет волокно, тем сильнее поверхностные силы будут влиять на свойства сделанной из этого волокна ткани.

Важной характеристикой прочностных свойств волокна считается разрывная длина, при которой волокно разрывается под действием собственной тяжести. У природного хлопкового волокна она изменяется от 5 до 10 км, ацетатного шелка — от 12 до 14, натурального — от 30 до 35, вискозного волокна — до 50, а волокна из полиэфиров и полиамидов бывают еще прочнее. У нейлона высшего качества, например, разрывная длина достигает 80 км.

Химические волокна успешно заменяют натуральные — шелковые, шерстяные, хлопчатобумажные, нередко превосходя их по своим качествам.

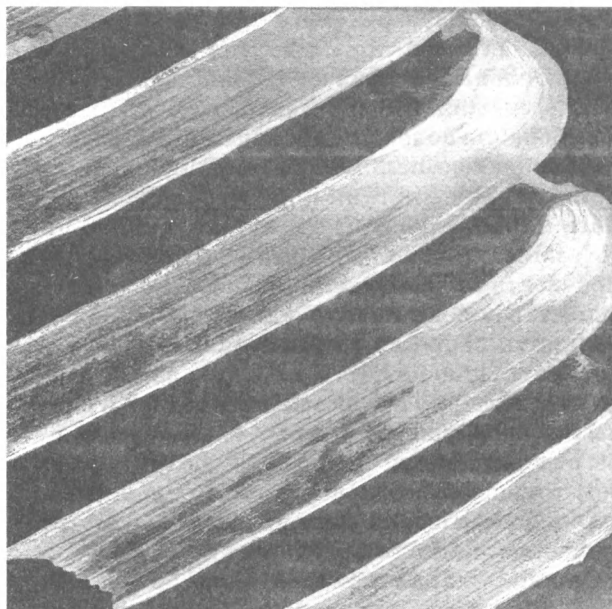
ВОЛЬФРАМ

Вольфрам (лат. Wolframium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 74, атомная масса 183,85.

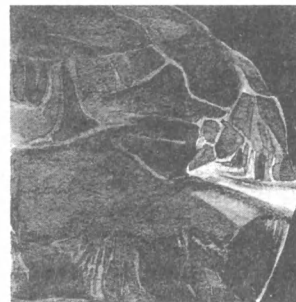
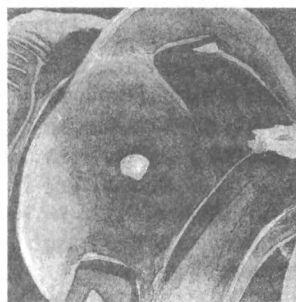


Открыт в 1781 г., шведским химиком К. Шееле. Название производится от немецких слов, означающих «волчья пена». Вольфрам достаточно редок — содержание его в земной коре оценивается $1 \cdot 10^{-4}\%$ по массе.

ВЫПАРИВАНИЕ



На фотографии вольфрамовая спираль новой электрической лампочки, после двух недель работы; изношенная спираль (увеличение в 500 раз), излом перегоревшей спирали (увеличение в 2500 раз).



Вольфрам — самый тугоплавкий из всех металлов. Температура его плавления $+3410^{\circ}\text{C}$ (как на поверхности Солнца), а кипения $+5900^{\circ}\text{C}$. Вольфрам — очень тяжелый, в 1,7 раза тяжелее свинца, блестящий светло-серый металл. В соединениях проявляет степень окисления 0, +2, +3, +4, +5, +6. Степень окисления 0 у вольфрама в карбониле $\text{W}(\text{CO})_6$. Самые устойчивые соединения вольфрама — со степенью окисления +6. При нагревании выше 400°C вольфрам окисляется на воздухе. На вольфрам почти не действуют кислоты, но он легко растворяется в смеси азотной HNO_3 и плавиковой HF кислот.

Вольфрам образует сплавы со многими металлами, но обычно эти сплавы получают спеканием, а не сплавлением. Это понятно: при температуре плавления вольфрама многие металлы уже превращаются в пар.

Большая часть производимого в мире вольфрама используется в металлургии для легирования инструментальных и некоторых других видов сталей. Изделия из сплавов вольфрама обычно изготавливают методами порошковой металлургии. В любой электролампочке светит раскаленный вольфрамовый волосок. Но для целей электротехники вольфрама идет сравнительно немного. Одного килограмма вольфрама достаточно для изготовления примерно 20 000 ламп. Карбид вольфрама WC близок по твердости к алма-

зу, изнosoустойчив и тугоплавок. Сплав вольфрама, никеля и меди служит для изготовления контейнеров, где хранят радиоактивные вещества. Защитное действие этого сплава значительно выше, чем у свинца. Вольфрам незаменим при изготовлении деталей электровакуумных приборов в радиоэлектронике и рентгентехнике.

ВЫПАРИВАНИЕ

В химической технологии часто возникает необходимость уменьшить или, наоборот, увеличить концентрацию вещества в каком-либо растворе (см. Растворы).

Разбавить раствор нетрудно: можно просто долить в него растворителя. Для того чтобы сделать раствор более концентрированным, нужно удалить из него избыток растворителя кипячением. Избыток растворителя отгоняется в виде пара.

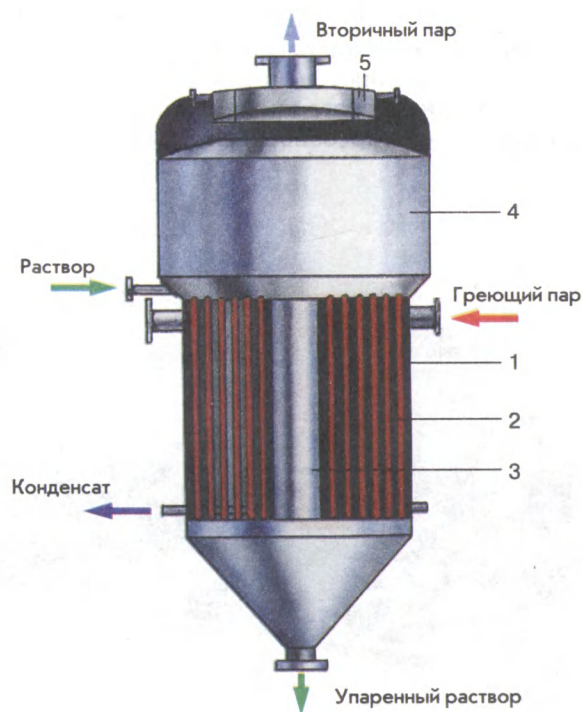
А если растворенное вещество нестойкое, разлагается при кипячении? Тогда выпаривание раствора следует проводить в вакууме, при пониженной температуре.

При выпаривании обычно не происходит химических реакций, но по мере повышения концентрации физические свойства раствора изменяются: растет температура кипения раствора, увеличиваются его плотность и

вязкость и т. д. Температура кипения зависит от природы растворенного вещества, например: 60%-ный раствор сахара кипит при 103°C , а раствор щелочи (KOH) такой же концентрации — при $178,8^{\circ}\text{C}$.

В лаборатории выпаривать раствор можно в фарфоровой чашке в вытяжном шкафу.

В химической промышленности используют разнообразные по конструкции выпарные аппараты, нагреваемые паром, высококипящими жидкостями, топочными газами. Основная задача при конструировании таких аппаратов — увеличить поверхность нагрева и уменьшить расход тепла. Для этой цели используют аппараты различных конструкций: трубчатые нагреватели, пленочные и др.



Выпарной аппарат с центральной циркуляционной трубой: 1 — корпус; 2 — нагревательные трубки; 3 — циркуляционная труба; 4 — сепаратор; 5 — отбойник.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения — это природные и синтетические вещества с большой молекулярной массой, от нескольких тысяч до нескольких миллионов. К этим со-

единениям относятся все *полимеры*. Но понятие «высокомолекулярные соединения» шире, чем понятие «полимеры». Молекулы полимеров построены из множества повторяющихся элементарных звеньев, образующихся в результате взаимодействия и соединения друг с другом одинаковых или разных сравнительно простых молекул — *мономеров*. Высокомолекулярные соединения не обязательно имеют такую структуру макромолекул, но подавляющему большинству их свойственно полимерное строение.

Природные высокомолекулярные соединения — это крахмал и целлюлоза, а также белки и природные каучуки (см. *Каучуки и эластомеры*).

Синтетические высокомолекулярные соединения, или синтетические полимеры, образуются в результате химических реакций *поликонденсации* и *полимеризации*. На их основе получают *пластические массы*, синтетические каучуки и синтетические волокна (см. *Волокна химические*).

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Вязующие материалы — минеральные и органические вещества, применяемые для скрепления элементов строительных конструкций в единое целое.

Шире всего применяются вязующие материалы, получаемые из минерального сырья. Так, один из самых известных вязующих материалов — строительный гипс получают из гипсового камня — природного сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его измельчают и нагревают до $140 - 190^{\circ}\text{C}$. При этом часть кристаллизационной воды испаряется, гипс превращается в алебастр $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Смешанный с водой алебастровый порошок начинает жадно присоединять воду, вновь превращаясь в гипс. При этом полужидкая масса твердеет, соединяя детали из твердых строительных материалов. Однако гипс недостаточно прочен и потому применяется ограниченно. Основным вязующим материалом нашего времени стал портландцемент, изобретенный еще в первой четверти XIX в.

Главные компоненты цемента — известняк CaCO_3 и глина. После измельчения их смешивают (обычно в воде) и направляют во вращающуюся печь, в разных зонах которой

ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

поддерживают температуры от 200 до 1450°C. Под действием нагрева из сырья удаляются вода, углекислый газ, летучие примеси. После прохождения зон подогрева и декарбонизации (освобождение от углерода, по реакции: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) в печи образуется смесь четырех оксидов: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , которые вступают между собой в твердофазные химические реакции при температуре от 400°С и выше. В результате этих реакций происходит образование минералов цемента, из которых главные — алит $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и белит $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Из них в основном состоят гранулы клинкера — окончательного продукта, получаемого во вращающихся печах цементного производства. Охлажденный клинкер размалывают в мельчайшую пудру: ярко выраженными свойствами вяжущих материалов обладают лишь частицы цемента размерами меньше 40 мкм. Из этих частиц изготовляют и цементное тесто, и бетонную массу, способную твердеть под действием воды.

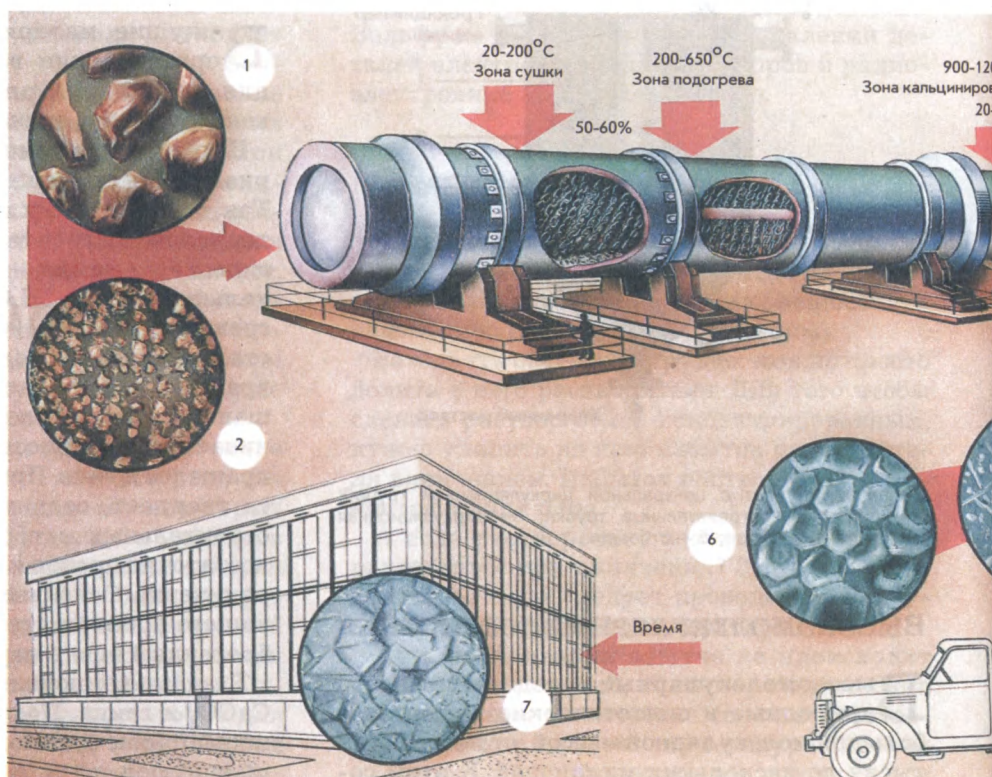
Время схватывания минеральных вяжущих материалов от 45 мин до 12 ч после смешивания с водой. Но это лишь первая стадия образования новых кристаллов. Их изменения — физические и химические — будут продолжаться еще долго: в полностью, казалось бы, отвердевшем цементном камне, в давно построенных сооружениях.

Минеральные вяжущие материалы, в том числе и цементы, бывают разными по составу и свойствам. Не одинакова прочность цементного камня, образованного цементами разных марок и сортов. Важнейшая характеристика цементного камня — предел прочности на сжатие — определяет марку цемента: 100, ..., 500, ..., 900 кг/см².

Почти 80% всех вяжущих материалов, применяемых в современном строительстве, — это цемент и материалы на его основе.

Наряду с минеральными вяжущими материалами применяются органические. Это вещества органического происхождения, которые обладают способностью переходить из

Производство цемента:
1 — шлак под микроскопом;
2 — глинистые минералы;
3 — фото клинкера; 4 — микрофотография клинкера;
5 — цемент; 6 — микрофотография цемента; 7 — время схватывания вяжущих материалов.



пластического состояния в твердое или малопластичное в результате процессов *полимеризации* или *поликонденсации*. Они не столь хрупки, как минеральные, и характеризуются большей прочностью при растяжении. К ним относятся асфальты и битумы, получаемые из тяжелых фракций переработки нефти (см. *Нефтехимия*); деготь — продукт термического разложения древесины. Органическими вяжущими веществами являются синтетические смолы — полиэфирные, эпоксидные, фенолоформальдегидные. К ним относятся также герметики, изготавливаемые на основе некоторых синтетических *полимеров*. Герметики применяют для надежной герметизации различных частей зданий и других сооружений. Органические вяжущие материалы используются в строительстве дорог, мостов, в производстве кровельных и других материалов.

Г

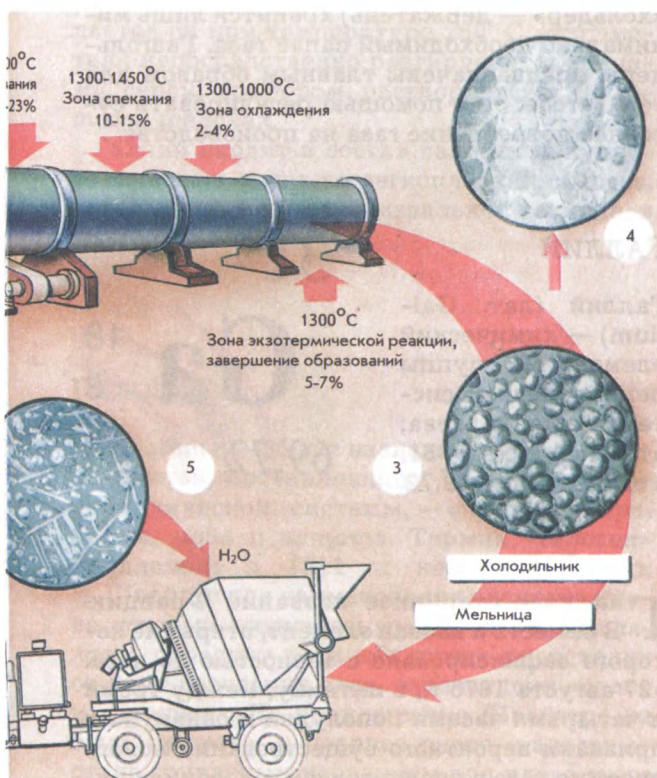
ГАЗ ПРИРОДНЫЙ

Природный газ — одно из важнейших горючих ископаемых, занимающее ключевые позиции в топливно-энергетических балансах многих государств, важное сырье для химической промышленности. Почти на 90% он состоит из *углеводородов*, главным образом метана CH_4 . Содержит и более тяжелые углеводороды — этан, пропан, бутан, а также меркаптаны и сероводород (обычно эти примеси вредны), азот и углекислый газ (они в принципе бесполезны, но и не вредны), пары воды, полезные примеси гелия и других *инертных газов*.

Энергетическая и химическая ценность природного газа определяется содержанием в нем углеводородов. Очень часто в месторождениях он сопутствует нефти. Составы природного и попутного нефтяного газа различаются. В последнем, как правило, больше сравнительно тяжелых углеводородов, которые обязательно отделяют, прежде чем использовать газ.

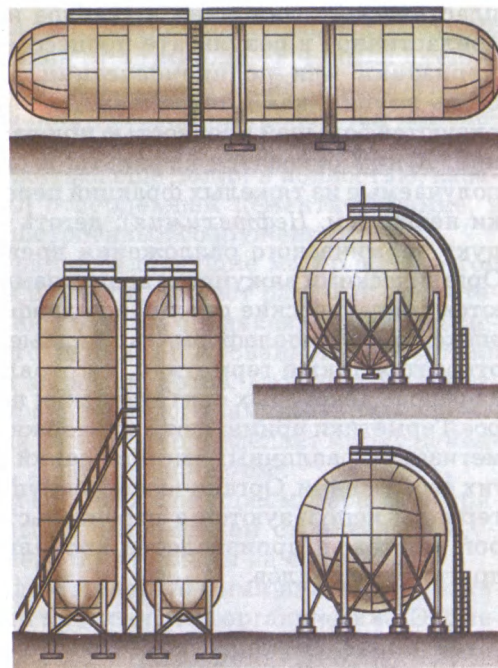
Метан, содержащийся в природном газе, представляет немалую ценность для химической промышленности. При неполном сгорании его образуются водород, оксид углерода CO , ацетилен, а от них начинаются разнообразные цепи химических превращений, приводящих к образованию *альдегидов*, *спиртов*, ацетона, уксусной кислоты, аммиака... Природный газ, а не вода является главным источником промышленного получения *водорода*. И все же в основном метан идет на сжигание.

Синтетические возможности других углеводородов, содержащихся в природном газе, более богатые, чем метана. Эти углеводороды превращают прежде всего в этилен и пропилен — важнейшее сырье для производства *пластических масс*. Главная ветвь превращений бутана выглядит так: бутан — бутен — бутадиен — изопрен — синтетические каучуки. К сожалению, бутановая фрак-



ГАЛЛИЙ

Первая газовая буровая в Уренгое Тюменской области. Основные типы газгольдеров.



ция природного газа сравнительно невелика и составляет в среднем около 1%.

Очень важно и ценно, что природный газ можно транспортировать на значительные расстояния с относительно небольшими затратами — по газопроводам. Первый в нашей стране магистральный газопровод Саратов — Москва был введен в эксплуатацию в 1946 г.

Наиболее важный район добычи газа в нашей стране — Западно-Сибирская платформа. В числе газовых месторождений в этом районе — Уренгойское, Медвежье, Заполярное, Комсомольское и др.

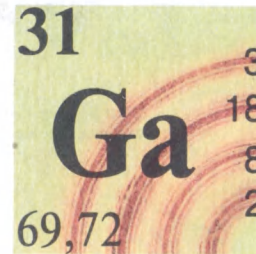
Часть мировых запасов газа сосредоточена в виде так называемых газовых гидратов состава $M \cdot nH_2O$ (где M — молекула газа, а величина n колеблется от 5,75 до 17), или клатратов. Внешне они напоминают спрессованный снег. Их месторождения существуют в условиях вечной мерзлоты и представляют собой потенциальный источник добычи газа методами, сходными с традиционными способами добычи твердых горючих ископаемых. Но пока газовые гидраты осложняют работу газодобытчиков Севера — забивают скважины и трубопроводы, уменьшают их пропускную способность. Для борьбы с ними в скважины закачивают некоторые химикаты или сжигают часть газа.

Хранят природный газ в подземных газо-

хранилищах, нередко используя для этого прежние выработки и огромные естественные пещеры. В газгольдерах же (от английского «хольдер» — держатель) хранится лишь минимально необходимый запас газа. Газгольдеры предназначены главным образом для того, чтобы с их помощью регулировать суточное потребление газа на производстве.

ГАЛЛИЙ

Галлий (лат. Gallium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 31, атомная масса 69,72.



Галлия — старинное название Франции. В ее честь и назван элемент, открытие которого зафиксировано с точностью до часа. «27 августа 1875 г., в пятницу, между тремя и четырьмя часами пополудни я обнаружил признаки вероятного существования нового простого тела в продуктах исследования цин-

ковой обманки из рудника Пьерфитта в долине Аржеле (Пиренеи)» — так писал автор открытия — французский химик П.Лекок де Буабодран. Пятью годами ранее этот элемент — экаалюминий — предсказал Д.И.Менделеев. Не только предсказал, но и описал его важнейшие свойства. Так началась эпоха научного прогнозирования в химии. Открытие галлия стало первым триумфом *периодического закона и периодической системы химических элементов*. Свойства галлия поразительно точно совпали со свойствами экаалюминия.

Галлия на Земле не так уж мало — $1,8 \cdot 10^{-3}\%$ от массы земной коры, но он очень рассеян и не образует скоплений собственных минералов. Поэтому впервые этот элемент удалось обнаружить с помощью *спектрального анализа*, что, кстати, тоже предсказал Менделеев.

Галлий — серебристо-белый металл, весьма легкоплавкий. Он переходит в жидкое состояние при температуре $29,8^\circ \text{C}$. Зато температура кипения его очень высока — 2205°C . Таким образом, галлий как жидкость существует в очень большом температурном интервале.

В воде и на воздухе галлий устойчив, окисляется он при температуре 260°C . Этот металл непосредственно реагирует с *галогенами, серой, фосфором*, растворяется в *кислотах и щелочах*.

Галлий входит в состав важных полупроводниковых, а также легкоплавких *сплавов*, которые применяют в сигнальной технике, в ювелирном деле.

ГАЛОГЕНЫ

Галогены — общее название для пяти элементов, составляющих VIIa подгруппу периодической системы, — *фтора, хлора, брома, иода и астата*. Термин «галоген» предложил в 1811 г. немецкий химик И. Швейгер для наименования элемента хлора, который, соединяясь со *щелочными металлами*, образует соли. «Галоген» происходит от двух греческих слов, означающих «соль» и «рождаю». Но предложение Швейгера не было принято, и позднее слово «галогены» стало групповым названием для хлора и его

аналогов. В научной литературе употреблялся, а иногда и употребляется термин «галоиды» («солеподобные»), но он, очевидно, является менее удачным.

Все галогены — *неметаллы*. Однако у иода и искусственно полученного астата обнаружены слабые металлические свойства. Изучение галогенов сыграло важную роль в развитии теоретической и экспериментальной химии. Представление о естественных группах элементов имело большое значение для открытия *периодического закона*. Формирование современных представлений о составе и свойствах кислот, их силе и окислительной способности во многом стало возможным благодаря изучению кислородных и водородных соединений галогенов.

Немонотонность изменения некоторых свойств галогенов при переходе от фтора к иоду позволила русскому ученому Е. В. Бирону в 1915 г. установить существование явления вторичной периодичности (так, прочность кислородных соединений у хлора больше, чем у фтора; у брома она вновь ослабевает и нарастает у иода).

Галогенопроизводные *углеводородов* — важнейшие промежуточные продукты для получения многих органических веществ. Именно их использование способствовало прогрессу органической химии в XIX в. Метод хлорирования широко применяется для извлечения различных металлов из минералов и руд. Путем термического разложения иодидов получают металлы исключительно высокой степени чистоты.

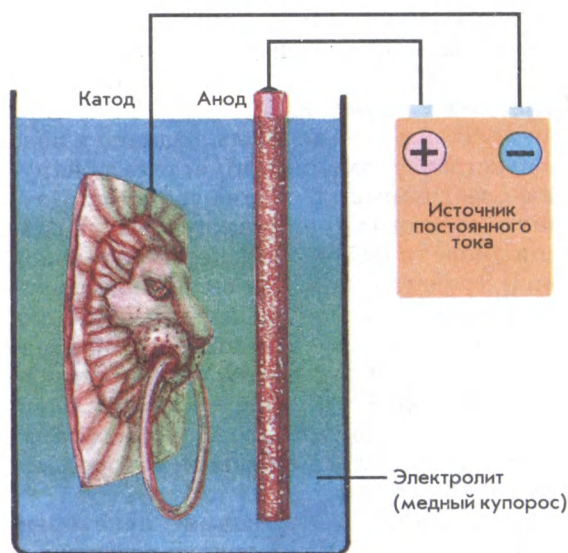
В самостоятельную научную дисциплину оформилась в настоящее время химия фтора.

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

Этот термин происходит от фамилии итальянского физика Л. Гальвани, одного из основателей учения об электричестве. В первой половине XIX в. гальванотехникой стали называть новую область технического приложения электричества: электролитическое осаждение металлов из растворов солей на поверхности изделий (см. *Электролитическая диссоциация*).

Развитие гальванотехники связано с име-

ГАФНИЙ



Декоративные покрытия наносят методами гальваностегии.

нем русского ученого и инженера Б. С. Якоби, который в 1836 — 1838 гг. провел исследования восстановления катионов металлов из растворов электролитов.

Если в раствор электролита, содержащего ионы металла, опустить электроды (катод и анод) и пропустить через него постоянный электрический ток, то на катоде будут оседать электронейтральные атомы металла, образуя равномерную кристаллическую пленку, прочно сцепленную с поверхностью катода. Если в качестве катода использовать металлическую деталь или конструкцию, то они будут покрываться тонкой металлической пленкой. Состав электролита в каждом случае подбирается так, чтобы получить высокое качество покрытия.

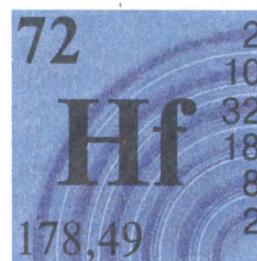
Этот способ нанесения покрытий, называемый гальваностегией, применяют для защиты железных и стальных изделий от коррозии. Цинкование, хромирование, никелирование, лужение (оловом), меднение — это все названия отдельных видов гальваностегии в зависимости от природы металла, употребляемого для покрытий. Некоторые покрытия делают специально для того, чтобы улучшить внешний вид изделий (хромирование, золочение), повысить их твердость, улучшить отражательную способность и т. д.

В 1838 г. Б. С. Якоби применил гальванотехнику для получения тонких металлических копий с предметов сложной формы. Для

этого он предложил покрывать предварительно копируемое изделие (матрицу) слоем вещества, препятствующего прочному сцеплению осаждаемого металла с матрицей (графит, оксиды металлов). Копия легко отделяется от матрицы, не повреждая ее, и матрицу можно использовать многократно. Способ этот был назван гальванопластикой и в наши дни нашел широчайшее применение.

ГАФНИЙ

Гафний (лат. Hafnium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 72, атомная масса 178,49.



В честь столицы Дании Копенгагена (древнее название — Гафния) назвали новый элемент авторы его открытия — голландский физик-спектроскопист Д. Костер и венгерский химик Д. Хевеши. В декабре 1922 г. они обнаружили присутствие гафния в цирконе — минерале *циркония*.

Это событие завершило спор о числе *лантаноидов* и подтвердило теорию строения электронных оболочек *атомов*, разработанную датским физиком Н. Бором. Раньше некоторые ученые думали, что именно элемент 72 окажется последним из лантаноидов. Н. Бор на основе своей теории считал иначе. Он полагал, что неизвестный элемент должен быть аналогом циркония.

Хотя гафния в земной коре достаточно много — $3,2 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, он не образует собственных минералов и поэтому относится к числу рассеянных элементов. В природе гафний всегда сопутствует цирконю. Разделение циркония и гафния и поныне трудная химическая проблема. Позднее открытие гафния как раз и объясняется тем, что его небольшие количества маскируются присутствием больших количеств циркония. Только применение рентгеноспектрального анализа позволило обнаружить этот элемент в циркониевых минералах (см. *Спектральный анализ*).

По химическим свойствам гафний очень близок к цирконию, так как их атомные радиусы почти одинаковы.

Серебристо-белый гафний внешне похож на сталь, он пластичен и тугоплавок ($t_{пл} = 2230^\circ \text{C}$, $t_{кип} = 4700^\circ \text{C}$). При повышенных температурах взаимодействует с галогенами, азотом, углеродом, кислородом, серой и другими неметаллами. Гафний устойчив к кислотам и щелочам. На воздухе он покрывается тонкой и очень тугоплавкой (около 3000°C) пленкой HfO_2 . Плотность гафния $13,35 \text{ г/см}^3$.

В наши дни гафний применяется в атомной технике, при изготовлении электронных ламп. Он входит также в состав специальных жаростойких сплавов.

ГЕЛИ

Агрегатное состояние чистого вещества можно определить просто: твердое, жидкое или газообразное. Сложнее разобраться с физическими состояниями: твердые вещества могут быть кристаллическими или стеклообразными. Когда же речь идет о смеси хотя бы двух веществ, определить их состояние намного труднее — тут приходится прежде всего учитывать размеры частиц. Если частицы не крупнее молекул — это раствор; если средний размер частиц больше 1 мкм — это просто смесь; если же размеры частиц от 10^{-7} до 10^{-4} см , то приходится рассматривать физические состояния каждого компонента, учитывать, какой из них образует непрерывную фазу, т. е. служит дисперсионной средой, а какой — прерывистой, т. е. дисперсную фазу, и называть такие смеси дисперсными системами. Их типы приведены в таблице.

Гели — это дисперсные системы с жидкой или газообразной дисперсионной средой, в которых частицы твердой дисперсной фазы тоже связаны между собой молекулярными силами различной природы. Обычно их бывает три типа: коагели, т. е. студенистые осадки, образующиеся при коагуляции зольей (см. *Коллоидная химия*); аэрогели, получаемые высушиванием коагелей и обладающие некоторыми свойствами твердых тел (способностью сохранять форму, прочностью, упругостью); полимерные гели — про-

Дисперсионная среда				
Твердое тело	Жидкость	Газ		
Гель	Пена		Газ	Дисперсная фаза
Гель	Золь	Эмульсия Аэрозоль	Туман	
Твердый золь	Золь	Сuspension Аэрозоль	Дым	
			Твердое тело	

Типы дисперсных систем.

дукты полимеризации или поликонденсации, макромолекулы которых связаны в трехмерную сетку.

Примеры гелей: желатина, хрящи, волосы, мышечная ткань.

ГЕМОГЛОБИН

Гемоглобин — пигмент крови человека и многих животных (практически всех позвоночных и некоторых беспозвоночных), сложное органическое соединение железа. Слово «гемоглобин» происходит от греческого «гема» — «кровь» и «глобус» — «шар». Назначение гемоглобина — доставка к клеткам тканевой молекулярного кислорода.

Как известно, кислород растворим в воде и большинстве водных растворов, но весьма ограниченно. При 20°C и нормальном давлении в 1 л воды растворяется всего $6,59 \text{ см}^3 \text{ O}_2$. В 1 л крови, а ее следует считать именно водным раствором, при тех же условиях растворимы почти $200 \text{ см}^3 \text{ O}_2$. Эта колоссальная разница связана с присутствием гемоглобина в эритроцитах — красных кровяных тельцах.

Транспортная функция гемоглобина объясняется его строением. Гемоглобин — хромопротеид, молекулу которого составляют белок —



Строение молекулы гемоглобина.
Зеленым цветом изображен атом железа.

глобин и железосодержащая группа гем, — это комплекс с атомом железа (II) (см. рисунок). Кислород присоединяется к единственной свободной координационной связи (см. *Химическая связь*) этого атома, когда эритроциты проходят через капилляры легких. Гемоглобин при этом превращается в оксигемоглобин. В тканях же происходит обратная реакция — отщепление кислорода от молекул оксигемоглобина. Восстановленный гемоглобин здесь присоединяет углекислый газ, который потом в капиллярах легких будет обменен на кислород.

Превращениями гемоглобина в оксигемоглобин определяется разница в окраске артериальной и венозной крови. Последняя — более темная.

К сожалению, молекула гемоглобина способна присоединять не только кислород, но и, в частности, оксид углерода (II) CO; это является причиной отравления организма угарным газом.

ГЕОХИМИЯ

Геохимия — наука, изучающая закономерности распространённости, распределения и образования различных сочетаний химических элементов в земной коре. Таким образом, ее цели заключаются в исследовании химического состава нашей планеты (в первую очередь наиболее доступной ее сферы — земной коры); поведения атомов и ионов в кристаллических решетках минералов; процессов миграции элементов, приводящих к их концентрированию или рассеянию. Геохимия изучает также различные ассоциации химических элементов, в которых они встречаются в земной коре. Коротко говоря, эта наука анализирует разнообразные сложнейшие процессы, протекавшие и протекающие в «химической лаборатории» Земли, их результаты и следствия.

Один из основателей современной геохимии, великий русский ученый В. И. Вернадский приводил такую формулировку ее содержания: «Геохимия изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и, насколько возможно, земного шара. Она изучает их историю, их распределение во времени и пространстве». Его ученик и ближайший сотрудник А. Е. Ферсман давал более развернутое определение: «Геохимия изучает историю химических элементов (т. е. их атомов) в земной коре и их поведение при различных термодинамических и физико-химических условиях природы, т. е.: 1) количественное распространение и распределение; 2) сочетание химических элементов в земной коре и пространственное и хронологическое распределение при различных природных процессах; 3) миграцию; 4) поведение в кристаллической решетке». И наконец, один из крупнейших геохимиков мира — норвежский ученый В. Гольдшмидт считал основными следующие геохимические проблемы: 1) изучение химического состава земного шара и, в частности, земной коры; 2) исследование распределения элементов в кристаллических решетках. Все эти определения геохимии появились еще в 1920-х гг. Прошедшее с тех пор время не внесло в них ничего принципиально нового, хотя множество новых фактов и наблюдений существенно расширили и углубили многие геохимические представления.

Так, в геохимии четко выделились отдельные направления, связанные с детальным



Если бы можно было получить все химические элементы в чистом виде, то собралась бы любопытная коллекция. Каждый элемент представлен в ней своим символом. Самые распространенные изображены заметно крупнее. Металлов подавляющее большинство. Радиоактивные элементы (на рисунке *внизу*) обозначены красным цветом. Биогенные элементы, «создающие жизнь», собраны вместе: H, C, N, O, P, так же как и элементы, составляющие земную кору: O, Si, Al.

изучением геохимических особенностей отдельных элементов или их совокупностей. Еще Вернадский обсуждал важнейшие аспекты геохимии рубидия, цезия, таллия, мар-

ганца, висмута, кремния, радиоактивных элементов. Позднее практически важным оказалось изучение геохимии рассеянных и редкоземельных элементов.

Хотя геохимия является самостоятельной научной дисциплиной, ее становление и развитие опирались на достижения и данные других наук — многих разделов химии, физики и геологии. Она широко использовала представления о строении атомов, закономерности *физической химии, кристаллохимии, термодинамики*. В то же время она теснейшим образом связана с геологией, петрографией и минералогией; можно сказать, что одно из важнейших направлений геохимии — применение физико-химических законов к геологическим объектам.

Поскольку геохимия изучает историю химических элементов в земной коре, процессы их концентрирования и рассеяния, то исключительно велико ее значение в исследовании образования месторождений полезных ископаемых — накопления определенных элементов или их групп. Отсюда следует главное практическое приложение геохимии — поиск новых сырьевых ресурсов. Во второй половине XX в. сюда добавилась такая жизненно важная проблема, как охрана окружающей среды, связанная с загрязнением природы отходами различных производств.

Именно геохимия позволила дать точную сводку распространенности различных элементов в земной коре. Оказалось, что почти 99% ее массы составляют всего 8 элементов: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий и калий. На долю восьми десятков других встречающихся в природе элементов приходится чуть больше 1%. Примерно 15 — 20 элементов относятся к числу рассеянных. Они не образуют собственных минералов, а рассредотачиваются по различным рудам и минералам других элементов. Подобная скрупулезная геохимическая «бухгалтерия» дала возможность пристальнее взглянуть на «историю атомов» земной коры.

Возникновение современной геохимии обычно связывают с началом XX в. Между тем еще в XVIII и XIX столетиях постепенно складывались необходимые предпосылки. Среди них важное значение имели развитие методов химического анализа, открытие новых минералов и химических элементов, изучение кристаллов. Своего рода паролем возникновения первых геохимических реалий стала фраза знаменитого шведского химика *Й. Берцелиуса*: «Минералогия есть химия земной коры». Сам термин «геохимия»

предложил в 1838 г. швейцарский ученый *Х. Шёнбейн*. Он называл так науку, которая «...должна обращать внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их происхождение...».

В 1870-х гг. американский химик *Ф. Кларк* начал многолетнюю работу по оценке величин распространенности элементов в земной коре. Он полагал: чем распространеннее те или иные горные породы, тем чаще отбираются их образцы и, следовательно, тем больше проводится их анализов. Тщательно обработав собранные данные, Кларк сумел составить представление о том, какие элементы преобладают в земной коре толщиной в 16 км. Ученый принял во внимание данные более 5000 анализов. Оказалось, что самыми распространенными являются 8 элементов, перечисленных выше. Величины распространенности элементов по предложению *А. Е. Ферсмана* получили название кларков. Установление их численных значений для различных элементов стало одной из важнейших задач геохимии.

ГЕРБИЦИДЫ

Гербициды (в переводе с латинского «убивающие траву») — химические вещества, применяемые для уничтожения сорняков посредством опрыскивания (растворы), опыливания (сухие вещества) растений или путем внесения в почву.

Есть гербициды сплошного действия. На насыпях железных дорог и на взлетных полосах аэродромов не должно быть никакой растительности. Она может стать причиной аварии. Поэтому здесь применяют именно такие гербициды. В сельском хозяйстве нужны гербициды избирательного действия, чтобы они уничтожали сорняки, но не мешали развиваться культурным растениям.

Причины избирательного действия могут быть самыми различными, связанными с особенностями обмена веществ у культурных растений и сорняков, с формой их листьев и стеблей, с концентрацией самого гербицида. Так, гербицидом диурон (производное мочевины) в концентрации 1,2 — 1,6 кг на 1 га обрабатывают посевы хлопчатника, чтобы предохранить их от однолетних сорняков.

Современные гербициды — это, как правило, сложные органические соединения, в мо-

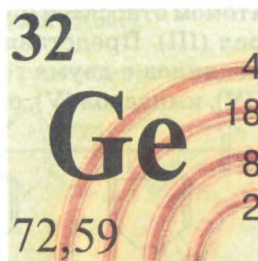
лекулы которых входят *хлор, фосфор, ртуть* и другие элементы. По химическим признакам гербициды делятся на несколько больших групп: производные мочевины, замещенные фенолы, галогензамещенные органические кислоты и др. Неорганические гербициды сейчас применяются ограниченно.

По характеру действия гербициды делятся на контактные, системные и корневые. Контактные гербициды поражают отдельные участки растений, системные — вызывают общее отравление растений, корневые — действуют на их корни.

В настоящее время известно более 1000 гербицидов. Их использование оказало огромное влияние на агротехнику возделывания многих растений. Применяя эти вещества, нужно строго соблюдать установленные правила работы с ядохимикатами.

ГЕРМАНИЙ

Германий (лат. Germanium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 32, атомная масса 72,59.



Германий открыт в 1886 г. немецким ученым К. Винклером и назван в честь Германии. Сначала Винклер считал, что германий — аналог сурьмы и в периодической системе должен располагаться между сурьмой и висмутом. Но спустя некоторое время он пришел к другому выводу: германий есть не что иное, как «экасилиций», предсказанный в 1870 г. Д. И. Менделеевым.

Германий относится к элементам средней распространенности — около $1,5 \cdot 10^{-4}\%$ от массы земной коры, но он рассеян по рудам и минералам других элементов.

Чистый германий — твердое вещество серо-белого цвета с металлическим блеском; температура плавления 938°C , температура кипения 2850°C , плотность $5,33\text{ г/см}^3$. При комнатной температуре он устойчив к действию воздуха, воды, соляной и серной ки-



Германий играет важнейшую роль в полупроводниковой технике

слот. Лишь при нагревании взаимодействует с азотной и концентрированной серной кислотами. В соединениях германий обычно четырехвалентен. Будучи аналогом углерода и кремния, германий в некоторых соединениях образует цепи, содержащие несколько последовательно соединенных атомов элемента. Примером таких соединений являются гидриды германия — чрезвычайно реакционноспособные соединения. Для германия известны цепочечные насыщенные гидриды вплоть до Ge_8H_{18} , а также германийорганические соединения, первое из них — тетраэтилгерманий — получено еще Винклером.

В течение долгого времени элемент не имел практического применения. «Звездный час» германия наступил в середине XX в., когда были установлены его уникальные полупроводниковые свойства. Стремительное развитие полупроводниковой техники существенно связано с использованием германия, его соединений и сплавов. Теперь его извлекают главным образом из отходов переработки руд цветных металлов.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Системой в химии принято называть рассматриваемое вещество или совокупность веществ. Трудно представить существование абсолютно однородной системы, такой, чтобы состав и свойства любой, самой маленькой, ее части были бы одинаковы в любом

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

месте. И тем не менее в химии очень часто говорят о гомогенных, т. е. однородных, системах. Чистые жидкости, газы и их смеси, растворы да и некоторые твердые вещества считаются гомогенными. Бетонный раствор, например, однороден с точки зрения строителя, но неоднороден для химика. Чистая вода гомогенна для химика, но неоднородна для физика-теоретика.

Где же рубеж? В химии разнородной, т. е. гетерогенной, называют такую систему, которая состоит из различных по физическим или химическим свойствам фаз, отделенных друг от друга поверхностями, на которых скачкообразно меняется одно или несколько свойств системы (состав, плотность, электропроводность и т. д.). Если таких поверхностей раздела нет — система считается однородной, гомогенной.

Простейшие примеры гетерогенных систем — вода с находящимся над ней паром, насыщенный раствор с осадком и т. д.

Если реакция протекает в гомогенной системе, то она идет во всем объеме этой системы. Если реакция происходит между веществами, образующими гетерогенную систему, то она может идти не только на поверхности раздела фаз. Например, растворение металла в кислоте протекает лишь на поверхности металла, потому что только здесь соприкасаются друг с другом оба реагирующих вещества.

К самым сложным системам, пожалуй, следует отнести такие, когда подчас нельзя точно установить, гомогенные они или гетерогенные, — коллоидные растворы (см. *Коллоидная химия*), жидкие кристаллы, частично упорядоченные полимеры, полупроводники и т. д.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

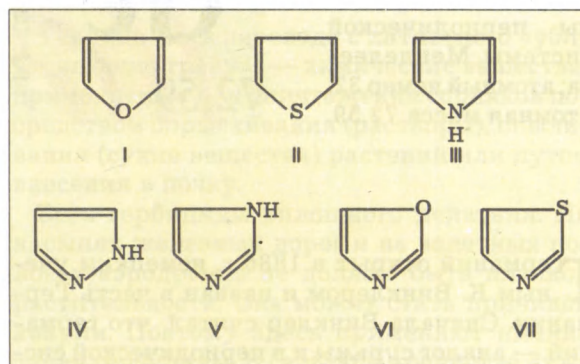
Гетероциклическими соединениями, или гетероциклами (от греческих слов «гетерос» — «разный» и «циклос» — «кольцо, круг»), называются органические вещества циклического строения, содержащие в кольцах атомы не только углерода, но и других элементов — азота, кислорода, серы, фосфора, кремния и т. д.

Эти соединения широко распространены

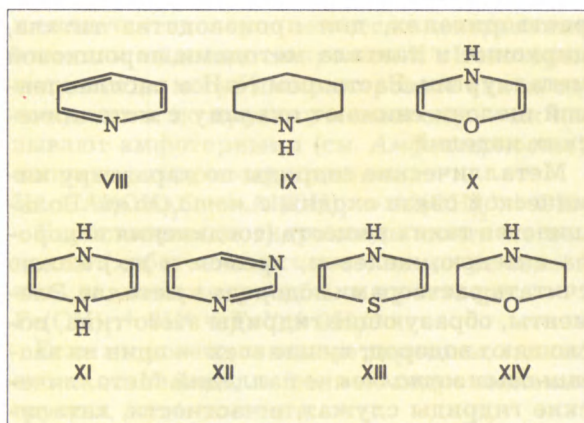
в природе и играют важную роль в биологических процессах. К ним принадлежат примерно половина всех известных природных веществ, многие алкалоиды, витамины, антибиотики, некоторые незаменимые аминокислоты, растительные пигменты и т. д. Среди природных гетероциклических соединений — хлорофилл растений, пенициллин, витамины B_1 , B_6 , B_{12} , а также многие синтетические лекарственные вещества, широко применяемые в медицине.

Гетероциклические соединения могут различаться между собой числом атомов в цикле, природой и числом гетероатомов (т. е. всех атомов, кроме углеродных, входящих в состав кольца), числом циклов, типом связей в циклах, структурой и положением заместителей.

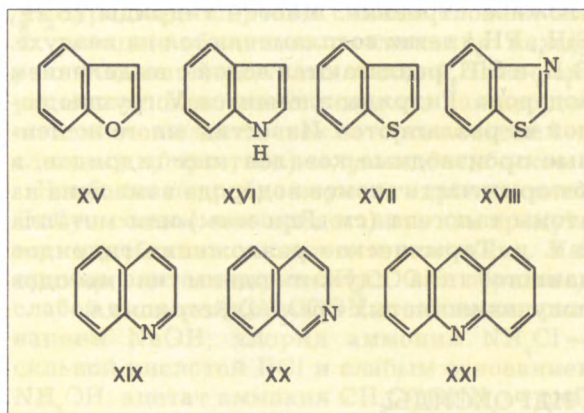
Наиболее распространены гетероциклические соединения с пятичленными и шестичленными циклами, отличающиеся сравнительно большей устойчивостью. К группе пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом относятся фуран (I), тиофен (II) и пиррол (III). Представители пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами — пиразол (IV), имидазол (V), оксазол (VI) и тиазол (VII).



Примерами шестичленных гетероциклов могут служить пиридин (VIII), пиперидин (IX), оксазин (X), пиразин (XI), пиримидин (XII), тиазин (XIII), морфолин (XIV).

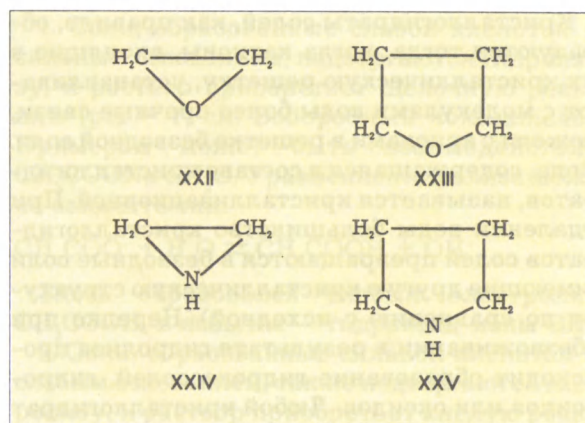


Большое значение имеют также гетероциклические соединения, в которых гетероцикл образует конденсированные (сочлененные) системы с бензольными ядрами. Это бензофуран (или кумарон) (XV), бензопиррол (или индол) (XVI), бензотиофен (или тionaфтен) (XVII), бензотиазол (XVIII), хинолин (XIX), изохинолин (XX) и акридин (XXI).



По химическим свойствам все гетероциклические соединения можно условно разделить на три группы: 1) насыщенные; 2) ненасыщенные; 3) ароматические.

Насыщенные гетероциклы по своим свойствам близки к насыщенным углеводородам. Так, окись этилена (XXII) и тетрагидрофуран (XXIII) подобны простым эфирам, а этиленимин (XXIV) и пирролидин (XXV) — алифатическим соединениям — вторичным аминам.



Ненасыщенные гетероциклы с несопряженными двойными связями склонны к реакциям присоединения, и этим они похожи на непредельные углеводороды и производные непредельных соединений (см. *Ненасыщенные углеводороды*).

Такие гетероциклы, как фуран (I), тиофен (II), пиррол (III) и некоторые другие, своими свойствами, более или менее ярко выраженными, близки к ароматическим соединениям. Это объясняется сопряжением двойных связей между атомами углерода $C=C$ с неподеленными электронными парами гетероатома.

Некоторые важные гетероциклические соединения могут быть получены из каменноугольной смолы, растительного сырья и других природных источников. Однако гораздо большее значение в современной химии приобрели разнообразные методы химического синтеза, которые обеспечивают получение множества как природных, так и не встречающихся в природе гетероциклов. В качестве исходных веществ при этом часто используются нециклические соединения с открытой цепью атомов, в которых содержатся заместители, допускающие замыкание цикла. Кроме того, известны процессы взаимных превращений некоторых гетероциклов.

ГИДРАТЫ

Так называются продукты присоединения воды к различным молекулам, атомам или ионам (сам процесс присоединения носит название «гидратация»). Гидраты бывают жидкими, газообразными и твердыми; твердые именуют кристаллогидратами.

Гидриды

Кристаллогидраты солей, как правило, образуются тогда, когда катионы, входящие в их кристаллическую решетку, устанавливаются с молекулами воды более прочные связи, нежели с анионами в решетке безводной соли. Вода, содержащаяся в составе кристаллогидратов, называется кристаллизационной. При удалении воды большинство кристаллогидратов солей превращаются в безводные соли (имеющие другую кристаллическую структуру по сравнению с исходной). Нередко при обезвоживании в результате гидролиза происходит образование гидроксо солей, гидроксидов или оксидов. Любой кристаллогидрат устойчив в определенном интервале температур. Каждому из них соответствует равновесное давление водяного пара, которое зависит от температуры. Если оно больше, чем парциальное давление водяных паров в окружающей среде, то происходит постепенная потеря воды кристаллогидратом («выветривание»). В противном случае кристаллогидрат поглощает воду вплоть до растворения в ней («расплывание»). Наконец, широко известны криогидраты — тонкие механические смеси льда и соли.

Гидриды

Гидриды — соединения атомов различных химических элементов с водородом; достаточно широкий класс веществ, отличающихся по физическим и химическим свойствам. В зависимости от характера связи водорода (см. *Химическая связь*) различают три типа гидридов: ионные, металлические и ковалентные.

Ионные (солеобразные) гидриды образуются в результате присоединения водорода к атомам *щелочных и щелочноземельных металлов*. Водород в них содержится в виде отрицательно заряженного иона H^- . Это белые кристаллические вещества, устойчивые в обычных условиях и лишь при нагревании разлагающиеся без плавления на металл и водород (кроме LiH , плавящегося при $688^\circ C$). Ионные гидриды энергично разлагаются водой с выделением водорода. LiH и $NaNH_2$ применяются в органическом синтезе (см. *Синтез химический*) как восстановители и конденсирующие агенты, CaH_2 — для высушивания и определения воды в органических

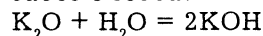
растворителях, для производства титана, циркония и тантала методами порошковой металлургии. Раствором $NaNH_2$ в расплавленной щелочи снимают окалину с металлических изделий.

Металлические гидриды по характеру химической связи сходны с *металлами*. Большинство таких веществ (соединения водорода с медью, железом, хромом и др.) можно считать растворами водорода в металле. Элементы, образующие гидриды этого типа, поглощают водород, лучше всех — один из *платиновых металлов* — палладий. Металлические гидриды служат, в частности, катализаторами различных химических реакций.

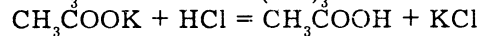
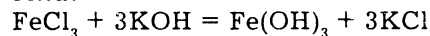
Ковалентные гидриды образуются *неметаллами* III, IV и V групп периодической системы. Кроме простейших соединений этого типа (метана CH_4 и др.), являющихся газами, известны гидриды с большим числом атомов элемента, соединенных друг с другом в виде цепей, например силаны Si_nH_{2n+2} . Простейшего гидрида бора BH_3 не существует; гидриды бора, или бороводороды, имеют сложное строение. Многие гидриды (B_2H_6 , SiH_4 , PH_3) легко воспламеняются на воздухе. B_2H_6 и SiH_4 разлагаются водой с выделением водорода. Гидриды элементов V группы водой не разлагаются. Известны многочисленные производные ковалентных гидридов, в которых часть атомов водорода замещена на атомы галогена (см. *Галогены*) или металла и т. д. Термическое разложение гидридов данного типа служит одним из методов получения чистых *кремния, германия*.

Гидроксиды

Химические соединения, содержащие гидроксильные группы OH , называются гидроксидными. Образуются они при реакции оксидов с водой:

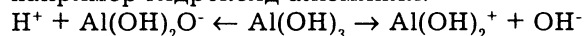


либо при действии оснований или кислот на соли:

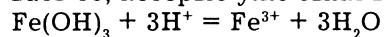


Гидроксиды, растворимые в воде, делятся на две большие группы. *Основаниями* называют гидроксиды, которые диссоциируют (распадаются) на гидроксильную группу и положительно заряженный катион. При диссоциации *кислот* гидроксильная группа рас-

цепляется: кислород остается с центральным атомом и выделяется протон H^+ . Некоторые гидроксиды могут диссоциировать как по одному, так и по другому механизму — их называют амфотерными (см. *Амфотерность*), например гидроксид алюминия:



Нерастворимые гидроксиды почти не выделяют собственных ионов, но могут связывать те, которые уже были в растворе:



Если гидроксид связывает протоны, значит, это — основание, а если — гидроксильные группы, это — кислота.

И наконец, существуют нейтральные гидроксиды, т. е. такие, которые не влияют на водный раствор, даже если они сами полностью растворимы в воде (этиловый спирт и др.).

ГИДРОЛИЗ

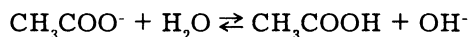
Гидролиз в широком смысле слова — это реакции обменного разложения между различными веществами и водой. Такое определение охватывает гидролиз как неорганических веществ, так и органических — сложных эфиров, жиров, углеводов, белков.

Наиболее подробно изучен гидролиз солей. Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. Например, ацетат натрия CH_3COONa образован слабой кислотой CH_3COOH и сильным основанием $NaOH$; хлорид аммония NH_4Cl — сильной кислотой HCl и слабым основанием NH_4OH ; ацетат аммония CH_3COONH_4 — слабой кислотой CH_3COOH и слабым основанием NH_4OH , а хлорид натрия $NaCl$ — сильной кислотой HCl и сильным основанием $NaOH$.

Соли, как ионные соединения, в водном растворе полностью диссоциируют на ионы (см. *Электролитическая диссоциация*). И те ионы, которые с водой образуют слабые электролиты, нарушают равновесие воды с H^+ - и OH^- -ионами, т. е. делают раствор щелочным или кислым. Поэтому очень часто гидролиз солей определяют как взаимодействие ионов соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита. Но такое определение относится только к солям.

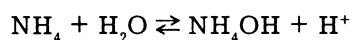
Различают четыре случая взаимодействия солей с водой.

1. Соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием, подвергаются гидролизу, и раствор приобретает щелочную реакцию ($pH > 7$, см. *Водородный показатель*). Примером может быть взаимодействие CH_3COONa с H_2O . Уравнение гидролиза можно записать так:



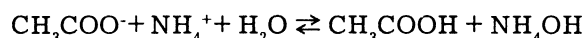
Здесь образовался слабый электролит CH_3COOH , в избытке — гидроксид-ионы OH^- .

2. Соли, образованные сильной кислотой и слабым основанием, также подвергаются гидролизу, и раствор приобретает кислую реакцию ($pH < 7$). Примером будет NH_4Cl . Уравнение гидролиза:



В этом случае образовался гидроксид аммония, обладающий свойствами слабого основания.

3. Наиболее полному гидролизу подвергаются соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, например CH_3COONH_4 . Ионы этих солей одновременно связывают H^+ - и OH^- -ионы, смещая равновесие диссоциации воды:

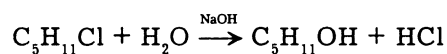


Реакция раствора зависит от степени (константы) диссоциации продуктов гидролиза (см. *Электролитическая диссоциация*); в данном примере реакция практически нейтральная, так как константы диссоциации почти равны: $K_{CH_3COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и $K_{NH_4OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

4. Соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются ($pH \approx 7$). Ионы таких солей, например $NaCl$, не могут образовывать с водой слабых электролитов, и концентрация H^+ - и OH^- -ионов в растворе остается такой же, как и у чистой воды.

Помимо солей гидролизу подвергаются некоторые простые вещества, карбиды, галогенангидриды (см. *Ангидриды*), минералы и другие неорганические вещества.

Гидролиз органических веществ обычно осуществляется в присутствии катализаторов — минеральных кислот, щелочей, ферментов (в организме). Например:



В больших масштабах осуществляется гид-

ролиз древесины. Растущая быстрыми темпами гидролизная промышленность вырабатывает из непищевого сырья (древесины, хлопковой шелухи, подсолнечной лузги, соломы, кукурузной кочерыжки) ряд ценных продуктов: этиловый спирт, белковые дрожжи, глюкозу, фурфурол, скипидар, метиловый спирт и др.

В живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, белков и других органических соединений. Гидролизом обусловлено существование буферных систем, поддерживающих постоянную кислотность среды.

ГОМОЛОГИЯ

Гомология (от греческого слова «гомолос» — «подобный») — явление, когда вещества имеют сходные строение и свойства, но отличаются между собой по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 . Вот пример гомологического ряда *насыщенных углеводородов*: CH_4 (метан), C_2H_6 (этан), C_3H_8 (пропан), C_4H_{10} (бутан), C_5H_{12} (пентан), C_6H_{14} (гексан) и т. д. Общая формула такого ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

В гомологических рядах особенно ярко проявляется всеобщий закон природы — закон перехода количества в качество. Изменение состава молекулы на один атом углерода и два атома водорода приводит к образованию нового вещества, которое хотя и имеет много общего с соседними членами ряда, но вместе с тем качественно от них отличается. О качественном различии гомологов свидетельствуют их физические свойства. Низшие члены ряда насыщенных углеводородов (от CH_4 до C_4H_{10}) являются газами, средние члены ряда (от C_5H_{12} до $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) при температуре до 20°C — жидкости, остальные — твердые вещества.

Для соединений каждого гомологического ряда (особенно для средних членов) характерно закономерное изменение физических свойств. Так, теплоты сгорания соседних членов гомологического ряда различаются приблизительно на 628 — 670 кДж, а температуры кипения — на $20 - 25^\circ$. Это позволяет довольно точно предсказывать некоторые свойства вновь синтезируемых соединений. Если, скажем, нужно получить органическое вещество с температурой кипения около 200°C , то, очевидно, в его молекуле должно быть

около 11 атомов углерода. Но такой подход к предсказанию свойств верен лишь для первых 10 — 12 членов гомологических рядов. У их высших членов разница в свойствах уменьшается.

Химические свойства членов гомологического ряда практически одинаковы: они определяются характерной для данного ряда функциональной группой (OH , COOH , NH_2 и др.) и сравнительно мало зависят от величины углеводородного радикала.

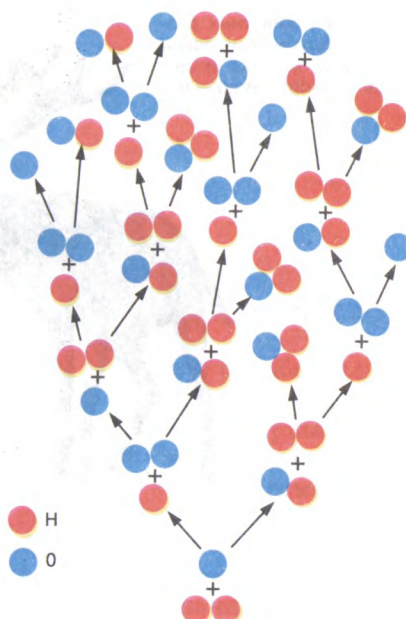
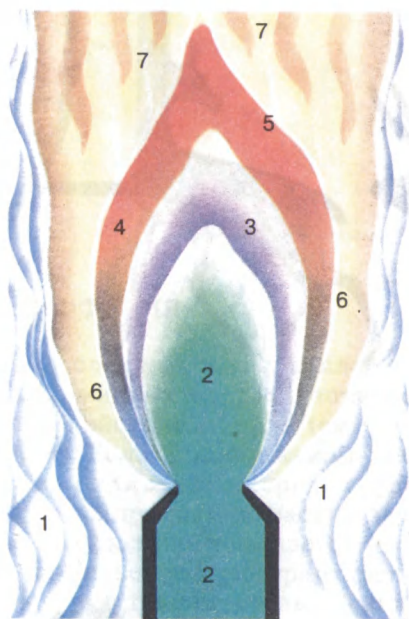
ГОРЕНИЕ

Быстро протекающий процесс окисления вещества, сопровождающийся большим выделением тепла и ярким свечением. Химический процесс горения очень сложен и включает множество последовательно и параллельно протекающих реакций. В основе лежат реакции окисления, но горение не обязательно связано с действием кислорода. Водород, например, горит в струе хлора. Порох и твердое ракетное топливо сгорают и в безвоздушном пространстве, так как окислитель уже «заключен» в их составе. Для горения нужны лишь горючее и окислитель в самом широком смысле этого слова. На практике окислителями могут быть *галогены, озон, перекисные соединения, нитросоединения, перхлораты* и другие богатые кислородом соединения, а горючими — практически любые органические вещества, многие металлы, водород...

Лучше всего изучены процессы горения *углеводородов*, и это не удивительно: углеводороды — основное топливо (уголь, нефть, торф, сланцы, природный газ). Конечные продукты сгорания — вода, углекислый газ, азот, диоксид серы.

Процессы горения интересовали людей издавна. Великим открытием было изобретение воздушного дутья, позволившего значительно поднять температуру пламени и выплавлять железо (II тыс. до н. э.).

Практически важными величинами при исследовании горения являются теплотворная способность топлива (количество теплоты, выделяемое при полном сгорании единицы массы или объема топлива), максимальная температура горения, количество кислорода (воздуха), теоретически необходимого для полного сгорания.



Пламя газовой горелки: 1 — воздух; 2 — газ; 3 — зона смешивания продуктов горения с газом, 4 — зона горения, 5 — фронт горения, линия максимальных температур, 6 — зона смешивания продуктов горения с воздухом, 7 — восходящий поток продуктов горения. При горении идет разветвляющаяся цепная реакция

Максимальную температуру горения рассчитывают по уравнению:

$$T = T_0 + Q/C,$$

где T_0 — начальная температура горючей смеси, Q — теплотворная способность топлива, C — средняя теплоемкость продуктов сгорания в интервале температур T_0 — T .

Чрезвычайно быстрое (порядка 10^{-8} — 10^{-7} с) сгорание вещества, сопровождающееся большим выделением энергии, называется взрывом. Столь быстрый разогрев продуктов сгорания до сотен и тысяч градусов приводит к их интенсивному испарению и газообразованию, что влечет за собой резкий скачок давления и образование вокруг места взрыва ударной волны, распространяющейся во все стороны.

Взрывоопасны многие смеси горючих газов и паров органических веществ, а также порошков (пыли) с воздухом в определенных пределах концентраций. Достаточно случайной искры, чтобы такие смеси взорвались.

Важное значение в процессах горения имеет *диффузия* реагентов в зону реакции. От скорости подвода реагентов в зону горения и, следовательно, от диффузии зависит и скорость горения. Распространение пламени (фронта горения) по горючей смеси может происходить по-разному. Специалисты различают нормальное распространение, когда фронт горения дви-

жется с постоянной скоростью, зависящей от плотности топлива, и детонацию, когда смесь поджигается ударной волной.

Расчет оптимальных режимов горения исключительно важен при конструировании автомобильных и других двигателей внутреннего сгорания, где от режима горения не меньше, чем от состава горючей смеси, зависят и расход топлива, и мощность двигателя, и длительность его возможной эксплуатации.

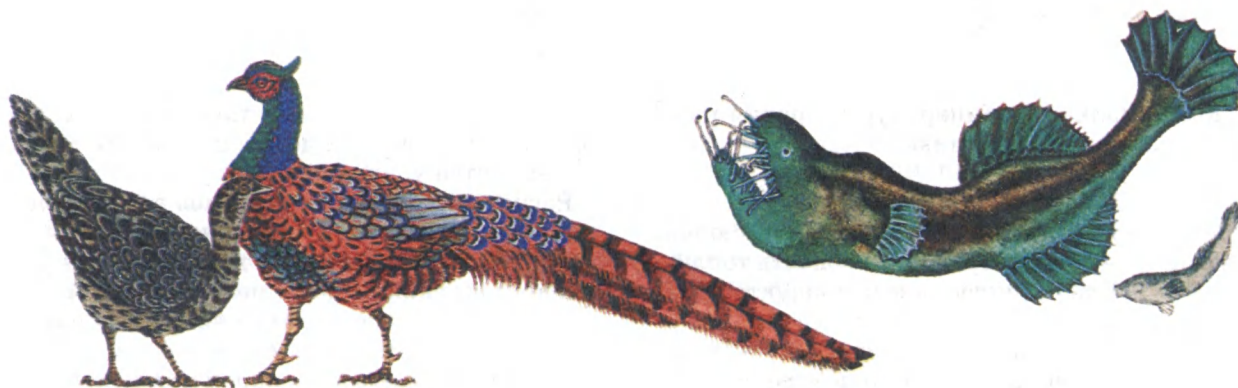
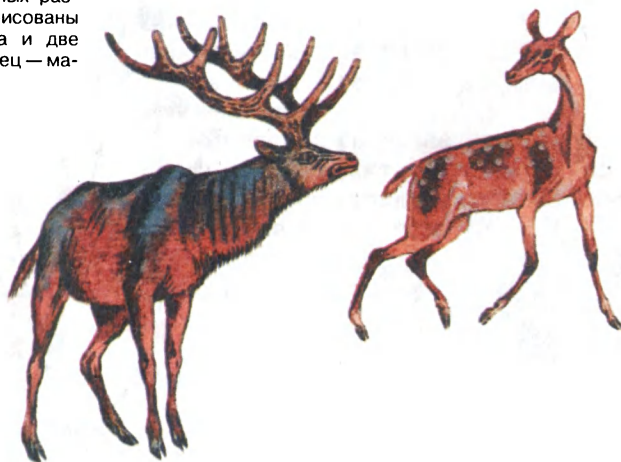
Теория горения используется также и при расчете реактивных двигателей.

ГОРМОНЫ

Гормонами (от греческого слова «гормо» — «побуждаю») называются биологически активные вещества, регулирующие работу органов животных и человека. Гормоны вырабатываются железами внутренней секреции, поступают в кровь и с нею разносятся по всему организму. Влияние гормонов на работу отдельных органов объясняется тем, что они способны изменять течение различных биохимических процессов в клетках определенного типа, взаимодействуя с соответствующими рецепторами. Подобно ферментам, гормоны проявляют высокую биологическую активность в очень небольших концентрациях.

Гормоны

Действием половых гормонов объясняется у животных различие самцов и самок по внешнему виду. Здесь нарисованы олени (самец и самка), фазан и фазанья курочка и две рыбы из семейства глубоководных удильщиков (самец — маленькая бесцветная рыбка).



В настоящее время известно более 40 гормонов человека и животных. По своему химическому строению они подразделяются на три группы: производные *аминокислот*, стероидные и *пептидные*. Представители первой группы по своей структуре похожи на аминокислоты тирозин и триптофан (например, адреналин и тироксин). Ко второй относятся стероидные гормоны — производные сложного органического соединения циклопентанопергидрофенантрена, молекула которого содержит три шестичленных и один пятичленный цикл. Наконец, к третьей принадлежат пептидные гормоны, имеющие белковую природу (например, инсулин).

Многие гормоны удалось выделить в кристаллической форме, установить их структуру и получить синтетическим путем. Большинство пептидных гормонов получают в основном экстрагированием из желез животных. Для некоторых из них, например инсу-

лина, разработаны методы получения с использованием генной инженерии. Для этого выделяется ген соответствующего гормона и вводится в бактериальные клетки; последние приобретают, таким образом, способность синтезировать данный гормон.

Особенно широкое применение гормоны находят при лечении эндокринных заболеваний, в частности сахарного диабета (инсулин). Стероидные гормоны (половые гормоны) оказываются весьма эффективными для устранения нарушений деятельности половой системы, используются в качестве противозачаточных средств и препаратов для борьбы с некоторыми формами раковых заболеваний.

Конечно, не все гормоны известны, и нельзя сказать, что механизм их деятельности полностью расшифрован. Этой важной области *биохимии* еще предстоит обогатить наши знания новыми открытиями и достижениями.

Д

ДИФФУЗИЯ

Молекулы, ионы, коллоидные частицы в жидких средах хаотически движутся под действием тепла (см. *Коллоидная химия*). Если в одном каком-либо месте в газовой или жидкой среде создать повышенную концентрацию частиц вещества, то они в результате теплового движения будут стремиться распространиться по всему объему, что приведет к выравниванию концентрации.

Процесс распространения частиц вещества в определенной среде за счет теплового движения, приводящий к выравниванию их концентрации, называется диффузией.

Этот физический процесс чрезвычайно распространен в природе, он происходит не только в газах и жидкостях, но и в твердых телах. Скорость диффузии вещества возрастает с повышением температуры, уменьшением плотности и вязкости среды, увеличением перепада концентраций в направлении диффузии. Так, в жидкости скорость диффузии в тысячи раз ниже, чем в газе, а в твердых телах она на несколько порядков меньше, чем в жидкости.

Громадное число химических реакций протекает только при столкновении реагирующих частиц. А для того чтобы столкнуться, реагирующие частицы должны сблизиться, продиффундировать друг к другу. Вот почему диффузия частиц — обязательная предварительная стадия подавляющего большинства химических реакций.

В газовых и жидких средах на процесс молекулярной диффузии накладывается движение среды как целого, называемое конвекцией.

Так, при перемешивании жидкой смеси реакция ускоряется, поскольку в этом случае помимо диффузии используется конвекция.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

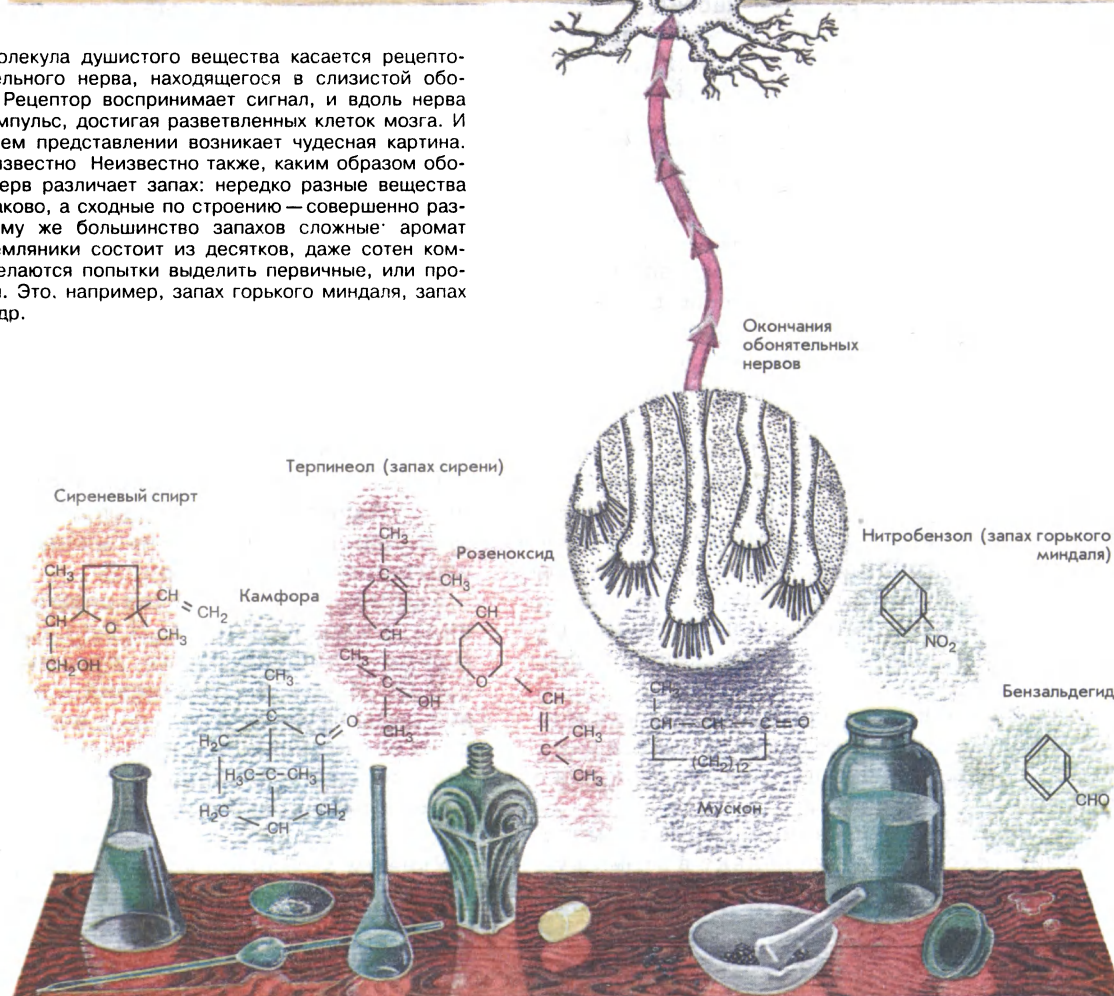
Казалось бы, все просто: душистые вещества — это органические соединения с характерным приятным запахом, применяемые при производстве различных парфюмерных и косметических изделий, мыла, синтетических моющих средств, некоторых пищевых продуктов. А что такое запах? К сожалению, на этот вопрос пока не может однозначно ответить ни один физик или химик. За последнее столетие появилось около 30 теорий запаха — волновые, корпускулярные, адсорбционные, электрофизиологические и т. д. И ни одна из них не стала общепринятой. Но все они сходятся в двух важнейших положениях: запах вещества связан с химическим строением его молекул и именно молекулы переносят запах от вещества к органам обоняния. Согласно авторы этих теорий и в том, что, по-видимому, существует небольшое число первичных запахов, а все остальные — их сочетания. Так, в 1950-х гг. американец Дж. Эймур предложил стереохимическую теорию, по которой первичных запахов семь: эфирный, камфарный, мускусный, цветочный, мятный, острый и гнилостный. А по волновой теории канадского ученого Р. Райта их 25 — 30. Запах чая, например, содержит 194 компонента. Человеческое обоняние способно различать запахи при концентрации вещества 0,001 %.

Химики знают, что запах розы присущ фенилэтиловому спирту $C_6H_5CH_2CH_2OH$, запах герани — дифениловому простому эфиру $C_6H_5OC_6H_5$ и т. д. Соединения с разветвленной цепью атомов углерода в молекуле обладают более сильным и часто более приятным запахом, чем соединения, молекулы которых линейны. Но единой теории запахов по-прежнему нет.

Ученым удалось выделить из природных веществ, а затем синтезировать многие душистые вещества.



Незримая молекула душистого вещества касается рецептора — обонятельного нерва, находящегося в слизистой оболочке носа. Рецептор воспринимает сигнал, и вдоль нерва пробегает импульс, достигая разветвленных клеток мозга. И вдруг в нашем представлении возникает чудесная картина. Почему? Неизвестно. Неизвестно также, каким образом обонятельный нерв различает запахи: нередко разные вещества пахнут одинаково, а сходные по строению — совершенно различно. К тому же большинство запахов сложные: аромат розы или земляники состоит из десятков, даже сотен компонентов. Делаются попытки выделить первичные, или простые, запахи. Это, например, запах горького миндаля, запах камфары и др.



Ж

ЖЕЛЕЗО

Железо (лат. *Fer-
rum*) — химический
элемент VIII группы
периодической сис-
темы Менделеева;
атомный номер 26,
атомная масса 55,847.



Железо можно назвать главным металлом нашего времени. Этот химический элемент очень хорошо изучен. Тем не менее никто никогда не узнает, когда и кем открыто железо: слишком давно это было. Использовать железные изделия человек стал еще в начале I тысячелетия до н. э. На смену бронзовому веку пришел железный. Metallургия железа на территории Европы и Азии начала развиваться еще в IX — VII вв. до н. э.

Первое железо, попавшее в руки человека, было, вероятно, неземного происхождения. Ежегодно на нашу Землю падает больше тысячи метеоритов, часть их — железные, состоящие в основном из никелистого железа. У «небесного» железа есть одна важная технологическая особенность: в нагретом виде этот металл не поддается ковке, ковать можно лишь холодное метеоритное железо.

Железо обнаружено также и на Луне, причем в лунном грунте оно присутствует в самородном, неокисленном состоянии, что, очевидно, объясняется отсутствием атмосферы.

На Земле железо тоже иногда встречается в самородном состоянии.

В древности железо ценилось очень высоко. В «Географии» древнегреческого ученого Страбона, написанной в самом начале нашей эры, сказано, что у африканских народов железо стоило в 10 раз дороже золота... Может быть, это справедливо, если считать главным критерием дороговизны не химическую стойкость и редкость, а значение для

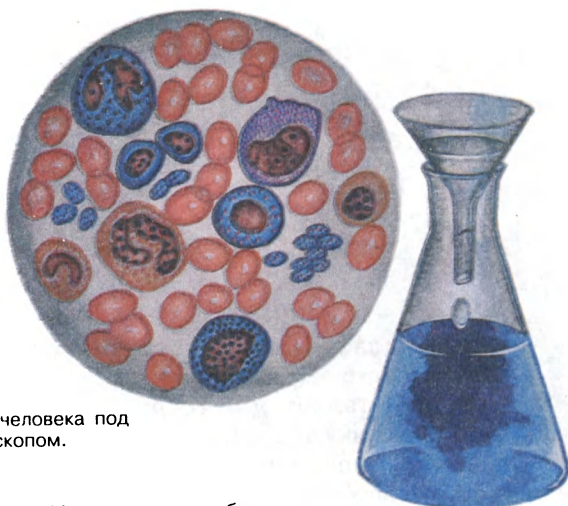
техники, для развития цивилизации. Главные причины того, что именно железо стало важнейшим металлом для техники и производства, заключаются в распространенности соединений этого элемента и сравнительной простоте восстановления металла из них (см. *Металлургия*).

Основная масса железа находится в месторождениях, которые можно разрабатывать промышленным способом.

По запасам в земной коре железо занимает четвертое место среди всех элементов, после кислорода, кремния и алюминия (4,65% от массы коры). Намного больше железа в ядре планеты, которое, согласно предположениям ученых, состоит из никеля и железа. Но это железо недоступно и вряд ли станет доступным в обозримом будущем. Поэтому важнейшим источником железа остаются залегающие на поверхности Земли или на небольших глубинах такие минералы, как магнетит Fe_3O_4 , пирит FeS , гематит Fe_2O_3 , сидерит FeCO_3 (известно более 300 минералов). Они составляют основу главных железных руд — магнитного, бурого, красного и шпатового железняка. Больше всего железа — 72,4% — в магнетите. Крупнейшие в России железорудные месторождения — Курская магнитная аномалия, на Урале (горы Магнитная, Высокая, Благодать).

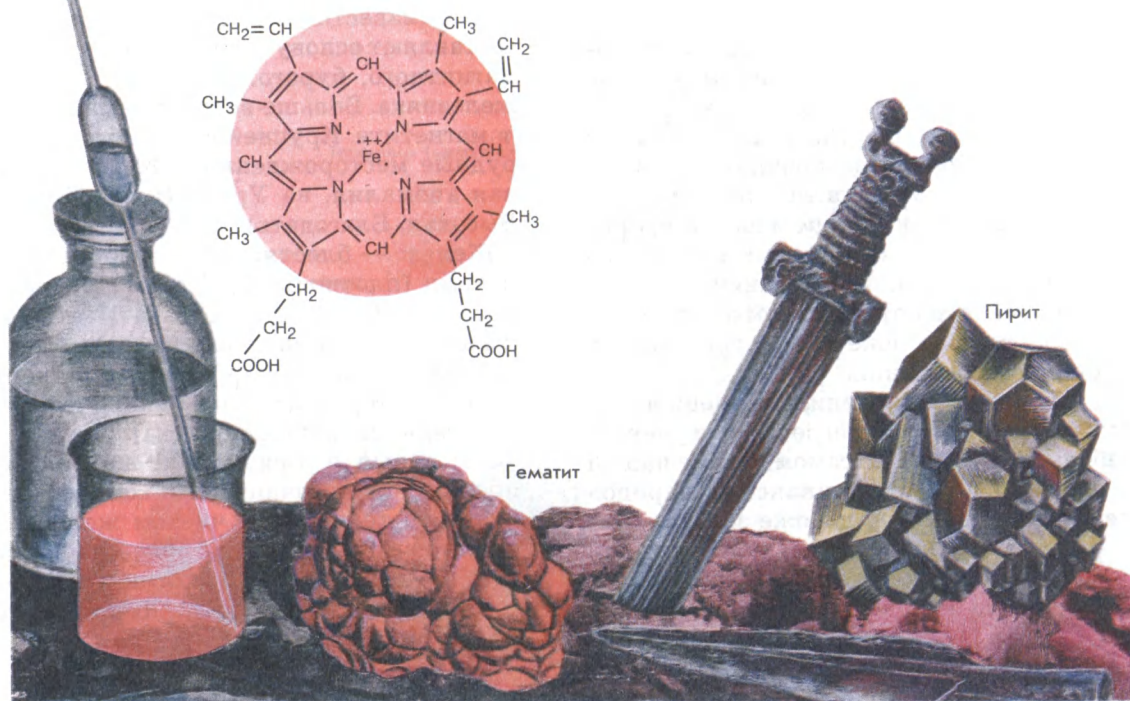
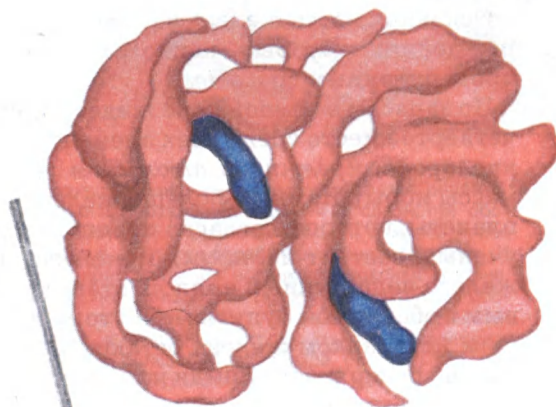
Железо — блестящий серебристо-белый металл (плотность 7,87 г/см³; $t_{\text{пл}} = 1535^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 2750^\circ\text{C}$); его легко обрабатывать: резать, ковать, прокатывать, штамповать. Ему можно придать большую прочность и твердость методами термического и механического воздействия (закалка, прокатка).

Рассказывая о свойствах железа, нужно прежде всего уточнить, о каком железе идет речь — о технически чистом железе или о железе высшей чистоты. Разница в их свойствах — и физических, и химических — достаточно велика. Технически чистое железо



Кровь человека под микроскопом.

Молекула гемоглобина.



называется низкоуглеродистой электротехнической сталью. В этом названии отражены и назначение материала, и характер главных примесей: углерода — 0,02 — 0,04%, а кислорода, серы, азота и фосфора — еще меньше. Железо высшей чистоты содержит менее 0,001% примесей. Оба материала обладают хорошими магнитными свойствами, оба хорошо свариваются. Однако если технически чистое железо — металл средней химической активности, то высокочистое — почти инертно. Очень мала и растворимость в нем газов, особенно кислорода. Механические свойства высокочистого железа невысокие, прочность — намного меньше, чем у любой стали или чугуна. В качестве конструкционного материала железо высшей чистоты непригодно. Однако, если в высокочистое железо ввести в определенном порядке легирующие добавки, оно сможет выдержать нагрузку до 600 кг/см² вместо обычных 17 — 21.

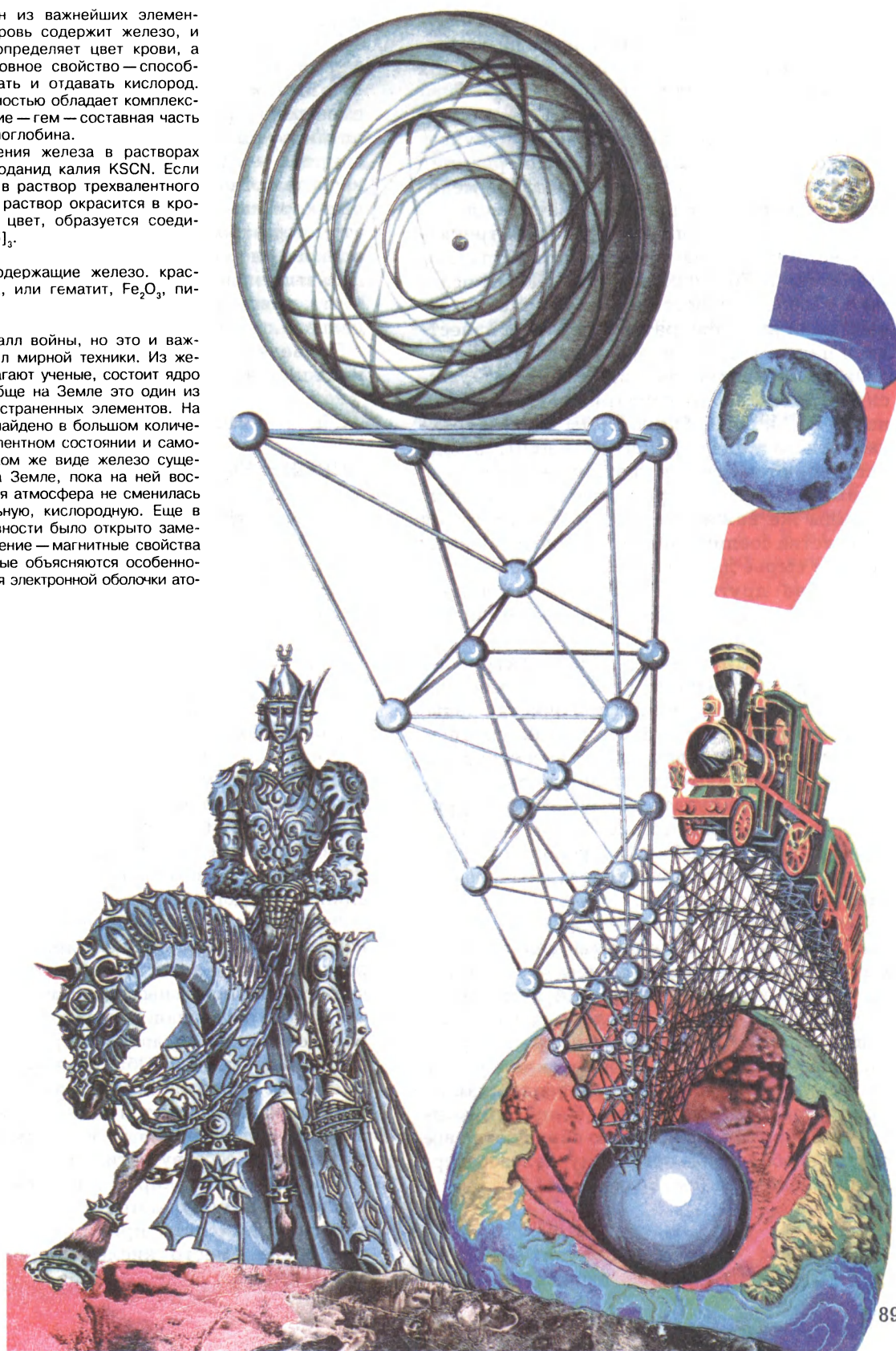
Железо в соединениях может проявлять разные степени окисления: +2, +3, +6, редко +1, +4 и даже 0 (в карбониле Fe(CO)₅). Из соединений двухвалентного железа наиболее известны FeO — оксид железа (II), а также его сульфид и галогениды. Ионы Fe²⁺ образуются при растворении железа в разбавленных кислотах. А вот в концентрированных сильных кислотах — азотной и серной — железо не растворяется: оно, как говорят специалисты, пассивируется благодаря образо-

Железо — один из важнейших элементов жизни. Кровь содержит железо, и именно оно определяет цвет крови, а также ее основное свойство — способность связывать и отдавать кислород. Такой способностью обладает комплексное соединение — гем — составная часть молекулы гемоглобина.

Для обнаружения железа в растворах используют роданид калия $KSCN$. Если его добавить в раствор трехвалентного железа $FeCl_3$, раствор окрасится в кроваво-красный цвет, образуется соединение $Fe[SCN]_3$.

Минералы, содержащие железо. красный железняк, или гематит, Fe_2O_3 , пирит FeS_2 .

Железо — металл войны, но это и важнейший металл мирной техники. Из железа, как полагают ученые, состоит ядро Земли, и вообще на Земле это один из самых распространенных элементов. На Луне железо найдено в большом количестве в двухвалентном состоянии и самородное. В таком же виде железо существовало и на Земле, пока на ней восстановительная атмосфера не сменилась на окислительную, кислородную. Еще в глубокой древности было открыто замечательное явление — магнитные свойства железа, которые объясняются особенностями строения электронной оболочки атома железа.



ванию на поверхности металла тонкой и плотной оксидной пленки. Практически не растворяется железо и в щелочах (кроме горячих концентрированных растворов).

Соли трехвалентного железа Fe(III) обычно получаются при окислении солей двухвалентного железа. При этом, если реакция происходит в растворе, цвет раствора меняется: характерная для Fe²⁺ светло-зеленая окраска изменяется на бурую. Соли трехвалентного железа часто склонны к гидролизу. Железная H₂FeO₄ и железистая HFeO₂ кислоты в свободном состоянии не получены. Однако соли их — ферраты и ферриты известны и изучены достаточно хорошо.

Оксид трехвалентного железа — Fe₂O₃. Оксид состава Fe₃O₄ рассматривают как соединение FeO и Fe₂O₃. Гидроксиды двух- и трехвалентного железа Fe(OH)₂ и Fe(OH)₃ в воде растворяются плохо и, в отличие от оксидов, не имеют большого практического значения. Оксиды же важны не только как источник множества соединений железа, но и как важнейшее сырье для черной металлургии.

Подобно другим переходным металлам, железо образует также множество комплексных соединений.

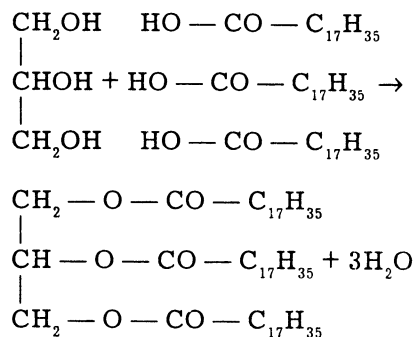
Многие соединения железа практически важны. Хлорид железа FeCl₃, например, используется как коагулянт при очистке воды, как катализатор в органическом синтезе. Ферриты, особенно двухвалентных металлов, широко применяются в вычислительной технике. Важно не путать два понятия: ферриты — соли железистой кислоты и феррит — устойчивую при обычных условиях полиморфную модификацию железа, иначе называемую альфа-железом.

Для нормальной жизнедеятельности человеку совершенно необходимы железосодержащие органические соединения. Самое известное из них — дыхательный пигмент гемоглобин. Но кроме гемоглобина железо в нашем организме содержится еще и в миоглобине — белке, запасающем кислород в мышцах. Есть также железосодержащие ферменты. Есть, наконец, белковый комплекс ферритин, из которого образуются все другие необходимые организму железосодержащие вещества (см. Белки).

ЖИРЫ

Природные животные жиры и растительные жиры (масла) представляют собой смеси сложных эфиров, образованных высшими жирными кислотами и трехатомным спиртом — глицерином. К высшим жирным кислотам относятся предельные и непредельные карбоновые кислоты с открытой цепью атомов углерода, содержащие 16, 18 и более атомов углерода. Важнейшие из них — предельные кислоты пальмитиновая C₁₅H₃₁COOH и стеариновая C₁₇H₃₅COOH, а также непредельная олеиновая кислота C₁₇H₃₃COOH.

Приведем схему образования эфира глицерина и стеариновой кислоты:



В состав твердых жиров входят главным образом эфиры предельных (пальмитиновой и стеариновой) кислот, а в состав жидких растительных масел — эфиры непредельной (олеиновой) кислоты.

При действии водорода (в присутствии никеля в качестве катализатора) жидкие жиры превращаются в твердые вследствие присоединения водорода по месту двойной связи между атомами углерода в радикалах непредельной кислоты. Отверждение жиров, или гидрирование, используют, в частности, для получения из растительных масел маргарина.

Реакция образования сложных эфиров при взаимодействии кислот и спиртов называется *этерификацией*. Обратная ей реакция — *гидролиз*. Гидролиз жиров, сам по себе медленный, катализируется сильными кислотами и ферментами (в живых организмах). Щелочи также способствуют гидролизу жиров.

При гидролизе жиров в нейтральной или кислой среде получают глицерин и высшие карбоновые кислоты, при гидролизе в щелочной среде вместо кислот получают их соли — мыла.

В состав некоторых масел, например льняного, входят эфиры глицерина и «высоконепредельных» жирных кислот, в молекулах которых имеется по две и по три двойные связи. Такие масла легко окисляются на воздухе, и, если их нанести на какую-нибудь поверхность, они образуют твердые и прочные пленки. Чтобы ускорить процесс их высыхания, масла предварительно варят с добавкой сиккативов — солей металлов (кобальта, марганца или свинца), играющих роль катализаторов в процессе пленкообразования. Таким образом получают олифу, применяемую для изготовления масляных красок.

Особенно велико значение жиров как важнейшей составной части пищевого рациона человека и животных наряду с белками и углеводами.

В белках и углеводах процентное содержание водорода намного ниже, а кислорода — выше, чем в жирах. А ведь именно окисление водорода дает самый большой тепловой эффект. Поэтому жиры — самая калорийная пища. Основные энергетические запасы живой организм хранит в форме жиров.

При работе средней интенсивности суточный рацион человека должен содержать не менее 60 — 70 г жира.

З

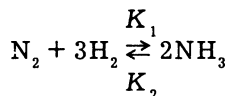
ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

В 1864 — 1867 гг. норвежские химики К. Гульдберг и П. Вааге установили химический закон действия масс (закон действующих масс).

Закон действия масс можно сформулировать так: скорость взаимодействия двух химических реагентов прямо пропорциональна их концентрациям в реакционной системе, а достижимое состояние *химического равновесия* зависит от скоростей прямой и обратной реакций (см. *Обратимые реакции*). Значит, в простом процессе $A + B = C + D$ прямая реакция, согласно этому закону, будет идти со скоростью $v_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B]$, а обратная — со скоростью $v_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$. Равновесие в системе установится тогда, когда $v_1 = v_2$, и величину константы равновесия K_p можно в наиболее общем виде выразить отношением:

$$K_p = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

В этой формуле K_p — константа равновесия, $K_p = K_1/K_2$, а K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций. Константами их называют условно: постоянное значение они сохраняют только для данной реакции и при постоянных условиях ее проведения. Они не зависят от концентрации реагентов, но изменяются с изменением температуры. Химические свойства реагентов, температура, наличие катализатора и т. д. могут сильно влиять на величины K_1 , K_2 и K_p , а значит, на скорость химической реакции и положение равновесия в системе. Например, при химическом синтезе аммиака по уравнению:



при комнатной температуре $K_1 > K_2$, а при 450° С — наоборот.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ И ЭНЕРГИИ

Уравнение закона действия масс позволяет сделать несколько полезных выводов. Во-первых, для ускорения прямого процесса не обязательно увеличивать концентрации исходных веществ А и В; вполне достаточно взять большой избыток одного из них — того, которое дешевле и проще получить. Во-вторых, чтобы уменьшить скорость обратной реакции, можно воспользоваться удалением одного из продуктов, например, испаряя его, удаляя осадок и т. д. В-третьих, поскольку константы скоростей K_1 и K_2 зависят от температуры, есть возможность регулировать скорости реакций с помощью нагрева, охлаждения и т. д. И наконец, самое существенное: таким же образом можно повлиять на положение химического равновесия, т. е. на выход целевого продукта.

ЗАКОН СОХРАНЕНИЯ МАССЫ ВЕЩЕСТВ И ЭНЕРГИИ

Настоящая наука отличается от производных наблюдений и случайных опытов тем, что научный результат всегда воспроизводим. Если ученый сообщил, в каких условиях воздействие на системы вызывает определенный результат, можно получить тот же результат, поставив другой опыт при тех же условиях.

Для химических экспериментов особое значение имеет соблюдение заданного температурного режима, чистоты исходных веществ, концентраций и порядка проведения реакции. При этом обычно предполагается, что объект исследования находится в той же инерционной системе (т. е. движется в пространстве с той же постоянной скоростью).

При проведении опытов химии используют основной закон природы — закон сохранения массы веществ: сумма масс исходных соединений равна сумме масс продуктов химической реакции. Первая общая формулировка этого закона была дана М. В. Ломоносовым в 1748 — 1760 гг.: «Все перемены, в натуре встречающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому. Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения». В 70-х гг. того же века французский химик А. Лавуазье на

основе многочисленных экспериментов доказал закон сохранения массы. А в 1840 г. один из основателей *термохимии* профессор Петербургского горного института Г. И. Гесс сформулировал закон сохранения энергии для химических реакций: «Тепловой эффект любой химической реакции зависит лишь от начального и конечного состояния системы и не зависит от промежуточных состояний и путей перехода».

Но можно ли применять эти законы, если реакция идет не в инерционных условиях? Например, как учесть соотношение масс и энергий космической ракеты, летящей в иную галактику, и газов, вылетающих из сопел ее двигателей (или фотонов, мезонов и т. д.)? В этом случае придется пользоваться более общим выражением закона сохранения массы веществ и энергии по уравнению А. Эйнштейна:

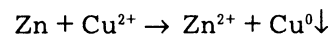
$$E = mc^2 \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}},$$

где E — энергия тела, m — его масса, v — скорость движения, c — скорость света в вакууме, равная 300 000 км/с.

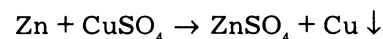
В земных условиях (особенно при проведении химических реакций при нормальных температуре и давлении) изменение массы настолько ничтожно, что мы его просто-напросто не можем обнаружить. Поэтому в лабораторной и производственной практике на каждом шагу пользуются законом сохранения массы веществ в его классической форме.

ЗАМЕЩЕНИЕ

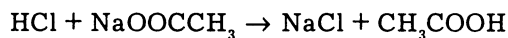
Замещение — реакция, приводящая к замене отдельных атомов или групп атомов (функциональных групп) в молекулах на другие. Это условное ее название, и часто его употребляют наряду с иными названиями процессов. Например, замещение *металлов* в *солях* другими металлами согласно ряду напряжений элементов называют также *окислительно-восстановительной реакцией*:



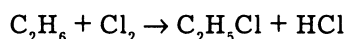
или



Замещение — это вытеснение сильными кислотами слабых из их солей:



В органической химии выделение реакции замещения более обосновано, поскольку многие соединения рассматриваются как производные углеводов, в молекулах которых атом водорода может заместиться на другой атом или функциональную группу. При этом не изменяется структура углеводородного остатка:



Реакции замещения лежат в основе получения многих важных продуктов органического синтеза, в частности нитросоединений (см. *Синтез химический*).

ЗОЛИ

Всякая система, в которой одно вещество является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частиц в другом веществе, называется дисперсной системой (от латинского слова, означающего «рассеивать»). Дисперсные системы состоят из сплошной непрерывной фазы (см. *Фазы*) — дисперсионной среды и находящихся в этой среде раздробленных частиц — дисперсной фазы.

Суспензии и эмульсии принадлежат к грубодисперсным системам, так как частицы их дисперсной фазы сравнительно велики. В растворах, наоборот, распределенное вещество раздроблено до молекул или ионов.

Промежуточное положение занимают дисперсные системы, в которых размеры распределенных частиц хотя и больше, чем в обыкновенных растворах, но еще достаточно малы и могут быть обнаружены только при помощи электронного микроскопа. К таким системам относятся коллоидные растворы, или золи, а также аэрозоли (см. *Коллоидная химия, Аэрозоли*); в них дисперсионная среда — газ или жидкость, а дисперсная фаза — жидкость или твердое тело. Диспергированные (раздробленные) частицы в аэрозолях и золях обычно имеют размеры от 10^{-7} до 10^{-4} см.

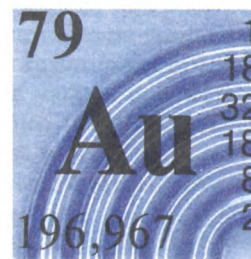
В таблице к статье *Гели* (см. с. 73) некоторые дисперсии твердых веществ в твердой среде рассмотрены как золи, но это относит-

ся только к стеклообразному состоянию, оно же — переохлажденная жидкость.

Диспергированные частицы золей не проходят через мембраны (перепонки). Собственно говоря, живые организмы существуют благодаря тому, что большинство жидкостей в организме — это золи, а все сосуды, кожа, стенки легких и желудка — биологические мембраны.

ЗОЛОТО

Золото (лат. *Aurum*) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 79, атомная масса 196,967.



Золото — элемент редкий, его содержание в земной коре составляет всего $4,3 \cdot 10^{-7}\%$. В природе золото встречается почти всегда в чистом виде: в самородках или в виде мелких зерен и чешуек, вкрапленных в твердые породы или рассредоточенных в золотоносных песках. В наши дни основным источником золота служат руды, в которых на тонну пустой породы приходится считанные грам-



Золотые изделия из кургана Куль-Оба близ Керчи
В в д н э Государственный Эрмитаж.

Золото

Золото используют для изготовления ювелирных изделий.

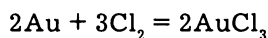


мы драгоценного металла. Важнейшим промышленным способом извлечения золота из руд стало цианирование: измельченную породу обрабатывают раствором цианида натрия, и золото переходит в раствор в виде комплексного соединения.

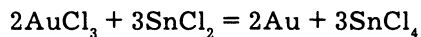
Золото добывают и попутно — при переработке полиметаллических и медных руд. Есть оно и в морской воде — в крайне малых концентрациях.

Чистое золото — мягкий желтый металл, плотность $19,32 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1064^\circ \text{С}$, $t_{\text{кип}} = 2880^\circ \text{С}$.

В представлении алхимиков золото считалось «царем металлов» (см. *Алхимия*). Причиной тому, очевидно, его эффектный внешний вид, неизменный блеск и устойчивость к действию подавляющего большинства реагентов. Золото даже при нагревании не реагирует с кислородом, водородом, углеродом, азотом, щелочами и большинством кислот. Растворяется золото лишь в хлорной воде, смеси соляной и азотной кислот (царской водке), в растворах цианидов *щелочных металлов*, продуваемых воздухом, а также в *ртути*. Трихлорид золота AuCl_3 можно получить в результате прямой реакции порошка золота с *хлором* при 150°С :



Большинство соединений золота, в том числе и трихлорид, химически непрочны и легко восстанавливаются до металла. Интересно с этой точки зрения реакция трихлорида «благородного» золота и дихлорида «неблагородного» олова — хлорид восстанавливается хлоридом:



В ювелирных и технических изделиях применяют не чистое золото, а его *сплавы*, чаще всего с *медью* и *серебром*. Чистое золото — металл слишком мягкий, ноготь оставляет на нем след, износостойкость его невысока. Проба, стоящая на золотых изделиях отечественного производства, означает содержание золота в сплаве из расчета на тысячу его весовых частей.

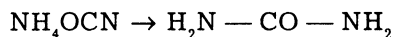
Проба 583, например, маркирует сплав, в котором 58,3% золота.

Красивый внешний вид и химическая стойкость золота стали главными причинами золочения других металлов и неметаллических материалов. В наши дни применяют в основном гальваническое (электрохимическое) золочение различных изделий.

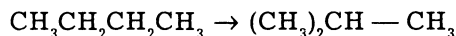
И

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Изомеризация — превращение одного химического соединения в соединение другого строения без изменения молекулярной массы и химического состава. Оно происходит в результате перегруппировки *атомов*, составляющих *молекулу*. Исторически одним из первых принципиально важных примеров изомеризации было превращение неорганического вещества цианата аммония в органическое соединение мочевины, открытое в 1828 г. немецким химиком Ф. Вёлером.



В наше время изомеризация широко используется в промышленности. Так, *насыщенные углеводороды* нормального строения при действии хлорида алюминия AlCl_3 превращаются в *углеводороды* изостроения (например, бутан — в изобутан):



Эти превращения происходят при переработке нефтепродуктов (см. *Нефтехимия*) и приводят, в частности, к получению бензинов с высоким *октановым числом*.

Изомеризация является важнейшей стадией производства капрона (см. *Волокна химические*) и т. д.

ИЗОМЕРИЯ

Теория химического строения, созданная в 60-х гг. прошлого века выдающимся русским химиком А. М. Бутлеровым, дала научное объяснение явлению изомерии. Оно заключается в существовании химических соединений, имеющих один и тот же качественный и количественный состав, одинаковую молекулярную массу, но отличающихся друг от друга строением, а следовательно, и свойствами. Такие соединения называются изомерами.

Например, состав $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и соответственно молекулярную массу 46,07 имеют два различных изомерных органических вещества: этиловый спирт — жидкость, кипящая при 78°C , смешивающаяся с водой в любых соотношениях, и диметиловый эфир (см. *Эфиры*) — газ, почти нерастворимый в воде и существенно отличающийся от этилового спирта по химическим свойствам.

Изомеры были известны и до Бутлерова. Еще в 1822 г. Ф. Вёлер показал, что серебряные соли гремучей кислоты AgONC и изоциановой кислоты AgNCO имеют одинаковую молекулярную массу, один и тот же состав, но совершенно разные свойства.

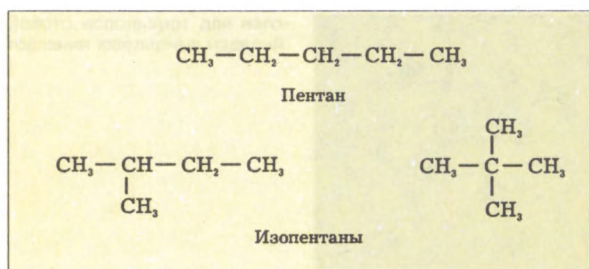
В 1823 г. Ф. Вёлер и его соотечественник Ю. Либих открыли явление изомерии (термины «изомерия» и «изомер» предложил в 1831 г. шведский ученый Й. Берцелиус).

А. М. Бутлеров не ограничился объяснением известных случаев изомерии. Он предсказал, в частности, что могут существовать два изомерных бутана C_4H_{10} , три изомерных пентана C_5H_{12} , четыре изомерных бутиловых спирта $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и т. д.

Согласно теории Бутлерова, свойства веществ зависят не только от их состава, но и от химического строения, т. е. от порядка соединения *атомов* в молекулах и их взаимного влияния. Этим и объясняются случаи изомерии органических соединений.

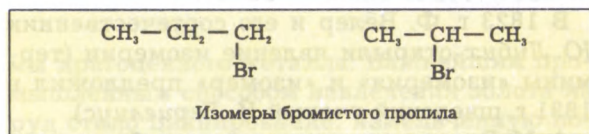
Как уже говорилось, есть три изомерных пентана — один с неразветвленной цепью (нормального строения) и два с разветвленной (изостроения):

ИЗОМОРФИЗМ



С увеличением числа углеродных атомов в молекуле число возможных изомеров сильно возрастает. Углеводород эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, например, имеет 366 319 изомеров.

В органической химии существует структурная изомерия, которую делят на скелетную изомерию и изомерию положения. В первом случае изомеры отличаются друг от друга последовательностью атомов углерода; изопентаны — пример скелетной изомерии. При изомерии положения химические соединения одного и того же состава отличаются друг от друга положением в углеродной цепи кратных связей, неуглеродных заместителей и функциональных групп, например:



Кроме структурной изомерии возможна пространственная (см. *Стереохимия*).

Явление изомерии, в частности, обуславливает огромное многообразие органических веществ.

ИЗОМОРФИЗМ

«Одинаковое число атомов, соединенных одинаковым образом, порождает одинаковую кристаллическую форму. Одинаковая кристаллическая форма не зависит от химической природы атомов». Так сформулировал немецкий химик Э. Мичерлих открытие им в 1819 г. явление, которое позднее было названо изоморфизмом. Он обнаружил образование равноформенных и смешанных кристаллов соединениями KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В 1821 г. Мичерлих стал именовать такие вещества изоморфными (в переводе с греческого — «равноформенные»).

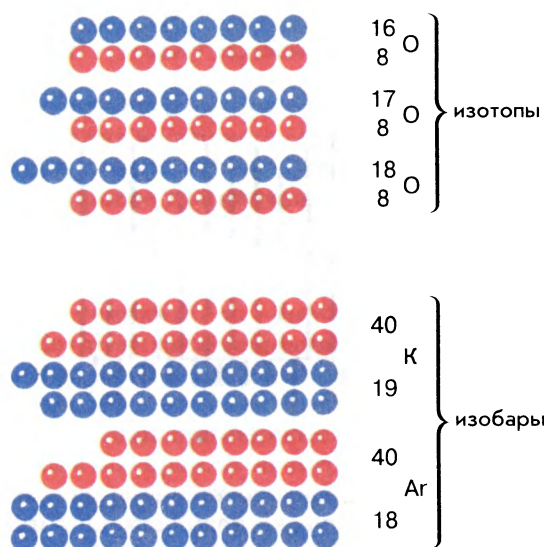
Дальнейшие исследования многих ученых показали: не всегда изоморфные вещества образуют смешанные кристаллы (например, NaCl и PbS), а смешанные кристаллы являются изоморфными ($\text{Cu}_{\text{кубич}}$ и $\gamma\text{-Mn}$). Сейчас под изоморфизмом понимают не столько равноформенность кристаллов, сколько вхождение «посторонних» ионов в чужую кристаллическую решетку вместо «основных» ее компонентов.

Изучение изоморфизма сыграло важную роль в установлении атомных масс элементов и в открытии периодического закона химических элементов, в понимании минералообразования и распределения элементов в земной коре, в создании материалов для полупроводниковой и электронной промышленности, в изучении свойств твердых растворов (в частности, изоморфизм — основа легирования сплавов).

Изоморфизм широко распространен в природе. Многие минералы — изоморфные смеси сложного переменного состава.

ИЗОТОПЫ

Изучая явление радиоактивности, ученые в первое десятилетие XX в. открыли большое количество радиоактивных веществ — около 40. Их было значительно больше, чем свободных мест в периодической системе элементов в промежутке между висмутом и ураном. Природа этих веществ вызвала споры. Одни исследователи считали их самостоятельными химическими элементами, но в таком случае оказывался неразрешимым вопрос об их размещении в таблице Менделеева. Другие вообще отказывали им в праве называться элементами в классическом понимании. В 1902 г. английский физик Д. Мартин назвал такие вещества радиоэлементами. По мере их изучения выяснилось, что некоторые радиоэлементы имеют совершенно одинаковые химические свойства, но различаются по величинам атомных масс. Это обстоятельство противоречило основным положениям периодического закона. Разрешил противоречие английский ученый Ф. Содди. В 1913 г. он назвал химически сходные радиоэлементы изотопами (от греческих слов, означающих «одинаковый» и «место»), т. е. занимающими одно и то же место в пе-



Изотопы кислорода. Изобары калия и аргона (изобары — атомы различных элементов с одинаковым массовым числом)

риодической системе. Радиоэлементы оказались изотопами естественных радиоактивных элементов. Все они объединяются в три радиоактивных семейства, родоначальниками которых являются изотопы *тория* и *урана* (см. рис. на с. 227).

Вскоре выяснилось, что и у стабильных химических элементов тоже есть изотопы. Основная заслуга в их открытии принадлежит английскому физiku Ф. Астону. Он обнаружил стабильные изотопы у многих элементов.

С современной точки зрения изотопы — это разновидности атомов химического элемента: у них разная атомная масса, но одинаковый заряд ядра.

Их ядра, таким образом, содержат одинаковое число *протонов*, но различное число *нейтронов*. Например, природные изотопы кислорода с $Z = 8$ содержат в ядрах соответственно 8, 9 и 10 нейтронов. Сумма чисел протонов и нейтронов в ядре изотопа называется массовым числом A . Следовательно, массовые числа указанных изотопов кислорода 16, 17 и 18. Ныне принято такое обозначение изотопов: слева внизу от символа элемента дается величина Z , слева сверху — величина A . Например: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$.

После открытия явления искусственной радиоактивности с помощью ядерных реакций было получено около 2000 искусственных

радиоактивных изотопов для элементов с Z от 1 до 112. У подавляющего большинства искусственных радионуклидов очень малые периоды полураспада, измеряемые секундами и долями секунд; лишь немногие имеют сравнительно большую продолжительность жизни (например, ^{10}Be — $2,7 \cdot 10^6$ лет, ^{26}Al — $8 \cdot 10^5$ лет и т. д.).

Стабильные элементы представлены в природе примерно 280 изотопами. Однако некоторые из них оказались в слабой степени радиоактивными, с огромными периодами полураспада (например, ^{40}K , ^{87}Rb , ^{138}La , ^{147}Sm , ^{176}Lu , ^{187}Re). Продолжительность жизни этих изотопов столь велика, что позволяет рассматривать их как стабильные.

В мире стабильных изотопов еще немало проблем. Так, неясно, почему их количество у разных элементов столь сильно различается. Около 25% стабильных элементов (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tu, Ta, Au) представлены в природе лишь одним видом атомов. Это так называемые элементы-одиночки или моноизотопные элементы. Интересно, что все они (кроме Be) имеют нечетные значения Z . И вообще, для нечетных элементов число стабильных изотопов не превышает двух. Напротив, некоторые элементы с четными Z состоят из большого числа изотопов (например, Xe имеет 9, Sn — 10 стабильных изотопов).

Совокупность стабильных изотопов у данного элемента называют *плеядой*. Содержание их в плеяде нередко сильно колеблется. Интересно отметить, что больше всего содержание изотопов с величинами массовых чисел, кратными четырем (^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ca и т. д.), хотя есть и исключения из этого правила.

Открытие стабильных изотопов позволило разгадать многолетнюю загадку атомных масс — их отклонение от целых чисел, объясняющееся различным процентным содержанием стабильных изотопов элементов в плеяде.

В ядерной физике известно понятие «*изобары*». Изобарами называют изотопы различных элементов (т. е. с разными значениями Z), имеющие одинаковые массовые числа. Изучение изобаров способствовало установлению многих важных закономерностей поведения и свойств атомных ядер. Одну из таких закономерностей выражает правило, сформулированное русским химиком С. А. Шукаревым и немецким физиком Й. Маттаухом. Оно гла-



Числа стабильных изотопов для четных и нечетных элементов

сит: если два изобара различаются по значениям Z на 1, то один из них обязательно будет радиоактивным. Классический пример пары изобаров $^{40}_{18}\text{Ar}$ — $^{40}_{19}\text{K}$. В ней изотоп калия радиоактивен. Правило Шукарева — Маттауха позволило объяснить, почему отсутствуют стабильные изотопы у элементов технеция ($Z = 43$) и прометия ($Z = 61$). Поскольку они имеют нечетные значения Z , то нельзя было для них ожидать более двух стабильных изотопов. Но оказалось, что изобары технеция и прометия, соответственно изотопы молибдена ($Z = 42$) и рутения ($Z = 44$), неодима ($Z = 60$) и самария ($Z = 62$), представлены в природе стабильными разновидностями атомов в большом диапазоне массовых чисел. Тем самым физические закономерности накладывают запрет на существование стабильных изотопов технеция и прометия. Вот почему эти элементы фактически не существуют в природе и их пришлось синтезировать искусственно.

Ученые уже давно пытаются разработать периодическую систему изотопов. Конечно, в ее основе лежат другие принципы, нежели в основе периодической системы элементов. Но эти попытки пока не привели к удовлетворительным результатам. Правда, физики доказали, что последовательность заполнения протонных и нейтронных оболочек в атомных ядрах, в принципе, подобна построению электронных оболочек и подоболочек в атомах (см. *Атом*).

Электронные оболочки у изотопов данного

элемента построены совершенно одинаково. Поэтому практически тождественны их химические и физические свойства. Только изотопы водорода (протий и дейтерий) и их соединения обнаруживают заметные различия в свойствах. Например, тяжелая вода (D_2O) замерзает при $+3,8^\circ$, кипит при $101,4^\circ \text{C}$, имеет плотность $1,1059 \text{ г/см}^3$, не поддерживает жизни животных и растительных организмов. При электролизе воды на водород и кислород разлагаются преимущественно молекулы H_2O , тогда как молекулы тяжелой воды остаются в электролизере.

Разделение изотопов других элементов — задача чрезвычайно сложная. Тем не менее во многих случаях необходимы изотопы отдельных элементов со значительно измененным по сравнению с природным содержанием. Например, при решении проблемы атомной энергии возникла необходимость разделения изотопов ^{235}U и ^{238}U . Для этой цели сначала был применен метод масс-спектрометрии, с помощью которого в 1944 г. в США были получены первые килограммы урана-235. Однако этот метод оказался слишком дорогим и был заменен методом газовой диффузии, в котором использовался UF_6 . Сейчас существует несколько методов разделения изотопов, однако все они достаточно сложны и дороги. И все-таки проблема «разделения неразделимого» успешно решается.

Появилась новая научная дисциплина — химия изотопов. Она изучает поведение различных изотопов химических элементов в химических реакциях и процессы изотопного обмена. В результате этих процессов происходит перераспределение изотопов данного элемента между реагирующими

веществами. Вот простейший пример: $\text{H}_2\text{O} + \text{HD} = \text{HDO} + \text{H}_2$ (молекула воды обменивает атом против на атом дейтерия). Развивается и геохимия изотопов. Она исследует колебания изотопного состава разных элементов в земной коре.

Широчайшее применение находят так называемые меченые атомы — искусственные радиоактивные изотопы стабильных элементов или стабильные изотопы. С помощью изотопных индикаторов — меченых атомов — изучают пути перемещения элементов в неживой и живой природе, характер распределения веществ и элементов в различных объектах. Изотопы применяются в ядерной технике: как материалы конструкций ядерных реакторов; в качестве ядерного горючего (изотопы тория, урана, плутония); в термоядерном синтезе (дейтерий, ^6Li , ^3He). Радиоактивные изотопы также широко используются в качестве источников излучений.

ИНГИБИТОРЫ

Ингибиторы — вещества, тормозящие химические процессы. Круг таких веществ весьма обширен, а области применения разнообразны. В частности, они применяются для задержки или полной остановки цепных процессов (например, реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$), реакции окисления органических веществ (жиров, смазочных масел, различных полимеров), реакций полимеризации и горения. Ингибиторы окисления называют также антиоксидантами. Антиоксиданты повышают устойчивость органических веществ к действию кислорода воздуха. Обычно эти реакции самоускоряются. На первой стадии окисления скорость его мала и свойства окисляющегося вещества, например полимера, меняются незначительно. Этот период, называемый периодом индукции, характеризуется постепенным накоплением в массе вещества активных частиц — свободных радикалов. Ингибитор окисления взаимодействует со свободными радикалами, отдавая им атом водорода или присоединяя их в наиболее реакционноспособные места молекулы:

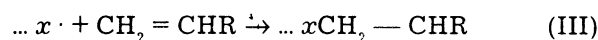


или



где x — алкильный, алкоксильный или перекисный радикал, а In — ингибитор. Пример алкильного радикала — метил $\cdot\text{CH}_3$, алкоксильного — метоксил $\text{CH}_3\text{O} \cdot$, перекисного — метилпероксил $\text{CH}_3\text{OO} \cdot$. При этом ингибитор сам превращается в свободный радикал, но вследствие своей специфической электронной структуры этот радикал не активен и не участвует в цепной реакции. Происходит обрыв реакционной цепи, реакция прекращается.

Так же действуют ингибиторы в реакциях полимеризации. Здесь свободный радикал, присоединяющий молекулу органического соединения с двойной связью (мономера) и, таким образом, ведущий полимеризацию по схеме:



взаимодействует с ингибитором по реакциям I и II. При этом радикал ингибитора практически не может присоединять мономер и, аналогично ингибитору реакции окисления, преимущественно вступает в реакции с другими радикалами, ведущими полимеризацию. Эти радикалы, как видно из схемы III, находятся на конце цепи образующегося полимера и часто называются макрорадикалами.

Превращение активного радикала, ведущего цепь реакции, в неактивный радикал ингибитора — общий механизм замедления цепных радикальных процессов. Для сильных ингибиторов характерны большие значения скорости реакций I и II, а их радикалы практически не участвуют в реакциях продолжения цепи. Чрезвычайно малых количеств такого ингибитора достаточно, чтобы тормозить цепной процесс. Так, добавка $10^{-3}\%$ трихлорида азота NCl_3 полностью останавливает реакцию хлора с водородом.

Ингибиторы окисления очень важны для сохранения жиров, масел, синтетических каучуков, содержащих двойные связи в цепи макромолекулы и окисляющихся даже при комнатной температуре. Поскольку полимеры перерабатывают из расплавов при повышенных температурах, перед переработкой в них также приходится добавлять ингибиторы-антиоксиданты. Ингибиторы полимеризации добавляют в способные к полимеризации мономеры на время их хранения (особенно если эти мономеры способны к полимеризации).

Индий

зации под действием тепла или света). Чтобы снять действие ингибитора, в вещества затем добавляют реактивы противоположного действия — инициаторы полимеризации.

Ингибиторами окисления и полимеризации обычно служат органические вещества из числа фенолов, ароматических аминов, а также другие соединения.

Некоторые органические соединения, например амины, являются ингибиторами коррозии металлов. Защитное действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности коррозии металла в результате адсорбции или образования с ионами металла трудно растворимого соединения. Ингибиторы горения называют антипиренами. Они уменьшают горючесть полимерных материалов. Вещества, блокирующие действие ферментов, называют ингибиторами ферментов.

Индий

Индий (лат. Indium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 49, атомная масса 114,82.



Характерная линия спектра, по которой немецкие химики Ф. Райх и Т. Рихтер открыли в 1863 г. новый элемент, была, по их мнению, цвета индиго — известного синего красителя. Ученые обнаружили индий в препарате хлорида цинка. До 1870 г. индий считался двухвалентным металлом. Но Д. И. Менделеев, исходя из периодической системы, предположил, что индий должен быть трехвалентным, а затем доказал свое предположение.

Индий — элемент редкий и рассеянный, скопления его минералов неизвестны. Содержание индия в земной коре $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ от ее массы.

Металлический индий — красивый блестящий металл серебристо-белого цвета. Он очень мягок (намного мягче свинца), малопрочен и легкоплавок ($t_{пл} = 156,8^\circ \text{C}$, $t_{кип} = 2024^\circ \text{C}$, плотность $7,31 \text{ г/см}^3$).

Индий стоек к действию воздуха и воды. При нагревании индий соединяется с кислородом, образуя оксид желтого цвета In_2O_3 . При обычной температуре реагирует с хлором и бромом.

Мировое производство индия — всего несколько десятков тонн в год. Однако этот металл применяется в различных областях техники. Индий и его сплавы с серебром используют для покрытия зеркал в особо точных приборах и рефлекторах, так как коэффициент отражения таких покрытий не изменяется со временем. При добавке индия в сплавы меди растет их стойкость к действию морской воды. Очень хороши подшипниковые сплавы, содержащие индий. Некоторые соединения индия с элементами V группы — InSb , InAs , InP применяют в полупроводниковой технике.

ИНДИКАТОРЫ ХИМИЧЕСКИЕ

В этом названии неспроста использовано уточняющее определение «химические», ибо по мере развития производственной и научной деятельности человека было создано огромное множество разнообразных индикаторов. Общая задача всех их — контролировать процесс или изменение состояния наблюдаемого объекта в форме, удобной для человеческого восприятия.

В химической лаборатории или на заводе индикаторы позволяют определить, прошла до конца химическая реакция или нет, достаточно добавлено одного реактива к другому или нужно еще добавить... Чаще всего химики пользуются индикаторами, которые перемены цвета сообщают о величине концентрации водородных ионов (*водородный показатель pH*) в растворах. Лакмус и фенолфталеин, сок красной капусты, вишни и черноплодной рябины, а также множество красителей тонко реагируют на изменение водородного показателя. Есть индикаторы и других типов — окислительно-восстановительные, комплексонометрические, адсорбционные (см. *Сорбционные процессы*), хемилюминесцентные.

Индикаторы всех этих групп информируют о том, как далеко зашли изменения в реакционной системе, чаще всего — в титруемом растворе при титриметрическом анали-

зе. Некоторые из них даже начинают светиться под действием происшедших в растворе изменений. Индикаторы действуют безотказно и отличаются большой чувствительностью.

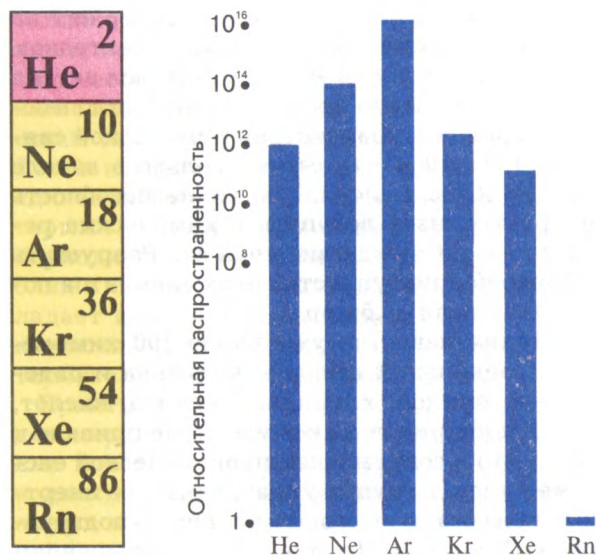
ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

В 1962 г. на страницах химических журналов были напечатаны формулы необычных химических соединений: XePtF_6 , XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 . Это событие стало неожиданным потому, что прежде никому в мире не удалось приготовить ни одного химического соединения инертных газов. Так называется совокупность химических элементов, располагающихся на правом «фланге» периодической системы: гелий, неон, аргон, криптон, ксенон, радон.

Способность инертных газов вступать в химические взаимодействия стала второй неожиданностью в их истории. Первая же состояла в самом факте их открытия, которое произошло в течение очень короткого времени — с 1894 по 1898 г. Состав земной атмосферы уже тогда считался хорошо изученным, и не было даже предположений о том, что она может содержать неизвестные газы элементарной природы.

Английский физик Дж. Рэлей обратил внимание на загадочное обстоятельство: плотности атмосферного азота и азота, полученного из химических соединений, различались. Пусть немного, но всегда на одну и ту же величину. Чтобы объяснить эту аномалию, Рэлей обратился за советом к своему соотечественнику — химику и физику У. Рамзаю. Обсудив ситуацию и повторив эксперименты, ученые пришли к выводу, что в атмосферном азоте содержится примесь неизвестного газа. Им удалось выделить этот газ и определить его спектр. Новый газ получил название «аргон», что в переводе с греческого означает «недеятельный», потому что аргон действительно оказался не способным вступать в химические реакции. Некоторое время его даже считали не химическим элементом, а аллотропным видоизменением (см. *Аллотропия*) азота (подобно тому, как известны кислород O_2 и озон O_3).

В 1895 г. из уранового минерала клевеита был выделен другой «бездеятельный элемент» — гелий (еще раньше его нашли по



Распространенность инертных газов в природе.

спектральным линиям на Солнце и в вулканических газах; см. *Спектральный анализ*), позднее его обнаружили и в земной атмосфере), а спустя 3 года из воздуха были выделены 3 инертных элемента — криптон, неон и ксенон (названия происходят от греческих слов, означающих соответственно «скрытый», «новый», «чуждый»). Решающая роль в этих открытиях принадлежит У. Рамзаю. Выделить перечисленные газы помогла техника сжижения воздуха и разделения его на фракции, различающиеся по температурам сжижения. Наконец, в 1899 г. в Канаде Э. Резерфорд и Р. Оуэнс, изучая явление радиоактивности, доказали существование последнего инертного газа — радона (название от элемента радия, продуктом радиоактивного распада которого является радон).

Некоторое время ученые спорили о том, как разместить инертные газы в периодической системе: ни в одной из ее 8 групп подходящего места не было. В конце концов в 1900 г. пришли к выводу, что целесообразно создать в периодической системе самостоятельную нулевую группу. С тех пор такая группа, включающая элементы с порядковыми номерами 2, 10, 18, 36, 54, 86, стала фигурировать в таблице Менделеева, инертные газы завершали ее периоды (с первого по шестой).

Объяснить химическую бездеятельность инертных газов удалось только после разработки планетарной модели атома. Атомы всех

инертных газов, кроме гелия, содержат на внешней электронной оболочке 8 электронов. Такой электронный «октет» считался весьма устойчивым, и это представление легло в основу ионной и ковалентной химической связи (см. *Химическая связь*). Только в начале 60-х гг. XX в. выяснилось, что неспособность инертных газов вступать в химические реакции — заблуждение ученых. Разрушить «броню неприступности» этих элементов помог неметалл — фтор.

Сегодня известно уже около 200 химических соединений ксенона, криптона и радона — фторидов, хлоридов, оксидов, кислот, солей и нитридов. Такое изобилие привело к тому, что в современной периодической системе нулевая группа упразднена: все инертные газы стали помещать в главную подгруппу VIII группы. Правда, с таким решением согласны не все химики: ведь для аргона получение сколь-либо устойчивых химических соединений проблематично, а для гелия и неона оно вообще едва ли возможно.

Но и само понятие «инертные», конечно, утратило свой прежний смысл. Нередко гелий и его аналоги называют также благородными газами (поскольку они, как ранее благородный металл золото, не «хотели» вступать в химические реакции). Когда-то У. Рамзай предлагал еще одно название: редкие. Он писал, что «ксенона в воздухе меньше, чем золота в морской воде», и был недалек от истины. Инертные газы действительно принадлежат к наименее распространенным на Земле элементам. Наиболее «богата» земная атмосфера аргоном (его гораздо больше, чем всех остальных инертных газов, вместе взятых). Поэтому-то аргон и был открыт первым.

Инертные газы широко используются в науке и технике. Изучение свойств жидкого гелия привело к удивительным открытиям в физике (сверхтекучести, сверхпроводимости); газообразный гелий необходим для проведения многих научных исследований. Инертными газами заполняют светильники, трубки реклам, лампы различного назначения. Инертные газы используются в производстве сильно окисляющихся веществ. Химические соединения инертных газов также интересны не только для теоретиков; они сильнейшие окислители и поэтому позволили осуществить некоторые казавшиеся ранее необычными химические реакции, например получение соединений пятивалентного золота.

ИНСЕКТИЦИДЫ

Ежегодные мировые потери зерна от насекомых-вредителей составляют миллионы тонн. Для борьбы с ними нужны инсектициды (по-латыни «инсектум» — «насекомое», «цаедо» — «убиваю»).

Порошок от засушенных цветов персидской ромашки — пиретрум — применяли как инсектицид еще в Древнем Египте. Этот препарат хотя и эффективен, но действует недолго. Производные же мышьяка отравляют все вокруг: и вредную саранчу, и полезных пчел, и животных.

Для успешного и безопасного использования нужны инсектициды, достаточно сильные и в то же время селективные, т. е. действующие избирательно лишь на определенные виды живых организмов. Синтезировать такие вещества химики научились после того, как был установлен состав и строение пиретринов — эфиров хризантемовой кислоты. Другие ее эфиры тоже оказались эффективными и селективными инсектицидами. Первоначально их получали переработкой природных эфиров, в наше время найдены способы химического синтеза. Некоторые фосфорорганические эфиры, сходные по струк-



Инсектициды — средства борьбы с насекомыми-вредителями. На рисунке инсектициды изображены красными точками.

туре с эфирами хризантемовой кислоты, также обладают инсектицидным действием.

Сейчас во всем мире промышленность производит около 250 инсектицидов. В основном это аналоги пиретринов, хлор- и фосфорорганические соединения и производные карбаминовой кислоты. Есть среди них и сильно ядовитые неорганические вещества, применяемые лишь в самых крайних случаях и под строгим контролем.

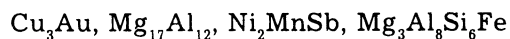
Используются инсектициды в виде порошков, жидкостей, эмульсий, *суспензий*, *аэрозолей*. В зависимости от характера воздействия на вредных насекомых инсектициды разделяют на 4 группы: кишечные попадают в организм через рот и кишечник насекомого; контактные — через его внешние покровы; дыхательные (фумиганты) — через дыхательные пути.

Но самые эффективные — внутрирастительные, или системные, инсектициды. Они поглощаются корнями и листьями растений вместе с питательными веществами, и само растение становится ядовитым для насекомых. Таковы, например, метилмеркаптофос и фосфамид.

На 4 группы разделены инсектициды и по степени их токсичности для человека и теплокровных животных. Из всех веществ наименее токсичен карбофос. Но в больших дозах (свыше 1500 мг/кг) и он ядовит. Поэтому при работе с любыми инсектицидами, а также при их хранении и транспортировке необходимо очень строго соблюдать правила техники безопасности.

ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Интерметаллические соединения (металлиды, интерметаллиды) — химические соединения *металлов* друг с другом. Например:



и т. д. К интерметаллидам близки по свойствам также некоторые *гидриды*, *нитриды*, *карбиды* и *силициды* (т. е. соединения *водорода*, *азота*, *углерода* и *кремния* с металлами), если в них преобладает металлическая связь (см. *Химическая связь*).

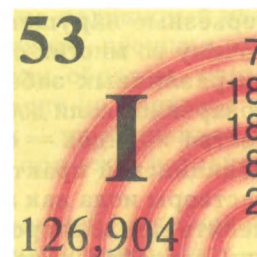
Разнообразные вариации состава интерме-

таллических соединений бертоллидов объясняются особенностями металлической связи, количеством валентных электронов на внешних орбиталях. По своим физическим свойствам такие соединения близки к металлам. Есть и исключения: интерметаллические соединения *магния* со *свинцом*, *оловом* и некоторыми другими элементами IV и V групп периодической системы (Mg_2Si , Mg_2Sn и др.) ближе к *солям*, чем к металлам. В них преобладает ионная и ковалентная связь. Но таких исключений — дальтонилов — среди интерметаллических соединений немного.

Практическое применение интерметаллидов широко и разнообразно: это высокопрочные конструкционные материалы, полупроводники, материалы для изготовления постоянных магнитов. Металлиды являются важной составляющей жаропрочных сплавов, типографских сплавов и др.

Иод

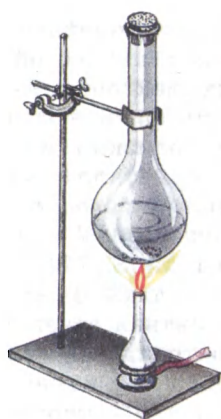
Иод (лат. Iodum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 53, атомная масса 126,904.



Иод относится к семейству *галогенов*. Он был открыт в 1811 г. Первооткрывателем его стал дотоле неизвестный в научных кругах французский химик-технолог Б. Куртуа. Куртуа получил «новое вещество... в виде черного порошка, превращающегося при нагревании в пары великолепного фиолетового цвета». Название новому элементу дал в 1813 г. известный физик и химик Ж. Л. Гей-Люссак. «Иозьдэс» в переводе с древнегреческого означает «фиолетовый» — по цвету паров нового вещества.

Иод — элемент достаточно редкий (его запасы $4 \cdot 10^{-5}\%$ от массы земной коры) и рассеянный. Промышленных месторождений иодсодержащих минералов на Земле нет. Получают иод из золы морских водорослей, способных накапливать соединения этого элемента. Самая известная из них — морская капуста ламинария. Получают его и из при-

ИОНИЗАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ



Опыт по возгонке иода

родных иодсодержащих растворов — попутных нефтяных вод, соленой воды некоторых озер. Больше всего иода сосредоточено в водах Мирового океана, но концентрация его там невысока. При испарении морской воды часть иода переходит в воздух и разносится в атмосфере.

Хронический недостаток иода вызывает серьезные нарушения обмена веществ. Вот почему во многих странах для профилактики различных заболеваний к продаваемой поваренной соли добавляют небольшое количество иодидов — солей иодоводорода. А в медицинской практике водные и спиртовые растворы иода как антисептики начали применять еще во второй половине XIX в. В наши дни настойка иода (его 5%-ный спиртовой раствор) — обязательная принадлежность любой домашней аптечки. Но, пользуясь иодом, необходимо помнить, что в больших до-

зах он вызывает ожоги и отравления.

В обычных условиях иод находится в твердом состоянии. Элементарный иод — кристаллы черно-серого цвета с металлическим блеском. Его плотность $4,94 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 113,5^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} = 184,3^\circ \text{C}$.

Молекула иода двухатомна I_2 .

Иод лучше, чем его более легкие соседи по группе, проводит электрический ток. Проводят электричество и водные растворы иода.

В парообразное состояние иод перевести значительно легче, чем в жидкое. Если при нормальном давлении его медленно нагревать, то кристаллы иода возгонятся, превратятся в пар, минуя жидкое состояние.

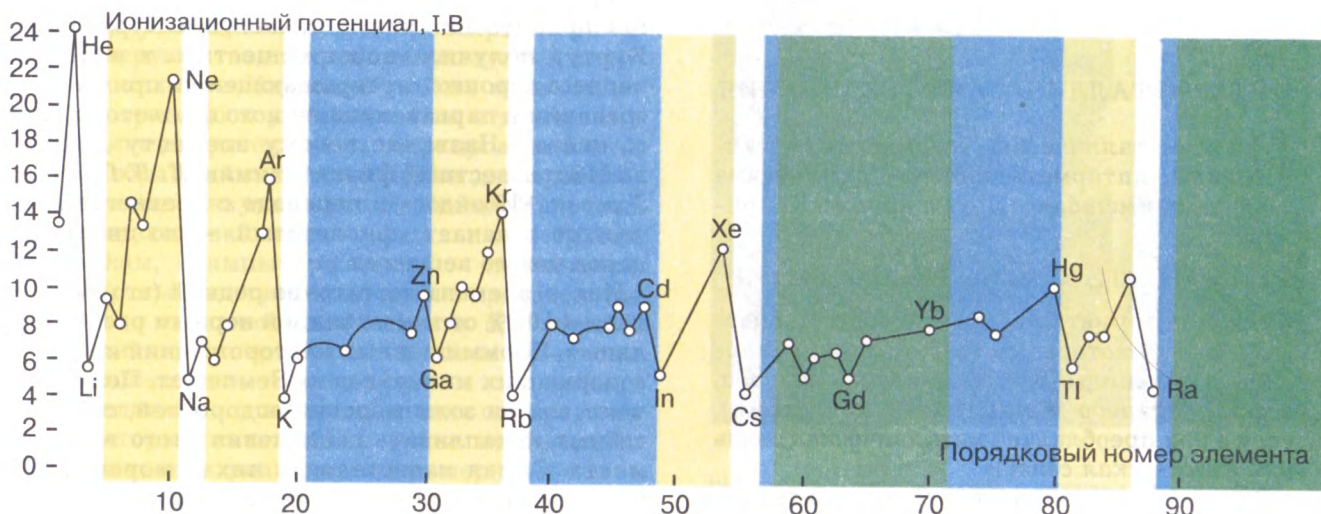
Как окислитель иод слабее, чем фтор, хлор, кислород, бром. Тем не менее он вступает в реакции со множеством простых и сложных веществ, проявляя в соединениях степени окисления -1 (например, в KI); $+1$ (HIO); $+3$ (ICl_3); $+5$ (HIO_3); $+7$ (H_5IO_6).

Соединения иода применяются достаточно широко: в производстве фотоматериалов и специального стекла, в химической промышленности и особенно в медицине и фармацевтической промышленности.

ИОНИЗАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Физическая величина, наименьшая энергия (в вольтах), необходимая для удаления электрона из электронной оболочки ато-

График зависимости ионизационных потенциалов атомов различных химических элементов от зарядов ядер



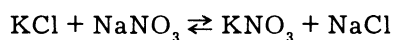
ма. Обозначают ее латинской буквой I . Если из нейтрального атома удаляют один электрон, то говорят о первом ионизационном потенциале I_1 . Произведение заряда электрона e на I дает величину энергии ионизации: $E = eI$, измеряемой в электрон-вольтах (эВ).

На рисунке изображена кривая зависимости ионизационных потенциалов I атомов различных химических элементов от Z — зарядов ядер. Эта кривая имеет ярко выраженный периодический характер, будучи подтверждением *периодического закона*. Наибольшие значения отвечают атомам *инертных газов*, наименьшие — атомам *щелочных металлов*, у которых внешний валентный электрон сравнительно слабо удерживается ядром. В атомах *инертных газов*, напротив, внешняя электронная оболочка испытывает сильное ядерное притяжение. Наибольшее из всех элементов значение I (24,586) у *гелия*, наименьшее (3,83) — у *цезия*.

Ионизационный потенциал — важная количественная характеристика атома элемента, определяющая многие его химические свойства. Так, щелочные металлы, имеющие минимальные значения I , проявляют наиболее высокую химическую активность. Понятие *ионизационный потенциал* было введено в 1915 г. английскими учеными Дж. Макленанном и Дж. Гендерсоном.

ИОННЫЙ ОБМЕН

Ионный обмен — это обмен *ионов* в растворах *электролитов* (гомогенный ионный обмен) или между ионами в *растворе* и ионами, находящимися на поверхности твердой фазы (гетерогенный ионный обмен, см. *Фазы*). Примером первого может служить смешение разбавленных растворов хлорида калия и нитрата натрия:



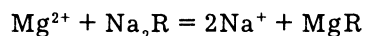
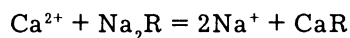
Изображена *обратимая реакция* двойного обмена, которая может быть осуществлена при выпаривании этого раствора (см. *Равновесие химическое*).

Наибольшее значение имеет гетерогенный ионный обмен. Часто только к нему и относят термин «ионный обмен».

Имеются твердые вещества, которые со-

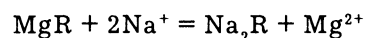
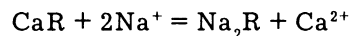
держат в своем составе подвижные ионы, способные обмениваться на ионы внешней среды. Они получили название *и о н и т о в*. Особенно распространены ионообменные смолы, получаемые на основе синтетических *полимеров*. Иониты (ионообменные смолы) делятся на две группы. Одни из них обменивают свои катионы на катионы среды и называются катионитами, другие обменивают анионы и называются анионитами. Иониты не растворяются в растворах *солей*, *кислот* и *щелочей*.

Примером гетерогенного ионного обмена может служить устранение жесткости воды. Если пропускать воду через слой катионита, то ионы натрия в нем будут обмениваться на ионы кальция и магния, содержащиеся в воде и придающие ей жесткость. Схематически эти процессы можно выразить уравнениями:



Здесь Na_2R — условное выражение состава катионита: Na^+ — весьма подвижный катион, R^{2-} — частица катионита, несущая отрицательный заряд. Таким образом, ионы кальция и магния переходят из раствора в катионит, а ионы натрия — из катионита в раствор, жесткость воды при этом устраняется.

После использования большей части ионов натрия катиониты обычно регенерируют — восстанавливаются в своем первоначальном составе. Для этого их выдерживают в растворе хлорида натрия, при участии которого происходит обратный процесс: ионы натрия замещают в катионите ионы кальция и магния, которые переходят в раствор:



Гетерогенный ионный обмен широко используется в гидрометаллургии для разделения и очистки редких элементов, при переработке радиоактивных отходов, в химической и фармацевтической промышленности.

ИОНЫ

В конце XVIII в. английский ученый Г. Кавендиш обнаружил, что при растворении соли в воде электропроводность раствора

повышается. Но лишь в 1884 — 1887 гг. шведский химик С. Аррениус сформулировал положения теории *электролитической диссоциации*, в которой объяснил это явление диссоциацией (распадением) молекул поваренной соли на ионы.

Атомы электронейтральны. Но если атом лишается одного или нескольких *электронов*, то он приобретает положительный заряд, и, наоборот, если атом присоединяет «лишние» электроны, он становится отрицательно заряженным.

Ионы — это заряженные частицы — атомы или группы химически связанных атомов — с недостатком (катионы) или избытком (анионы) электронов.

Ионы образуются в результате различных химических реакций, а также при растворении в полярных жидкостях, например воде, веществ с полярными связями (см. *Химическая связь*). Газы можно ионизировать, пропуская через них электроны с высокой энергией. Ионизированный газ называют плазмой.

Еще в 1913 г. методом дифракции (преломления) рентгеновских лучей при изучении кристаллической структуры поваренной соли было установлено, что в ее кристаллах нет отдельных молекул, а каждый ион Na^+ окружен 6 ионами Cl^- . Подобным же образом каждый ион хлора окружен 6 ионами натрия.

Но если поваренная соль состоит из ионов, то почему она не проводит электрический ток в сухом виде? Оказывается, потому, что в твердом теле ионы не имеют свободы передвижения. Стоит разрушить кристаллическую решетку при растворении или плавлении соли, и ионы начнут двигаться к соответствующим электродам, в растворе появится электрический ток.

Свойства ионов значительно отличаются от свойств исходных атомов. Существуют сложные ионы, например гидроксильная группа OH^- или ион остатка серной кислоты SO_4^{2-} . Некоторые ионы весьма устойчивы и могут существовать в жидкой, газовой и твердой фазах. Другие, как, например, ион аммония NH_4^+ или та же гидроксогруппа OH^- , могут существовать только в растворах и в свободном состоянии не существуют.

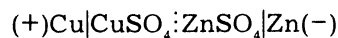
В зависимости от числа недостающих или избыточных электронов ионы разделяются на однозарядные, двухзарядные и т. д.

Атомы элементов I группы (главной подгруппы) периодической системы легко отда-

ют по одному электрону, превращаясь в одновалентные положительно заряженные ионы. Элементы II группы отдают по два электрона, элементы III группы — по три. При электролизе положительно заряженные ионы движутся к катоду, поэтому их называют катионами. По той же причине отрицательно заряженные ионы, движущиеся к аноду, называются анионами.

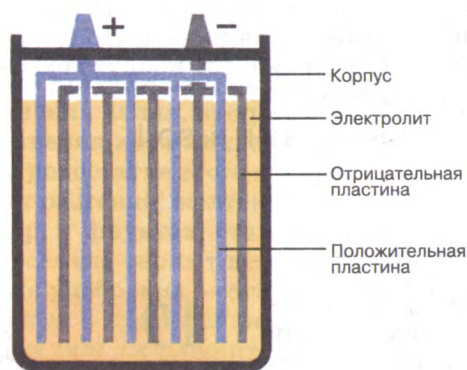
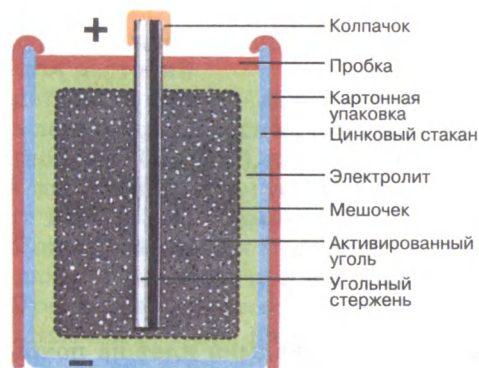
ИСТОЧНИКИ ТОКА ХИМИЧЕСКИЕ

Это устройства, вырабатывающие электрический ток за счет энергии *окислительно-восстановительных реакций* химических реагентов. Простейший пример химического источника тока — элемент Даниэля — Якоби, разработанный в 1836 — 1840 гг. Он состоит из медного и цинкового электродов, погруженных в растворы соответственно сульфата меди и сульфата цинка, которые отделены друг от друга пористой перегородкой. Обозначается эта система следующим образом:



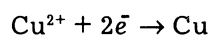
Как известно, в *металлах* имеются свободные носители электрического заряда — *электроны*. В растворе электролита эту функцию выполняют *ионы*. При погружении металлических электродов в электролит между ними возникает разность электродных потенциалов. Каждый металл имеет свое значение электродного потенциала. В качестве эталона принят так называемый водородный электрод (платина в растворе кислоты, насыщенной водородом), электродный потенциал которого при давлении водорода 1 ат считается равным нулю при всех температурах. Потенциал металла, погруженного в раствор соли, по отношению к этому электроду называется электродным потенциалом металла. В соответствии с величинами электродных потенциалов металлы располагают в *ряд напряжений*.

Поскольку химическая природа электродов (в данном случае Cu и Zn) не одинакова, их электродные потенциалы различны, и между ними возникает электродвижущая сила — ЭДС. Если теперь соединить электроды внешней электрической цепью, в ней пойдет

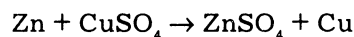


Самые распространенные химические источники тока — гальванический элемент одноразового пользования (слева) и аккумулятор (справа), который можно подзаряжать от электросети и использовать многократно.

ток. При этом следует учесть, что электродный потенциал цинка менее положителен, чем меди. Поэтому цинковый электрод (анод), постепенно окисляясь, растворяется в электролите, а электроны, которые он отдает, восстанавливают на медном катоде ионы меди:



Суммарная реакция вытеснения меди цинком из раствора выглядит так:



Химические источники тока делят на две большие группы — гальванические элементы и аккумуляторы. Гальванический элемент можно использовать лишь один раз: прошла

реакция — и он становится негодным. Аккумулятор же можно зарядить снова; для этого через него пропускают ток в направлении, обратном рабочему.

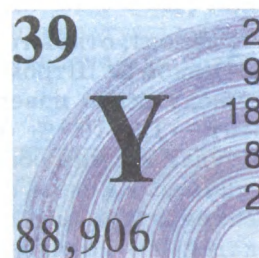
Срок работы гальванического элемента можно значительно продлить, постоянно пополняя запас активных реагентов. Такие гальванические элементы называются электрохимическими генераторами.

Разрабатываются разновидности электрохимических генераторов (высоко-, средне- и низкотемпературных, на газообразных, твердых и жидких реагентах и т. д.).

В последнее время интенсивно используются топливные элементы, в которых химическая энергия реакции окисления топлива кислородом непосредственно преобразуется в электрическую.

ИТТРИЙ

Иттрий (лат. Yttrium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 39, атомная масса 88,906.



В 1794 г. финский химик Ю. Гадолин выделил из очень редкого минерала иттербита оксид неизвестного металла, новую «землю» (так называли в то время оксиды некоторых элементов, например кальция, магния, бария). Эта «земля» получила название иттриевой, а сам металл — иттрия. Впоследствии оказалось, что открытая Гадוליном иттриевая «земля» в действительности была сложной смесью оксидов *редкоземельных элементов*. Металлический иттрий (правда, содержащий много примесей) впервые получил в 1828 г. немецкий ученый Ф. Вёлер. Плотность иттрия 4,48 г/см³, $t_{пл} = 1528^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 3320^\circ\text{C}$.

Содержание иттрия $2 \cdot 10^{-3}\%$ от массы земной коры.

Свойства иттрия настолько похожи на свойства редкоземельных элементов, что с химической точки зрения он обычно рассматривается как представитель семейства этих элементов. Иттрий используется как легирующая добавка ко многим *сплавам*.

К

КАДМИЙ

Кадмий (лат. Cadmi-um) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 48, атомная масса 112,41.



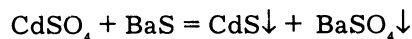
Элемент, открытый в 1817 г. немецким химиком Ф. Штроейером, не принадлежит к числу особо известных. Это редкий элемент — $1,3 \cdot 10^{-3} \%$ от массы земной коры. В рудах кадмий обычно встречается вместе с цинком. На связь с цинком указывает и название этого элемента: греческим словом «кадмейя» издавна назывались цинковые руды и оксид цинка, в котором был открыт кадмий.

По химическим и физическим свойствам кадмий больше всего похож на цинк. Кадмий — серебристо-белый мягкий металл (плотность $8,65 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}} = 321,1^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 767^\circ\text{C}$). Его легко ковать и прокатывать. На воздухе металл тускнеет, покрываясь оксидной пленкой CdO, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Кадмий взаимодействует с галогенами. Он медленно растворяется в кислотах, но к действию щелочей, в отличие от цинка, устойчив. Главное отличие кадмия от цинка — достаточно ярко выраженные основные свойства гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Гидроксид же цинка амфотерен (см. *Амфотерность, Гидроксиды*).

Практическое применение кадмия и его соединений довольно разнообразно. Поскольку изотоп кадмия ^{113}Cd хорошо поглощает тепловые нейтроны (см. *Ядерные реакторы*), его используют в реакторостроении как материал для регулирующих стержней. Входит он и в состав легкоплавких сплавов, используемых в качестве припоев.

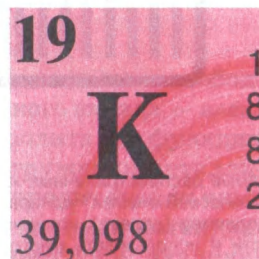
Довольно много кадмия идет на покрытие жестяных и стальных изделий. И здесь кадмий работает так же, как его аналог — цинк.

Некоторые соединения кадмия ярко окрашены. Поэтому из сульфида кадмия CdS получают желтые краски различных оттенков. В лакокрасочной промышленности используют так называемый кадмопон; его получают в результате реакции, оба продукта которой выпадают в осадок:



КАЛИЙ

Калий (лат. Kalium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 19, атомная масса 39,098, относится к щелочным металлам.



Калий был открыт в виде металла английским химиком Г. Дэви в 1807 г. при электролизе расплавленного едкого кали KOH.

Калия в земной коре содержится 2,41% по массе. Калийсодержащих минералов известно несколько сотен, среди них — сильвин KCl, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Самый распространенный минерал — ортоклаз — калий-алюминиевая соль кремневой кислоты. Формула этого минерала, который составляет 18% от массы земной коры, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Хотя ортоклаз слабо взаимодействует с водой, но именно из него попадает в почву большая часть калия. При химическом выветривании — разрушении ортоклаза под действием природных вод и углекислого газа — образуется поташ. Поташ хорошо растворяется в воде,

в результате чего калий становится доступным для растений.

Калий очень мягок — легко режется ножом, очень легкий — держится на поверхности воды (плотность $0,863 \text{ г/см}^3$), хорошо проводит тепло и ток, плавится при температуре $63,51^\circ\text{C}$, кипит при 763°C . Химически очень активен. Водой окисляется мгновенно, загорается и даже взрывается при взаимодействии с ней. При этом образуется одна из самых сильных щелочей — КОН. Калий соединяется со всеми неметаллами, кроме инертных газов. В соединениях степень окисления калия +1.

Большинство калийных солей легко растворяются в воде. Именно поэтому, из-за вымывания их из почвы (а также потому, что часть калия уходит из почвы вместе с урожаем), приходится вносить на поля калийные удобрения в больших количествах. Несмотря на то что в природе много и ортоклаза, и других соединений калия, процессы их химического разрушения идут медленно.

При недостатке этого элемента замедляется рост растений, желтеют листья, плоды (например, у фруктов) становятся менее сладкими, семена теряют всхожесть. Обычно калийные удобрения — это природные или измененные в процессе химической обработки соли калия: сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, хлорид калия KCl , сульфат калия K_2SO_4 . Сульфат калия — самое дорогое из трех важнейших калийных удобрений. Но его необходимо получать и использовать, поскольку некоторым растениям и почвам явно вреден избыток ионов Cl^- . Удобрения, содержащие KCl , обычно вносят в почву осенью, чтобы осенние дожди и весенние талые воды успели вынести часть ионов хлора, а ионы калия, удерживаемые почвой, сохранились в ней.

Калий используется обычно именно в форме солей. Калийная селитра KNO_3 — двойное удобрение и хороший окислитель, компонент дымного пороха; фторид калия — KF — важный металлургический флюс; «марганцовка» KMnO_4 — окислитель и антисептик; хлорат калия KClO_3 (знаменитая бертолетова соль) нужен в пиротехнике и в производстве спичек; поташ K_2CO_3 необходим при варке стекла.

Металлический калий употребляется крайне ограниченно — как восстановитель при получении металлического титана и как теплоноситель в атомных реакторах. Но предпочтением отдают не чистому калию, а сплаву калия с натрием или даже чистому натрию.

КАЛОРИМЕТРИЯ

Калориметрия (буквально означает «измерение тепла») — основной экспериментальный метод *термохимии*. Предназначен для точного измерения количества тепловой энергии, выделяемой или поглощаемой в химических, физических или биологических процессах. Эти результаты позволяют заранее, до постановки химических опытов, рассчитывать состав равновесных смесей, которые образуются, когда вещества вступают в обратимые реакции (см. *Равновесие химическое*). Измерения делают с помощью специальных приборов — калориметров. Простейший калориметр представляет собой сосуд, где теплота изучаемого процесса передается жидкости, температура которой точно измеряется. Зная теплоемкость жидкости и ее массу, химик после точного измерения роста (или снижения) ее температуры вычисляет, сколько теплоты выделено или поглощено.

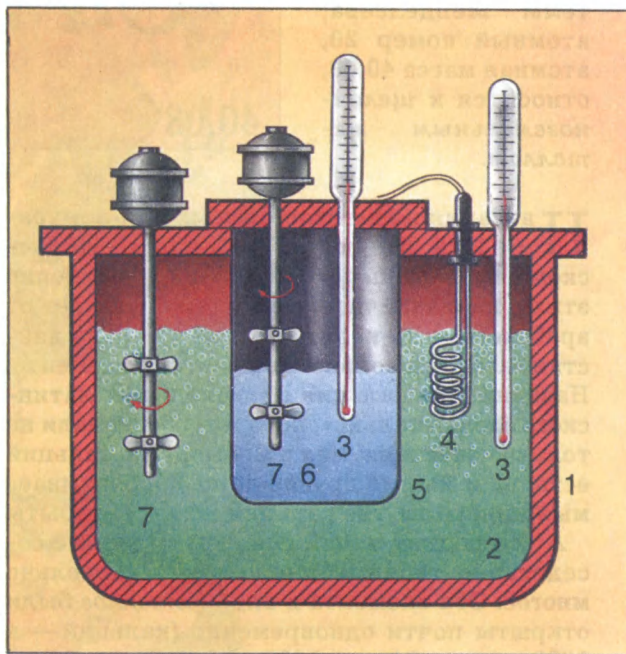


Схема простейшего калориметра: 1 — внешний сосуд, стенки которого обеспечивают теплоизоляцию рабочей жидкости (2), чтобы исключить неконтролируемый обмен теплом с окружающей средой, 3 — термометры, 4 — нагреватель, регулирующий температуру рабочей жидкости, для работы при пониженной температуре заменяется охлаждающим устройством, 5 — внутренний сосуд с металлическими стенками, обеспечивающими передачу тепла от реагирующей смеси веществ (6) к рабочей жидкости, 7 — мешалка.

КАЛЬЦИЙ

Разработаны калориметры многих конструкций, способные работать как при температурах, близких к абсолютному нулю, так и при жаре в тысячи градусов.

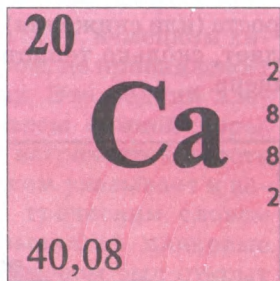
Существуют миниатюрные калориметры, предназначенные для микроизмерений, и есть многотонные гиганты.

Например, уникальный ионизационный калориметр, предназначенный для измерения энергии космических лучей, установлен на горе Арагац в Армении. Весит он 70 т.

Изобрел калориметр в 1759 — 1763 гг. шотландский химик и физик Дж. Блэк. Он же первым установил различие между понятиями «температура» и «количество теплоты».

КАЛЬЦИЙ

Кальций (лат. Calcium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 20, атомная масса 40,08, относится к щелочноземельным металлам.



Названия элементов с атомными номерами 19 и 20 — калий и кальций — в русском языке очень похожи. Но происхождение этих слов различно. Название калия идет от арабского «аль-кали» — «зола». В золе действительно довольно много этого элемента. Название же кальция происходит от латинского слова «калькс», которым обозначали не только известняк, мел и мрамор, где кальций есть, но и многие другие легко обрабатываемые минералы, где кальция может и не быть.

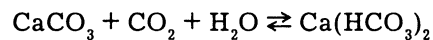
А что роднит калий с кальцием, кроме соседства в таблице Менделеева? Довольно многое. Оба элемента в виде металлов были открыты почти одновременно (кальций — в 1808 г., а калий — в 1807 г.), одним и тем же методом электролиза, одним и тем же ученым — Г. Дэви.

Как и калий, кальций принадлежит к числу весьма распространенных и очень активных химических элементов (3,38% от массы земной коры). Щелочноземельный металл кальций окисляется кислородом воздуха,

взаимодействует с влагой и углекислым газом, но далеко не так активно, как щелочной металл калий. В виде больших кусков кальций можно хранить на воздухе, не опасаясь его быстрого окисления.

Металлический кальций (плотность 1,54 г/см³, $t_{пл} = 842^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 1495^\circ\text{C}$) применяется ограниченно, в основном в цветной металлургии — как восстановитель и для связывания вредных примесей — серы, фосфора, избыточного углерода. Как и калий, в виде солей кальций используется в огромных количествах. Трудно найти строительный материал, в котором не было бы кальция. Негашеная известь — оксид кальция CaO и гашеная известь Ca(OH)₂ нужны для приготовления вяжущих растворов. Кальций есть в составе стекла, портландцемента и бетона (см. *Вяжущие материалы*). Классический отделочный камень — мрамор — с точки зрения химика представляет собой карбонат кальция CaCO₃, как, впрочем, и известняк. А хлорид кальция CaCl₂ всегда присутствует в арболитовых плитах — строительном материале, состоящем в основном из портландцемента и органического наполнителя, например древесных опилок. Применяется в строительстве и сульфат кальция CaSO₄ — в виде кристаллогидратов — гипса и алебаstra.

Кальций — один из самых важных элементов неживой природы. Он входит в состав сотен минералов и горных пород. Кальциевая соль ортофосфорной кислоты Ca₃(PO₄)₂ — основной компонент фосфоритов и апатитов. Мел, которым пишут в школе, еще одна разновидность карбоната кальция, равно как и широко применяемый в оптике исландский шпат. Перераспределение кальция по поверхности Земли — круговорот кальция в природе можно выразить обратимой реакцией:



Значительна роль кальция в живой природе. В организме взрослого человека больше 1 кг кальция, в виде соединений Ca₃(PO₄)₂ — 80% и CaCO₃ — 13%. Это основные минеральные вещества костей скелета. Ионы кальция присутствуют во всех тканях и жидкостях организма. Кальций необходим для нормальной работы клеточных мембран и мышц, участвует в процессах свертывания крови. Содержание кальция в крови регулируется гормонами. Медицина широко исполь-



Кальций можно назвать важнейшим строительным материалом природы. Из соединений кальция образованы пещеры с колоннами сталактитов и сталагмитов. Карбонат кальция входит в состав кораллов, раковин моллюсков, панцирей морских ежей и скелетов микроорганизмов, которые, отмирая, опускаются на дно и скапливаются там, постепенно превращаясь в залежи известняков и мрамора. Мрамор, известняк и гипс люди используют для декоративных работ, украшения парадных помещений и т. д. Из фосфата кальция построены скелеты высших животных, в том числе млекопитающих и человека.

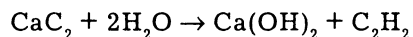
зует соединения кальция как лекарства при рахите, воспалительных и аллергических заболеваниях.

КАРБИДЫ

Карбиды — соединения *металлов* и некоторых *неметаллов* (бора и кремния) с *углеродом*. Все они — твердые вещества, как правило, нерастворимые в воде и других растворителях. Многим из них свойственны большая твердость и термостойкость. Прочие свойства колеблются в широких пределах и зависят от особенностей строения и состава карбидов.

По типу химической связи карбиды подразделяют на ионные, ковалентные и металлоподобные.

Ионные карбиды образуют с углеродом элементы первых трех групп периодической системы и некоторые переходные металлы IV, V и VI групп. Среди них — самый известный — карбид кальция CaC_2 , впервые полученный еще в 1862 г. немецким химиком Ф. Вёлером при нагревании сплава *цинка* и *кальция* с углем. Цвет технического карбида кальция может меняться от светло-коричневого до бурого, а снаружи карбид обычно покрыт белым налетом оксида кальция CaO . Химически чистый, он бесцветен. Карбид кальция широко применяют в технике для получения ацетилена:



Не случайно карбид кальция и некоторые другие подобные ему соединения рассматривают как ацетилениды — продукты замещения *водорода* в молекуле ацетилена на атомы металлов.

Разновидность ионных карбидов — многочисленные солеобразные карбиды, которые можно считать производными метана CH_4 , например карбиды бериллия Be_2C и алюминия Al_4C_3 .

Иначе построены карбиды с ковалентной связью (ковалентные), типичным представителем которых можно считать карборунд — карбид кремния SiC . Его кристаллическая структура подобна структуре алмаза. Эти карбиды отличаются исключительно высокой твердостью, термостойкостью и химической стойкостью. Не случайно карборунд — один из первых искусственных минералов, производство которого налажено в промышленных масштабах. Его используют как огнеупорный и абразивный (для обработки поверхности изделий) материал. Подобными же свойствами обладает и карбид бора B_4C .

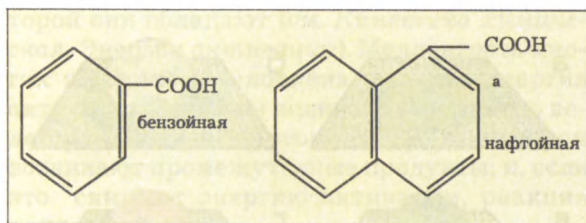
Металлоподобные карбиды обычно построены как фазы внедрения атомов углерода в поры кристаллических решеток переходных металлов. Такое строение обуславливает, с одной стороны, их твердость и износостойкость, а с другой — отсутствие пластичности при обычных температурах, хрупкость и относительно невысокие прочие механические свойства. Карбиды этой группы хорошо проводят электричество, отсюда и их название — металлоподобные. Многие из них — сверхпроводники. Важными для техники свойствами обладают сплавы *титана*, *циркония*, *гафния*, *ниобия*, *тантала* с углеродом. Так, сплав из 25% HfC и 75% TaC имеет наиболее высокую температуру плавления (около 4000°C) из всех тугоплавких металлов и веществ. У металлоподобных карбидов большая химическая устойчивость к кислотам.

Высокая химическая стойкость карбидов используется, в частности, в химическом машиностроении и химической промышленности для изготовления трубопроводов, облицовки реакторов и т. д.

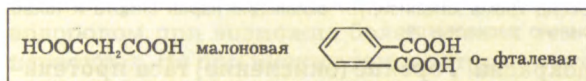
КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновые кислоты — класс органических соединений, молекулы которых содержат карбоксильные группы — COOH . Их различают по строению углеводородного остатка, по числу карбоксиллов, наличию дополнительных функциональных групп (гидроксильных OH , аминных NH_2 и др.). Обладают слабыми кислотными свойствами.

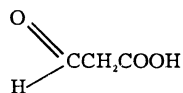
Предельные (насыщенные) карбоновые кислоты — соединения, в молекулах которых карбоксильные группы связаны с радикалами предельных или циклических углеводородов (см. *Углеводороды*, *Насыщенные углеводороды*), например CH_3COOH — уксусная кислота. В непредельных (ненасыщенных) кислотах карбоксильные группы связаны с остатками, содержащими одну или более двойных или тройных связей (см. *Ненасыщенные углеводороды*): $\text{CH}_2=\text{COOH}$ — акриловая, $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ — пропаргиловая кислота; а в ароматических кислотах — с радикалами *ароматических соединений*, например:



Молекулы ди- (двуосновных) и поликарбоновых кислот содержат две и более карбоксильные группы:



Когда в углеводородных остатках карбоновых кислот присутствуют другие функциональные группы, их наименование входит в названия кислот. Так, содержащие гидроксильную группу кислоты называются оксикислотами ($\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHON} - \text{COOH}$ — глицериновая), аминогруппу — аминокислотами ($\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$), альдегидную группу (см. *Альдегиды*) — альдегидокислотами

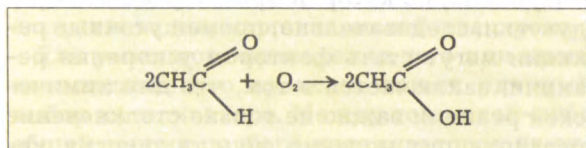


и т. д.

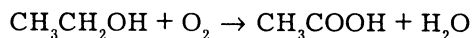
Разнообразие функциональных групп и их различное расположение (см. *Изомерия*) в углеводородных остатках являются причиной разнообразия как физических, так и химических свойств кислот.

Несмотря на то что карбоновые кислоты относятся к слабым кислотам, различие в их кислотности может быть очень велико. Так, трихлоруксусная кислота $\text{Cl}_3\text{C} - \text{COOH}$ в 700 раз сильнее уксусной $\text{CH}_3 - \text{COOH}$. Ароматические кислоты, как правило, сильнее алифатических (см. *Алифатические соединения*), а дикислоты с близко расположенными карбоксильными группами (HOOC — COOH — щавелевая, HOOCCH₂COOH — малоновая) намного сильнее монокислот.

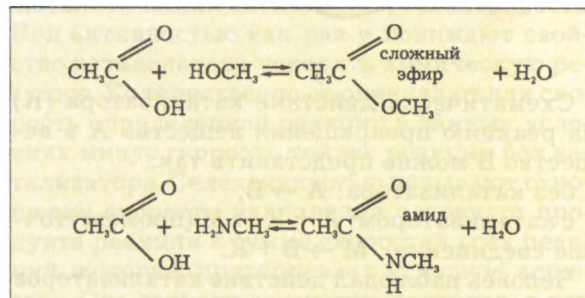
Карбоновые кислоты образуются при окислении *альдегидов*:



Эта реакция протекает очень легко, и при окислении *спиртов* часто сразу получают кислоты, а не альдегиды:



Гидроксильные группы в карбоксиле могут замещаться на другие остатки с образованием производных карбоновых кислот:



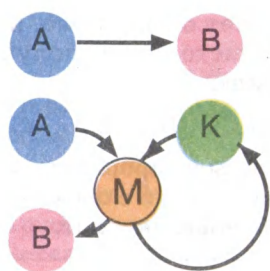
Если для реакции вместо монокислоты (одноосновной) взять дикислоту (двуосновную), а вместо спирта и амина — двухатомный спирт и диамин, то могут быть получены *полимеры*, в том числе полиэфиры, на основе которых изготавливают синтетические волокна (см. *Волокна химические*, *Спирты*, *Полимеризация*).

Производные многих карбоновых кислот, особенно алифатических, содержатся в таких природных соединениях, как *жиры* и *белки*. Следовательно, карбоновые кислоты и их производные играют важную роль в физиологии животных и растений. Эти вещества широко используются также для получения лекарственных препаратов (салициловая кислота и ее производные), *витаминов* (аскорбиновая кислота — витамин С), *моющих средств* и т. д.

КАТАЛИЗ

Катализ — явление, заключающееся в ускорении химических реакций под влиянием веществ, которые не изменяются в результате реакции. Эти вещества-ускорители называют *катализаторами*. Катализаторы активно участвуют в химическом процессе, образуя промежуточные соединения с исходными веществами, но в конечном счете вновь приобретают тот же состав, что был до реакции.

КАТАЛИЗ



Общая схема катализа

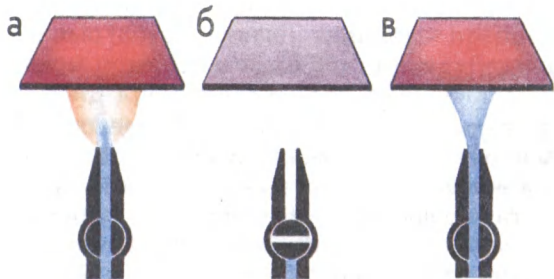
Схематически действие катализатора (К) на реакцию превращения вещества А в вещество В можно представить так:

без катализатора: $A \rightarrow B$;

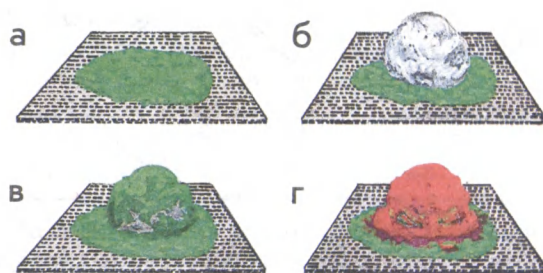
с катализатором: $A + K \rightarrow M$ (промежуточное соединение); $M \rightarrow B + K$.

Человек наблюдал действие катализаторов брожения при образовании вина и уксуса из виноградного сока или действие дрожжей в хлебопекарном производстве еще в древние времена. Трудности изучения катализа, происходящего в природе, объясняются тем, что природные катализаторы — *ферменты* имеют очень сложный состав (см. *Белки*) и их нелегко выделить в чистом виде. Успехи химии в XIX в. позволили изучить каталитические реакции, в которых катализаторами служили *металлы* (платина, железо, серебро, медь и др.), их *оксиды*, *сульфиды* и другие соли.

Каталитические свойства *платины* в реакциях окисления можно продемонстрировать в простом опыте (под тягой). Зажигают газовую горелку и накаляют докрасна в пламени небольшую платиновую пластинку, удерживая ее пинцетом. Закрывают кран горелки, дают пламени погаснуть, а затем вновь открывают кран так, чтобы струя газа попала на пластинку. Пластинка снова раскаляется



Платиновая пластинка, предварительно нагретая (а), катализирует окисление метана в светильном газе (б) и раскаляется докрасна (в)

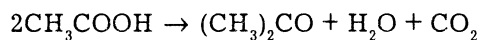


Оксид хрома катализирует окисление паров спирта и также сильно раскаляется.

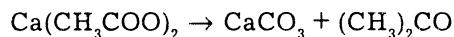
докрасна! Горение (окисление) газа протекает теперь только на поверхности металла-катализатора.

Для демонстрации каталитических свойств оксидов можно воспользоваться свежеполученным оксидом хрома Cr_2O_3 . Помещают щепотку оксида хрома (III) на асбестовую сетку и сверху кладут небольшой клочок ваты, пропитанный спиртом или ацетоном. Затем всю вату засыпают тем же оксидом хрома (III) и подносят зажженную спичку к поверхности порошка. Окисление паров спирта протекает только на поверхности катализатора: оксид сильно раскаляется (это поверхностное горение).

В теории катализа большое значение имеет изучение состава и свойств тех промежуточных соединений, которые обозначены в приведенном выше уравнении буквой М. Так, например, в реакции превращения уксусной кислоты в ацетон:



катализатором служит карбонат кальция $CaCO_3$. Доказано, что это вещество сначала образует с уксусной кислотой соль $Ca(CH_3COO)_2$ — ацетат кальция, которая разлагается при нагревании и дает ацетон и снова карбонат кальция:



Однако во многих реакциях не так просто обнаружить промежуточные продукты и приходится применять для этого комбинации различных методов.

Причина, по которой промежуточные продукты и, следовательно, промежуточные реакции могут стать фактором ускорения реакции, заключается в том, что для химической реакции важно не только столкновение реагирующих молекул, но и та энергия, ко-

торой они обладают (см. *Кинетика химическая, Энергия активации*). Медленность многих реакций обусловлена тем, что энергия активации слишком велика. Катализатор ведет реакцию по другому пути, на котором возникают промежуточные продукты, и, если это снижает энергию активации, реакция пойдет быстрее.

Катализаторы позволяют проводить реакции в более выгодных для производства условиях. Так, для большего выхода аммиака лучше проводить реакцию между азотом и водородом при возможно более низких температурах. Но при низких температурах азот и водород соединяются так медленно, что производство аммиака становится неэффективным. Катализатор, ускоряя процесс соединения газов, в то же время позволяет вести химический синтез аммиака при меньшем нагревании, чем потребовалось бы без катализатора. На процессах катализа основаны очень многие химические производства.

Термины «катализ» и «катализаторы» ввел в 1835 г. шведский химик *Й. Берцелиус*.

КАТАЛИЗАТОРЫ

Так называются вещества, которые изменяют скорость химической реакции или возбуждают ее; однако они не входят в состав конечных продуктов. Целенаправленно применять катализаторы стали во второй половине XIX в. Они подразделяются на две группы: катализаторы для гомогенного и гетерогенного катализа. Для первого типичными катализаторами служат кислоты, основания, комплексные соединения металлов; для второго — металлы, их оксиды, сульфиды и другие соединения. Кислотно-основные реакции успешно катализируются применением оксидов алюминия, титана, тория (кислотные оксиды) или оксидами кальция, магния, бария (основные оксиды). Для окислительно-восстановительных реакций чаще всего используются такие переходные металлы, как платина, палладий, никель, железо, кобальт, а также оксиды ванадия, марганца, молибдена, хрома.

Для успешного проведения того или иного каталитического процесса важен удачный выбор катализатора. Между тем какой-либо общей теории подбора катализаторов не су-

ществует. Долгое время подобный подбор осуществлялся эмпирически, методом проб и ошибок. Тем не менее достаточно высокий уровень теоретических представлений о природе и механизме катализа дает ныне возможность формулировать некоторые общие принципы подбора катализаторов.

Главные характеристики катализаторов — каталитическая активность и селективность. Под активностью как раз и понимают свойство катализатора ускорять химическую реакцию. Количественно ее оценивают как скорость определенной реакции в данных условиях минус скорость той же реакции без катализатора. Селективностью называют отношение скорости накопления основного продукта реакции к сумме скоростей всех реакций, которые претерпевает исходное вещество. Она зависит от многих факторов, в том числе и от структуры катализатора. На практике очень часто применяют смешанные катализаторы. Значительное число катализаторов содержат в своем составе промоторы — вещества, которые повышают активность или устойчивость катализаторов.

КАУЧУКИ И ЭЛАСТОМЕРЫ

Эластомерами называют полимерные материалы, способные к обратимым высокоэластическим деформациям в широком интервале температур (см. *Полимеры*). Каучуки — натуральный и синтетические — основа подавляющего большинства эластомеров, высокомолекулярные соединения со своеобразным комплексом свойств. Термин «каучук» происходит от двух слов языка индейцев, населявших берега Амазонки: «кау» — «дерево», «учу» — «плакать, течь». «Каучу» — сок гевеи, первого и самого главного каучуконоса. Европейцы к этому слову прибавили всего одну букву. А познакомились с «каучу» они лишь в XVI в., после возвращения из плавания Колумба и его спутников. Первое научное описание каучука, его свойств и способов добычи в Южной Америке представил в Парижскую академию наук Ш. Кондамин в 1738 г.

Но еще долго каучук оставался не больше чем заморской диковинкой, не имевшей отношения ни к одному серьезному делу. Лишь в 1823 г. К. Макинтош организовал в Глазго



производство непромокаемой ткани для плащей, пропитанной раствором натурального каучука. Неважные это были плащи: при похолодании «макинтоши» становились жесткими, при жаре, наоборот, липкими. Впрочем, Макинтош и не был первооткрывателем этого способа делать одежду непромокаемой. Им постоянно пользовались коренные жители Южной Америки, пропитывавшие ткани соком гевеи.

Промышленное применение натурального каучука стало возможным после открытия процесса вулканизации Ч. Гудьиром (США) в 1839 г.

Внизу: строение каучука (слева) и вулканизированного каучука (желтым цветом обозначены атомы серы).



В 1839 г. американец Ч. Гудьир разработал способ вулканизации каучука. Под действием серы при умеренном нагревании каучук приобретал большую прочность, твердость, становился менее чувствительным к перепадам температуры.

Современная химия объясняет изменения, происходящие при вулканизации, следующим образом. Макромолекулы натурального каучука хотя и скручены в спирали, клубки, но построены линейно. Под действием серы (или других вулканизирующих агентов) происходит «сшивка» макромолекул, образуется резина, имеющая трехмерную, пространственную структуру, более прочная и твердая, чем невулканизированный каучук. Вулканизация и сейчас остается одной из самых важных стадий получения любого изделия из резины.

Состав и свойства натурального каучука исследовали многие известные химики XIX — начала XX в.: Г. Бушарда, Г. Уильямс, К. Гарриес, И. И. Остромысленский, М. Г. Кучеров, Б. В. Бызов... В 1861 — 1862 гг. английский химик Г. Уильямс обнаружил в продуктах сухой перегонки натурального каучука непредельный углеводород, который назвал изопре-

ном и приписал ему формулу $C_{10}H_8$ (см. *Ненасыщенные углеводороды*). Впоследствии оказалось, что натуральный каучук состоит в основном, на 93 — 94%, именно из полиизопрена. В 1878 г., используя изопрен, полученный сложным химическим путем из скипидара, Г. Бушарда в результате реакции полимеризации добился образования продукта, по своим свойствам очень близкого к каучуку. Спустя 9 лет ученик А. М. Бутлерова молодой русский химик И. Л. Кондаков осуществил синтез изопрена. А в 1910 г. С. В. Лебедев получил первый каучукоподобный искусственный полимер из углеводорода дивинила (бутадиена) $H_2C=CH-CH=CH_2$.

В 1926 г. Высший Совет Народного Хозяйства СССР объявил конкурс на лучший способ получения искусственного каучука. Условия конкурса были жесткими: за неполных два года, к 1 января 1928 г., нужно было разработать технологию получения из доступного сырья такого искусственного каучука, который мог бы по комплексу свойств соперничать с природным и, что особенно важно, производиться в промышленных масштабах.



С открытием процесса вулканизации появилась возможность использовать каучук для изготовления шин.



В настоящее время большая часть получаемого каучука расходуется на производство шин для автомобилей, тракторов и т. д.

Победителями этого конкурса стали ленинградские химики во главе с С. В. Лебедевым. Они разработали способ получения из этилового спирта дивинила с последующей *полимеризацией* его на металлическом *натрии*.

Впервые в мире на основе метода, предложенного С. В. Лебедевым, в начале 1930-х гг. в нашей стране было создано промышленное производство синтетического каучука. За рубежом подобные производства появились позже: в Германии — в 1938 г., в США — в 1942 г.

Сейчас известны и производятся в промышленных масштабах каучуки изопреновые, бутадиеновые, бутадиенстирольные, хлоропrenoвые, тиокольные, полиуретановые, силиконовые (кремнийорганические), акрилатные, этиленпропиленовые и др. Все синтетические каучуки (СК) подразделяют на каучуки общего и специального назначения.

Более половины мирового производства синтетического каучука расходуется на производство шин. На изготовление комплекта покрышек для малолитражного автомобиля нужно около 20 кг каучука, причем, как правило, разных сортов и марок, а для 40-тонного самосвала — почти 1900 кг. Меньшая половина СК идет на все остальные виды резиновых изделий для техники (их около 50 тыс.), быта, спорта.

СЕРГЕЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛЕБЕДЕВ (1874 — 1934)



Русский химик-органик, академик, создатель первого крупного промышленного производства синтетического каучука.

Немногим более двух десятилетий понадобилось С. В. Лебедеву, чтобы пройти путь от первых опытов по *полимеризации* непредельных соединений, начатых в 1906 г., до создания промышленного способа получения синтетического

каучука полимеризацией дивинила над натриевым катализатором.

В 1910 г. С. В. Лебедев впервые синтезировал каучукоподобное вещество при термической полимеризации дивинила и изучил его свойства.

В 1913 г. в книге «Исследование в области полимеризации двухэтиленовых углеводородов» С. В. Лебедев изложил основные положения термо-

полимеризации углеводородов типа дивинила (бутадиена). В 1914 г. ученый приступил к изучению полимеризации около двух десятков *углеводородов* с системой двойных и тройных связей (бутадиен, аллен и их производные). В 1925 г. С. В. Лебедев выдвинул практическую задачу создания промышленного способа синтеза каучука. В 1927 г. эта задача была решена. Под руководством Лебедева были получены в лаборатории первые килограммы синтетического каучука. С. В. Лебедев изучил свойства этого каучука и разработал рецепты получения из него важных для промышленности резиновых изделий, в первую очередь автомобильных шин. В 1930 г. по методу Лебедева была получена первая партия нового каучука на опытном заводе в Ленинграде, а спустя 2 года в Ярославле пущен в строй первый в мире завод по производству синтетического каучука в широких масштабах.

Отечественные ученые внесли много нового в технологию производства синтетических каучуков различной природы: изменялись свойства, структура и исходное сырье для получения этих веществ.

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ — один из главных разделов аналитической химии; именно он положил начало становлению и формированию этой обширной области химической науки. В первом приближении качественный анализ представляет совокупность методов обнаружения и идентификации химических элементов и соединений, входящих в исследуемое вещество или в смесь веществ. В XX в. сфера его применения существенно расширилась, поскольку возникла необходимость проводить анализ веществ на изотопы, молекулы, функциональные группы, радикалы и фазы. Анализ осуществляется с помощью химических, физико-химических и физических методов.

Исторически качественный анализ первоначально имел дело с неорганическими веществами, в значительной степени с минералами и рудами. Благодаря ему были открыты и изучены сотни минеральных образований и не менее 40 элементов, содержащихся в земной коре. Этому способствовали специфические, характерные для различных элементов или их совокупностей аналитические реакции, сопровождающиеся легко наблюдаемыми эффектами (появление или исчезновение окрашивания, выпадение или растворение осадка, выделение газа).

Качественный анализ может проводиться «сухим» или «мокрым» путем. В первом случае наиболее простой операцией является наблюдение за окрашиванием пламени газовой горелки: в него вносят на кончике платиновой проволоки образец вещества, смоченного раствором соляной кислоты. Так по цвету пламени могут быть идентифицированы большинство щелочных и щелочноземельных элементов, а также свинец, медь, мышьяк, сурьма, селен, теллур, галлий. Иногда пользуются способом «окрашивания перлов» (буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или фосфорной соли $\text{NaNH}_4\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), содержащих следы анализируемого вещества. Последовательным нагреванием перлов в окислительном и восстановительном пламени по появляющейся окраске удается судить о присутствии титана, ванадия, хрома, железа и ряда других переходных металлов.

Анализ «мокрым» путем подразумевает проведение операций в растворах, причем в зависимости от навески исследуемого веще-

ства различают аналитически макро- (навеска более 100 мг), полумикро- (от 10 до 100 мг), микро- (от 10 до 0,1 мг) и ультрамикрометоды (< 0,1 мг). «Мокрый» анализ основан на химических реакциях, которые позволяют обнаружить тот или иной элемент (даже при малом его содержании) в присутствии многих других элементов. Неорганический качественный анализ, проводящийся в водных растворах, основан на ионных реакциях: присутствие элементов фиксируется в форме катионов или анионов. Его принципы были разработаны в середине XIX в. С помощью групповых реагентов катионы разделяют на определенные группы и, далее, на подгруппы. Отдельные элементы подгрупп определяются благодаря специфическим качественным реакциям. Одна из наиболее употребительных схем разделения катионов основана на использовании их различного отношения к осаждению сероводородом. Что касается анионов, то для них отсутствует сколько-либо четкое разделение на группы, однако некоторые схемы разработаны.

Для обнаружения отдельных катионов и анионов широко используют многочисленные органические реактивы: например, диметилглиоксим является весьма чувствительным «индикатором» на никель (появление характерной ярко-оранжевой окраски).

Анализ органических соединений (органический качественный анализ) опирается на принципиально иные исходные предпосылки. Почти все эти соединения имеют ковалентный характер. Поэтому каждое из них требует, так сказать, индивидуального подхода. В первую очередь устанавливают, к какому классу принадлежит данное соединение, а затем проводят реакции, характерные для него. Смесь органических веществ предварительно разделяют, используя их различную растворимость, летучесть или сорбционные способности. Следующий шаг — сортировка веществ по классам на основе их различной растворимости в воде и эфире. И только потом вступают в дело групповые реакции, дающие возможность определить, является ли конкретное вещество спиртом, фенолом, органической кислотой, амином и т. д. Элементный анализ органического соединения осуществляется обычными методами для открытия углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора, серы, галогенов и различных металлов. Создание методов анализа ве-

ществ растительного и животного происхождения в конце XVIII в. существенно способствовало становлению органической химии.

В целом химические методы анализа ныне применяются практически в тех случаях, когда возникает потребность в обнаружении небольшого числа химических элементов. Если же их число велико, то на первый план выступают физико-химические (*хроматография*, *полярография*) и физические методы (разные модификации *спектрального анализа*).

В изотопном анализе используют активационные методы (активационный анализ). Качественное определение молекул и функциональных групп требует таких тонких аналитических «приемов», которые предоставляют инфракрасная спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Этот фундаментальный раздел теоретической химии возник 70 лет назад. У его истоков стояли австрийский ученый Э. Шрёдингер, предложивший (1926) основное уравнение квантовой механики (см. *Атом*), и его немецкие коллеги В. Гайтлер и Ф. Лондон, которые произвели (1927) квантовомеханический расчет молекулы водорода. На рубеже 20-х и 30-х гг. появился и сам термин «квантовая химия». Используя представления и методы квантовой механики, она рассматривает и объясняет строение и свойства химических соединений, их взаимодействия и превращения, происходящие в результате химических реакций. В рамках квантовой химии были поняты и интерпретированы многие факты и наблюдения, касавшиеся электронного строения атомов, молекул и твердых тел.

Существенное ограничение квантово-химических расчетов заключается в том, что точное решение уравнения Шрёдингера возможно только для атома водорода. Однако для атомных и молекулярных систем с двумя и более электронами оно отсутствует, поскольку сталкивается с практически непреодолимыми математическими трудностями. Поэтому уже с самого начала для описания систем со многими электронами приходилось разрабатывать различные приближенные методы.

Так, применительно к расчетам электронных структур молекул получили широкое применение метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО); его разновидность — метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Все они в той или иной степени оказались продуктивными; во всяком случае возможности теоретической химии стали гораздо более перспективными. Уже в довоенные годы появилось несколько обобщающих работ, посвященных достижениям квантовой химии.

Их уровень в большой мере возрос в результате революционного развития вычислительной техники, начавшегося в 60-х гг. Компьютер оказался главным «действующим лицом» в «драматургии» квантово-химических вычислений. В настоящее время электронное строение молекул, содержащих несколько десятков электронов (по пространственным меркам — молекул средних размеров), может рассчитываться с точностью, которая во многих случаях вполне достаточна для предсказания геометрии, физических свойств и спектров подобных молекул. Появилось даже понятие «компьютерный синтез»: совокупность теоретических подходов к разработке «стратегии» синтеза новых сложных органических соединений.

Квантовая химия не ограничивается компьютерными расчетами свойств атомов, молекул и твердых тел; в ее сферу входит также интерпретация результатов экспериментальных физических методов, применяющихся для исследования строения вещества, главным образом спектральных (см. *Спектральный анализ*).

Очень многие направления современной химической науки имеют немало точек соприкосновения с квантовой химией. Ее методы находят применение в молекулярной биологии (расчет моделей биологических мембран, моделирование работы мышц); в материаловедении (разработка новых материалов с заданными электрическими, магнитными и оптическими свойствами).

КЕРАМИКА

Керамика — общее название многочисленных материалов, полученных при спекании глин с различными минеральными добавками. Значит, и кирпич — керамика, и ка-



Из керамики изготавливают изоляторы для высоковольтных ЛЭП (вверху) и другие изделия, используемые в технике, строительстве, быту и т. д.

фель, и осколки древнегреческой амфоры — тоже керамика. Правда, самые древние гончарные изделия из глины высушивались на солнце, а не обжигались. Поэтому и разрушались они быстро. Обжиг керамических изделий позволил значительно увеличить их прочность.

Керамическое производство долгое время развивалось по двум направлениям — строительная керамика и керамика для быта (в основном это фаянс и фарфор). Позже появилось третье направление — техническая керамика.

Развитие современного керамического производства привело к тому, что появились новые области применения керамики. На керамической основе делаются некоторые инструментальные материалы. Потребовалось и производство так называемой тонкой керамики для авиации, приборостроения, электротехники, радиотехники.

В качестве сырья для керамического про-

изводства используют специальным образом обработанные глины и минеральные добавки. В строительной керамике применяются практически любые глины. Для тонкой керамики используются глины, более однородные по составу. Как сырье применяют и каолины, кварцевый песок, мел, доломит. В смеси специальных составов вводят тальк, глинозем, оксиды магния, титана и других элементов.



Современная посуда из керамики.

Процесс изготовления керамики обычно сводится к следующим стадиям: подготовка сырья, приготовление керамической массы, формование изделий, сушка, обжиг. В состав бытовой керамики добавляют кварцевый песок, полевой шпат, измельченный фарфор или фаянс, доломит или мел, иногда красители.

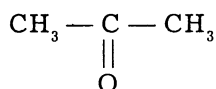
Керамика широко используется в быту и ракетостроении, радиотехнике и металлообработке, медицине, химии, физике.

Изменение состава и структуры керамики позволило получить многочисленные керамические материалы. Одной из главных научных сенсаций конца нашего столетия стало открытие высокотемпературной сверхпроводимости на образцах керамики, составленной из оксидов меди, бария и редкоземельных элементов.

Керамические материалы переживают сегодня как бы второе рождение. От гончарного круга до тончайшей аппаратуры для исследования микроструктуры и новых авиационных приборов — таков путь развития керамики.

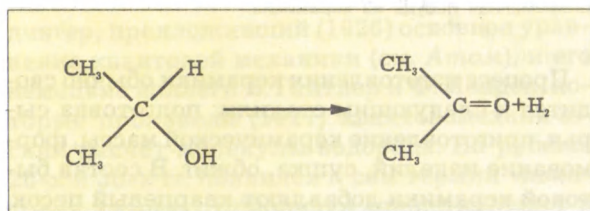
Кетоны — класс органических соединений, в молекулах которых содержится карбонильная группа >C=O . В отличие от альдегидов в кетонах эта группа соединена не с одним, а с двумя органическими радикалами. Этим объясняется их меньшая реакционная способность по сравнению с альдегидами.

Простейший кетон — ацетон, или диметилкетон:



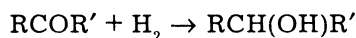
Это бесцветная, легко подвижная жидкость с характерным запахом и температурой кипения 57°C . Хорошо смешивается с водой. Отделить от воды можно «высаливанием», т. е. добавлением к смеси соли. Ацетон, плотность которого $0,790 \text{ г/см}^3$, образует верхний слой, а солевой раствор — нижний.

Ацетон получают различными способами, в частности дегидрированием изопропилового спирта над металлическим катализатором, т. е. *отщеплением* от спирта водорода:



Ацетон широко применяется в лабораториях, промышленности и быту как растворитель органических веществ — лаков, красок, клеев и др. Используется в производстве искусственного шелка, киноплёнки и т. д., а также для химического синтеза ряда сложных органических соединений.

Кетоны как ненасыщенные соединения проявляют химическую активность в реакциях гидрирования и замещения. Так, при гидрировании они в присутствии металлических катализаторов присоединяют водород, превращаясь во вторичные спирты:



При взаимодействии с PCl_5 атом кислорода в кетонах замещается на два атома хлора.

Область химической науки, изучающая скорость химических реакций и особенности их протекания, ход химического превращения. При промышленном производстве различных химических продуктов очень важно знать закономерности протекания реакций во времени, т. е. зависимость их скорости и выхода продуктов от температуры, давления, концентрации реагентов и примесей. Но изучение кинетики реакций нужно не только для того, чтобы наилучшим образом организовать технологический процесс. Оно имеет большое значение и для построения общей теории реакционной способности.

Число известных в природе и технике химических процессов очень велико. Одни из них, например окисление бронзы на воздухе, протекают веками, другие — горение органических веществ — довольно быстро. А вот разложение взрывчатых веществ происходит за миллионные доли секунды. При всем разнообразии химических процессов, а к ним следует отнести и протекающие в живых организмах, в их основе лежат перемещения электронов во внешних «валентных» электронных оболочках атомов. Число различных видов частиц, определяющих принципиальные особенности различных химических реакций, невелико. Это молекулы, атомы, ионы, свободные радикалы и др. Общие теоретические основы химической кинетики базируются на свойствах этих частиц.

Фундамент химической кинетики был заложен более 100 лет назад, в 80-х гг. XIX в., голландским физико-химиком Я. Вант-Гоффом и шведским ученым С. Аррениусом, открывшими закономерности, связывающие скорости реакций с концентрацией реагентов и температурой. Эти закономерности получили сначала объяснения с помощью молекулярно-кинетической теории газов, а после разработки квантовой механики и статистической физики в 20-е гг. нашего века — с учетом этих физических теорий. В России в конце XIX в. проблемами химической кинетики занимался Н. А. Меншуткин.

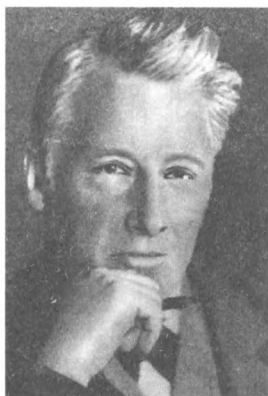
Основополагающими для химической кинетики являются представления о том, что исходные вещества, вступающие в химическую реакцию, чрезвычайно редко непосредственно превращаются в ее продукты. В большинстве случаев реакция проходит ряд последо-

вательных и параллельных стадий, на которых образуются и расходуются промежуточные вещества. Число последовательных стадий может быть очень велико: в цепных реакциях их десятки и сотни тысяч. Время жизни промежуточных веществ весьма разнообразно. Некоторые вполне стабильны, их даже можно выделить из реакционной среды. Это обычно молекулы или комплексы. Другие, например свободные радикалы, существуют доли секунды и практически не могут быть выделены.

По мере того как развивалась химическая кинетика и накапливались знания, в самостоятельные ее разделы выделилось изучение отдельных классов реакций. Так, мето-

ды исследования кинетических закономерностей реакций в газовой фазе существенно отличаются от методов, разработанных для реакций, проходящих в жидких конденсированных или твердых средах. Специфика каталитических реакций (см. *Катализ*) оказалась столь велика, что их изучение превратилось в самостоятельную проблему. Кинетика реакций образования и разрушения полимеров также отдельная область науки. На основании данных о механизме и кинетических константах реакции (т. е. значений скорости реакции, величины *энергии активации* и др.) стало возможно предсказывать структуру образующихся макромолекул. Важную роль химическая кинетика играет при изу-

ЯКОБ ХЕНДРИК ВАНТ-ГОФФ (1852 — 1911)



Голландский химик, один из основателей *стереохимии* и *химической кинетики*.

Интерес к химии, появившийся у Якоба еще в детстве, привел его в юности в лаборатории крупнейших химиков того времени — А. Кекуле в Бонне и А. Вюрца в Париже. Вернувшись из Парижа на родину, молодой ученый в сентябре 1874 г. опубликовал

на голландском языке небольшую брошюру, в которой были изложены основы новой химической науки — стереохимии, учения о пространственном строении веществ.

Вант-Гофф выдвинул следующую гипотезу: четырехвалентный атом углерода в органических соединениях расположен в центре тетраэдра. В вершинах углов этого тетраэдра, образованных валентностями углерода, находятся связанные с углеродом атомы или атомные группы. Если атом углерода соединен с четырьмя различными одновалентными группами, то он называется асимметрическим. В этом случае получаются две зеркальные пространственные структурные формулы изомеров (см. *Изомерия*, *Сtereохимия*). Анализируя на основе этих представлений оптические свойства органических соединений, Вант-Гофф пришел к выводу, что любое соединение, вызывающее в растворе отклонение плоскости поля-

ризации света, имеет в своем составе асимметрический атом углерода. Только в случае рацематов — смесей оптических активных изомеров с равной и противоположной оптической активностью каждого из них — смесь становится неактивной, хотя в ней присутствуют асимметрические атомы углерода.

В конце 1870-х гг. Вант-Гофф занялся изучением других кардинальных проблем химии. В Амстердамском университете он провел важнейшие исследования по *физической химии*. В 1884 г. была опубликована одна из самых значительных книг в истории химии — «Очерки химической динамики» Я. Вант-Гоффа. В ней была приведена первая общая кинетическая классификация реакций, сформулированы основные положения *химической кинетики* как учения о скоростях реакций.

При активном участии Вант-Гоффа в 1880-е гг. был организован международный «Журнал физической химии».

В 1896 г. Вант-Гофф переехал в Берлин, в Германии он был избран членом Прусской академии наук и профессором Берлинского университета. В Берлине Вант-Гофф много и плодотворно занимался исследованиями природы и свойств растворов. Изучение свойств разбавленных растворов в конце XIX — начале XX в. способствовало развитию и широкому признанию теории *электролитической диссоциации*.

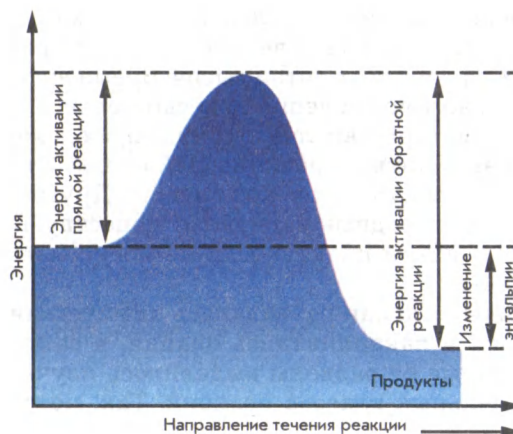
Авторитет Вант-Гоффа был так велик, а его работы оказали столь большое влияние на развитие различных областей химической науки, что в 1901 г. ученому была присуждена первая Нобелевская премия по химии.

чении процессов горения и взрыва, скорость протекания которых очень велика. С 40-х гг. XX в. методы химической кинетики начали использоваться и в биологии, что привело, в частности, к созданию научных основ получения лекарственных препаратов.

На рисунке схематически показано изменение энергии, сопровождающее любую химическую реакцию. Для того чтобы при столкновении реагирующих частиц произошло химическое взаимодействие, они должны пройти промежуточное состояние, характеризующееся максимумом потенциальной энергии.

Оно получило название переходного состояния, или активированного комплекса.

Для образования активированного ком-



НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ МЕНШУТКИН (1842 — 1907)



Русский химик, член-корреспондент Петербургской академии наук, одним из первых начал изучать влияние строения органических соединений на скорости их реакций.

Вся жизнь Меншуткина была связана с Петербургом, а большая часть научной и преподавательской деятельности — с Петербургским университетом. В универ-

ситете он учился, после окончания преподавал аналитическую, а затем и органическую химию, провел свои основные исследования. Н. А. Меншуткин написал учебники по курсам *аналитической и органической химии*, а также истории химии. По ним учились многие поколения отечественных химиков, но основным вкладом Н. А. Меншуткина в химию было систематическое изучение структурно-кинетических закономерностей.

Первые шаги кинетики органических реакций тесно связаны с работами Меншуткина. Начиная с 1877 г. и до 1906 г. он исследовал скорости *этерификации*, омыления, амидирования и других реакций органических соединений. Ученый обнаружил зависимость скоростей этих реакций от строения реагентов: спиртов, органических кислот, эфиров и т. д.

Данные Н. А. Меншуткина впоследствии были подтверждены результатами работ таких крупных специалистов по кинетике жидкофазных реакций, как Я. Вант-Гофф, С. Аррениус, В. Оствальд. Так, впервые наблюдались в широком масштабе структурно-кинетические закономерности, связавшие учение о строении органических соединений с химической кинетикой.

Уже результаты первого цикла работ Меншуткина, в которых он исследовал влияние природы спиртов и кислот на протекание этерификации, позволили, как отмечал А. М. Бутлеров, «оценивать в отдельности влияние на ход этерификации каждой присутствующей в составе частицы группы, а следовательно, и, наоборот, судить по этерификационным данным о строении частиц». В дальнейшем Н. А. Меншуткин рассмотрел также влияние циклического строения молекул на скорости их реакций. Все это способствовало развитию кинетики органических реакций, стимулировало введение кинетических методов исследования в практику органической химии.

В 1890 г. Н. А. Меншуткин доказал сильное влияние «индифферентного» органического растворителя (не образующего химического соединения с растворенным в нем органическим веществом) на скорости реакций растворенного соединения. Это наблюдение способствовало дальнейшему совершенствованию представлений о природе *растворов*.

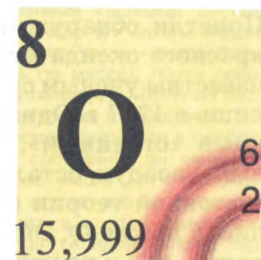
Н. А. Меншуткин активно участвовал в организации Русского химического общества. С 1869 по 1900 г. он был редактором журнала общества.

плекса молекулы исходных реагентов должны обладать энергией активации. Из схемы видно, что для обратной реакции (см. *Обратимые реакции*) молекулы продукта накапливают энергию активации обратной реакции. Разность энергий активации обратной и прямой реакций равна изменению энтальпий исходных реагентов и продуктов (см. *Термодинамика химическая*).

До настоящего времени кинетические расчеты делают на основе экспериментально найденных значений кинетических констант. Однако принципиально возможно произвести такие расчеты, исходя непосредственно из свойств реагирующих молекул. Этим занимается раздел химической кинетики, носящий название теории абсолютных скоростей реакции.

КИСЛОРОД

Кислород (лат. *Oxygenium*) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 8, атомная масса 15,999.



Молекула кислорода двухатомна O_2 . Известно также аллотропическое видоизменение кислорода — озон O_3 , синего цвета, нестойкий токсичный газ, сильнейший окислитель.

Кислород открыли одновременно и независимо друг от друга два известнейших химика XVIII в. — англичанин Дж. Пристли и

НИКОЛАЙ МАРКОВИЧ ЭМАНУЭЛЬ (1915 — 1984)



Отечественный физико-химик, академик.

С 1937 г. и до конца жизни деятельность Н. М. Эмануэля была связана с работой в Институте химической физики, куда его пригласил Н. Н. Семенов для выполнения дипломной работы на выпускном курсе Ленинградского политехнического института. Семенов был и руководителем кандидатской

диссертации Эмануэля, где были изучены кинетические закономерности вырожденно-разветвленных реакций (на примере окисления сероводорода).

В дальнейшем исследование *цепных* разветвленных реакций окисления стало важным направлением научной работы Н. М. Эмануэля: окисление сероводорода, альдегидов. При изучении таких медленных цепных процессов Н. М. Эмануэль наметил пути разработки высокоэффективной технологии газозатворного окисления с помощью каталитических превращений для получения важных органических веществ: уксусной кислоты при окислении этана, ацетона при окислении пропана и др. Оказалось, что для наиболее эффективного проведения сложной реакции нуж-

но менять ее условия во время процесса (температура, давление, катализатор, ингибитор и др.).

Для проверки этих положений Эмануэль с сотрудниками в 1950 — 1980-х гг. проводили систематическое изучение окисления углеводов в жидкой фазе. В результате была создана общая теория жидкофазного окисления органических веществ, включающая различные типы реакций зарождения, разветвления, продолжения и обрыва цепей. На основе этой теории Эмануэлем с сотрудниками были созданы представления о старении и стабилизации полимеров, а также конкретные методы решения важной практической проблемы — борьбы с разрушением полимерных материалов.

Изучение процессов старения полимеров помогло Н. М. Эмануэлю в поисках ингибиторов нежелательных для жизнедеятельности организма процессов, в первую очередь развития злокачественных опухолей. Для защиты от радиоактивных излучений и создания противоопухолевых препаратов Н. М. Эмануэль предложил слаботоксичные ингибиторы радикальных процессов.

Заслуги Н. М. Эмануэля в развитии химической науки и преподавания химической кинетики в высших учебных заведениях были высоко оценены. Он был иностранным членом Нью-Йоркской и шведской Королевской академий наук, долгое время руководил работой Международного союза чистой и прикладной химии.

швед *К. Шееле*. Шееле получил кислород раньше, чем Пристли, но результаты опытов Пристли, обнаружившего газ при нагревании красного оксида ртути HgO в 1774 г., стали известны ученым сразу же, а труды Шееле — лишь в 1777 г. Однако Пристли и Шееле, открыв «огненный», или «дефлогистированный», воздух, остались приверженцами флогистонной теории (см. *Химия*). Оба они, как писал позже Ф. Энгельс в «Диалектике природы», так и не узнали, что «оказалось у них в руках. Элемент, которому суждено было революционизировать химию, пропадал в их руках бесплодно... Собственно открывшим кислород поэтому остается Лавуазье, а не те двое, которые только описали кислород, даже не догадываясь, что они описывают».

В 1777 г. *А. Лавуазье* объяснил процессы дыхания и горения как взаимодействие веществ с окислителем — кислородом, и надобность в теории флогистона отпала. Название элемента — оксигениум (рождающий кислоты) — дал Лавуазье. Позже выяснилось, что не все кислоты содержат кислород (например, соляная кислота), но менять название элемента не стали.

Кислород оказался самым распространенным на Земле элементом. Если во Вселенной преобладает водород, а в земной атмосфере — азот (кислорода в атмосфере около 21% по объему), то в литосфере — земной коре и верхнем слое мантии — связанный кислород. Он входит в состав большинства горных пород и более чем 1400 минералов. Большин-

ДЖОЗЕФ ПРИСТЛИ (1733 — 1804)



Английский ученый, один из первых исследователей в области химии газов; открыл кислород и некоторые другие газообразные вещества.

Пристли приступил к занятиям химией в 34 года. К этому времени он был известен у себя на родине как филолог, философ, автор трудов по ораторскому искусству, преподаватель математики и физики. В 1767 г.

он написал книгу «История и современное состояние электричества». Успех этой книги был столь велик, что вскоре после ее выхода в свет Пристли стал членом Лондонского королевского общества.

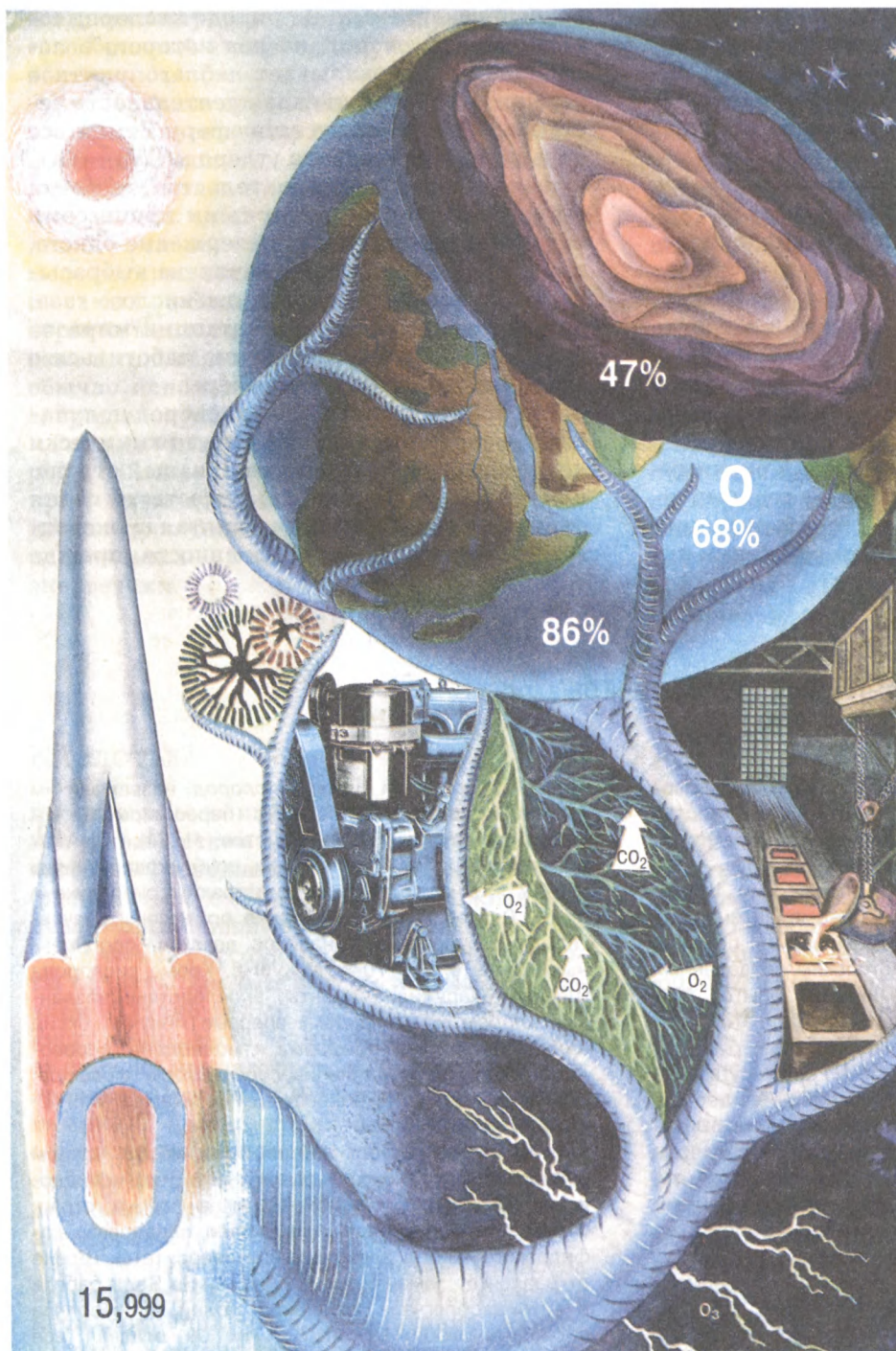
Человек, наделенный столь разнообразными талантами, быстро достиг замечательных успехов и при проведении химических исследований. В 1767 г. он начал изучать состав и свойства «связанного воздуха» (так называли углекислый газ). Вскоре ученый уже смог выделить этот газ в чистом виде. Растворив его в воде, Пристли впервые приготовил газированную воду, прекрасно утоляющую жажду.

В 1771 г., продолжая изучение «связанного воздуха», Пристли обнаружил, что в присутствии зеленых веток этот газ после пребывания на свету становится пригодным для горения и дыхания. Этот факт

ученые смогли объяснить лишь после создания учения о фотосинтезе.

Самое замечательное свое открытие Пристли сделал 1 августа 1774 г.: нагревая красный оксид ртути в солнечных лучах, сфокусированных двояковыпуклой линзой, он получил новый газ — кислород. Собрав этот газ над ртутью, ученый стал вносить в него слабо горящую свечу, тлеющую лучину и нагретую железную проволоку. Свеча ярко загоралась, лучина вспыхивала, проволока начинала светиться. Но истинную природу кислорода и его роль в химических реакциях позже смог объяснить французский ученый *А. Л. Лавуазье*. Пристли до конца дней придерживался теории флогистона, и вершиной своей деятельности он считал работу «Теория флогистона доказана и состав воды опровергнут», опубликованную в 1800 г.

Наиболее важными для развития химии были исследования Пристли химических свойств газов. Классические работы ученого по химии газов («пневматической химии») были опубликованы в его трехтомном труде «Опыты и наблюдения над различными видами воздуха» с 1775 по 1777 г. Заменяв в приемнике аппарата для собирания газов воду ртутью, Пристли сумел выделить и исследовать газообразные вещества, которые ранее растворялись в воде. Ими оказались хлороводород, оксиды азота (I, II), аммиак, сернистый газ. Пристли также более подробно изучил свойства открытых ранее водорода и азота, первым смог получить в чистом виде некоторые газообразные соединения, в том числе оксид углерода(II).



ство химических элементов существуют в природе в виде кислородсодержащих соединений. Кислород составляет 47% массы твердой оболочки Земли, еще больше его в гидросфере — водной оболочке нашей планеты — почти 86% по массе.

Кислород — самый распространенный элемент на Земле. Связанный кислород составляет около 6/7 массы водной оболочки Земли — гидросферы (86% по массе), почти половину литосферы (47% по массе), и только в атмосфере, где кислород находится в свободном состоянии, он занимает второе место (21% по массе), после азота. Кислород входит в состав силикатов, кварца, оксидов железа, карбонатов, сульфатов и других минералов. В живых организмах в среднем около 70% кислорода.

Вся масса свободного кислорода Земли возникла и сохраняется благодаря жизнедеятельности зеленых растений суши и Мирового океана, выделяющих кислород в процессе фотосинтеза.

Исключительно велика роль кислорода в процессах дыхания. Кислород находит широкое применение в технике и промышленности.

Кислород — газ без цвета и запаха ($t_{\text{кип}} = -182,9^\circ \text{C}$, $t_{\text{пл}} = -218,7^\circ \text{C}$), элемент химически очень активный. Он образует соединения со всеми элементами, кроме гелия, неона и аргона. С золотом, платиновыми металлами, галогенами, тяжелыми инертными

газами кислород непосредственно не реагирует, их кислородные соединения получают косвенным путем. Реакции соединения с кислородом — реакции окисления — почти всегда сопровождаются выделением тепла, иногда — света.

Свободный кислород на Земле образуется благодаря процессам *фотосинтеза*.

Кислород необходим для дыхания, окисление кислородом органических веществ пищи — энергетическая основа жизнедеятельности. Этот элемент входит и в состав подавляющего большинства жизненно важных органических и неорганических соединений. Достаточно назвать *воду, белки, углеводы, жиры, костную ткань*.

Кислород участвует не только в биохимических (физиологических), но и в геохимических процессах. Он способствует миграции элементов, образованию месторождений по-

лезных ископаемых. В природе кислород совершает круговорот, на ход которого в последнее время оказывает неблагоприятное влияние производственная деятельность человека. В наши дни в атмосферу Земли все больше попадает оксида углерода (IV) — CO_2 . Однако масштабы вмешательства человека по сравнению с планетарными процессами относительно невелики: извержение одного, даже не самого крупного, вулкана выбрасывает в атмосферу больше углекислого газа, чем все тепловые электростанции мира за год. Тем не менее необходимо заботиться о сохранении чистоты атмосферы.

Для практических целей кислород получают из воздуха, где он смешан, но химически не связан с другими газами. В нашей стране, как и в ряде других стран, существует целая отрасль промышленности, занятая производством кислорода. Промышленность, прежде

КАРЛ ВИЛЬГЕЛЬМ ШЕЕЛЕ (1742 — 1786)



Шведский химик, первооткрыватель множества органических и неорганических веществ.

По профессии Шееле был фармацевтом. Современников он поражал мастерским проведением химических опытов. Говорили, что у этого аптекаря золотые руки, он не может дотронуться до какого-либо вещества, чтобы не сделать открытия. Шееле удавалось

получать многочисленные новые вещества, хотя работал он с очень примитивными лабораторными приборами. Используя самодельные устройства из колб, реторт, бутылок, бычьих пузырей, Шееле сумел впервые получить такие вещества, как перманганат калия, этиловый эфир, бензойная кислота, глицерин, описал свойства этиловых эфиров, азотной, соляной, уксусной кислот, серного ангидрида. Он открыл многие неорганические кислоты: фтористоводородную (плавиковую), синильную, фосфорную, мышьяковую; впервые выделил органические кислоты: винную, лимонную, яблочную, щавелевую и др.

В 1772 г. Шееле впервые в истории сумел полу-

чить в лаборатории чистый *кислород*, названный им «огненным воздухом». Однако первооткрывателем кислорода считают Дж. Пристли (1774), так как результаты работ Шееле были опубликованы лишь в 1777 г. в книге «Химический трактат о воздухе и огне». В этой книге были также приведены результаты многочисленных анализов воздуха, проведенных Шееле в 60—70-х гг. XVIII в. Кроме кислорода Шееле обнаружил элементы, впоследствии названные *хлором* и *марганцем*, впервые получил оксид *бария*, триоксиды *вольфрама* и *молибдена*, сероводород и другие соединения *серы, фтора, фосфора*. Почти все элементы, известные химикам в XVIII в., были изучены Шееле.

В возрасте 32 лет Шееле был избран членом шведской Королевской академии наук, его исследования получили признание химиков разных стран. С скромного фармацевта приглашали заведовать кафедрами химии в знаменитые университеты. Шееле отказался от заманчивых предложений. Ведь работа в аптеке облегчала страдания людей и позволяла проводить любимые опыты. Им он отдавал все свободное время, и тогда, по словам ученого, ему становилось так радостно, что «сердце смеялось».

На одной из площадей Стокгольма стоит старинная лабораторная печь. Около нее застыла фигура химика в правой руке щипцы с исследуемым образцом минерала. Это памятник Шееле, раскрывшему много тайн природы.

всего металлургия и химия, стала получать газообразный кислород в нужном количестве.

Кислородное дутье намного повысило производительность металлургических печей и помогло улучшить качество выплавляемого металла. Нужен кислород и для производства многих химических продуктов. С окисления кислородом серы (связанной или самородной) начинается производство одного из самых важных химических продуктов — серной кислоты. Правда, в большинстве окислительных процессов, как и в природе, обычно используется «разбавленный» кислород воздуха.

Роль окислителя — главная роль кислорода на нашей планете. Жидкий кислород применяют как окислитель в реактивных двигателях. Окисление (горение) полезных ископаемых — основа нынешней теплоэнергетики.

КИСЛОТЫ

Кислоты — обширный класс сложных неорганических и органических веществ, способных в водных средах диссоциировать (распадаться) с образованием положительно заряженных ионов водорода H^+ (см. *Электролитическая диссоциация*). Именно им кислоты обязаны кислым вкусом и самим названием. Однако целый ряд веществ обладает кислотными свойствами; допустим, изменяет окраску индикаторов, хотя и не содержит ионов H^+ . Поэтому в 1920-х гг. американский химик Г. Льюис предложил более общее определение кислот, как любых соединений, способных присоединяться к веществам, содержащим свободную неподеленную пару электронов.

Эта теория объясняет кислотные свойства многих соединений, например галогенидов металлов, получивших название кислот Льюиса, или апротонных кислот. К ним относятся трехфтористый бор, пятифтористая сурьма, треххлористый алюминий, четыреххлористый титан и др. Апротонные кислоты нашли широкое применение в химической промышленности как эффективные катализаторы многих промышленных реакций.

Среди обычных протонных кислот различают сильные и слабые, в зависимости от степени диссоциации молекул на ионы в растворе. Сильные кислоты диссоциируют практически нацело, и концентрация протонов в этом случае близка к концентрации самой кислоты. У слабых кислот, например угольной, только небольшая часть молекул диссоциирует на ионы, т. е. концентрация протонов в растворе невелика. Ее можно определить по окраске индикатора (кислотные индикаторы: лакмус, метиловый оранжевый, метиловый красный и др.), по расходу щелочи на нейтрализацию кислоты, а также с помощью специального прибора рН-метра.

Выражение рН введено в химию для удобства оценки кислотности растворов. Это десятичный логарифм концентрации протонов, взятый с обратным знаком. В дистиллированной воде концентрация протонов и анионов OH^- равна $1 \cdot 10^{-7}$, а рН7 (см. *Водородный показатель*).

КЛЕИ

Вязкая масса резинового клея, текучий раствор «жидкого стекла», твердые плитки столярного клея, сыпучий порошок карбамидной смолы — что между ними общего? То, что все они способны образовывать прочную тончайшую пленку между соприкасающимися поверхностями двух кусков одинаковых или различных материалов. При этом пленка не только обладает достаточной прочностью (когезией, от латинского «кохезус» — «связанный», «сцепленный»), но и прочно прилипает к склеиваемым материалам (это называется адгезией — от латинского «адхезио» — «прилипание»).

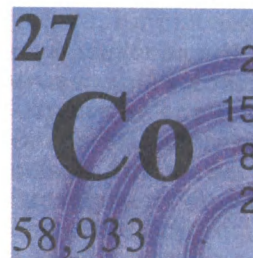
Природа когезии понятна — это то же самое, что прочность любого вещества, основанная на взаимном притяжении атомов и молекул друг к другу. С адгезией дело сложнее: до сих пор среди ученых идут споры, объясняется она межмолекулярным притяжением, электростатическим взаимодействием или образованием химических связей между молекулами клеевого слоя и склеиваемого материала. По-видимому, у разных клеев на разных материалах действуют преимущественно те или иные механизмы адгезии, тем

более что клеев сейчас известно тысячи, а склеиваемым материалам нет числа: *металлы и сплавы*, древесина, пластмассы, *керамика*, бумага, ткани и т. д. Надежно соединить детали из разных, зачастую совсем разнородных материалов — сложная техническая задача, и во многих случаях решить ее можно только с помощью клея, специально подобрав не только его состав, но и способ склеивания.

По составу (в соответствии с химической природой их основного компонента) принято подразделять клеи на неорганические (жидкие стекла), органические (природные и синтетические *полимеры*) и элементоорганические (кремний-, бор-, металлоорганические полимеры). По способу применения различают жидкие клеи (*растворы, суспензии* или жидкие *мономеры*) и твердые клеи (пленки, порошки, прутки). Жидкий клей разливают по склеиваемой поверхности так, чтобы он равномерно по ней растекся и всю ее смочил, иногда дают ему немного подсохнуть, а затем складывают склеиваемые поверхности и плотно прижимают их друг к другу. Обычно жидкие клеи используют для соединения изделий из пористых материалов (древесина, бумага, ткани и т. п.), чтобы остатки растворителя могли удалиться из клеевого слоя диффузией через материал. Если же материал плотный и диффузия затруднительна, то в качестве клея используют мономеры, которые превращаются в полимеры на месте, или сразу берут термопластичный полимер, расплавляют его предварительно или наносят на горячие поверхности. После склеивания и отверждения полимера получают твердую прочную клеевую пленку. Эта пленка может обеспечить передачу статических и динамических нагрузок от одной части склеенного изделия к другой, в интервале температур, в котором сохраняется адгезионная и когезионная прочность основного компонента клея.

КОБАЛЬТ

Кобальт (лат. Cobaltum) — химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 27, атомная масса 58,933.



Этот тяжелый, серебристый, с розоватым оттенком металл (плотность 8,90 г/см³, $t_{пл} = 1494^\circ\text{C}$, $t_{кип} = 2960^\circ\text{C}$) получил свое наименование от названия мифических средневековых рудокопов и металлургов. Руды, похожие на серебряные, не давали серебра; более того, при обжиге таких руд выделялся ядовитый дым. Вот в этой-то руде и был обнаружен шведским ученым Г. Брандтом в 1735 г. новый химический элемент — кобальт.

Брандт установил, что из соединений этого металла можно приготовить красивую синюю краску для стекла. Краски на основе оксида кобальта широко применяют до сих пор. Впрочем, синие стекла и эмали были известны и до Брандта: в гробнице египетского фараона Тутанхамона найдены предметы из синего стекла, в том числе один, окрашенный не медью, а кобальтом.

Кобальт — элемент достаточно редкий, $4 \cdot 10^{-3}\%$ от массы земной коры. В природе чаще всего он встречается в соединениях с *серой* и *мышьяком*. Важнейшие минералы — кобальтовый колчедан $(\text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$, кобальтовый блеск (кобальтин) CoAsS , скуттерудит CoAs_3 , карролит CuCo_2S_4 .

По химическим свойствам кобальт похож на *железо*, но менее активен. При обычной температуре воздух и вода на металл не действуют. При нагревании кобальт взаимодействует с *неметаллами* (кроме азота), а при обычной температуре — с *галогенами* (кроме фтора). В разбавленных *кислотах* кобальт растворяется медленно. Концентрированная азотная кислота пассивирует кобальт.

Более $\frac{3}{4}$ выплавляемого в наши дни кобальта идет на производство специальных сталей и сплавов.

В *металлургию* кобальт пришел не сразу. Еще в начале XX в. он считался бесперспективным для этой отрасли. Сталь с добавками кобальта оказывалась хрупкой и плохо

закалялась. Лишь когда кобальт начали вводить в сталь вместе с хромом, проявились достоинства кобальта как легирующей добавки. Кобальт придает стали износоустойчивость и твердость. Он стал важной составной частью инструментальных быстрорежущих сталей. Широко применяются и жаропрочные сплавы на кобальтовой основе, необходимые оборонной и ракетной технике. Важны также кобальтовые сплавы с особыми магнитными свойствами. Кобальт — ферромагнетик; ферромагнитны и многие его сплавы. Прекрасным материалом для сильных постоянных магнитов оказались *итерметаллические соединения* кобальта с самарием SmCo_5 и некоторыми другими редкоземельными металлами (см. *Редкоземельные элементы*).

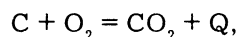
Кобальт входит в число жизненно важных элементов, на его долю приходится 4,5% массы витамина B_{12} .

КОКС И КОКСОВАНИЕ

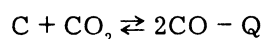
Кокс — серое, чуть серебристое, пористое и очень твердое вещество, более чем на 96% состоящее из *углерода* и получаемое при нагревании различных топлив без доступа воздуха до $950 - 1050^\circ \text{C}$. Процесс получения

кокса в результате переработки природных топлив называется коксованием.

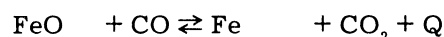
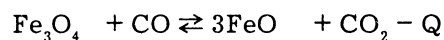
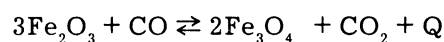
Кокс применяют для изготовления электродов, для *фильтрования* жидкостей и, самое главное, для восстановления *железа* из железных руд и концентратов в доменном процессе выплавки *чугуна*. В доменной печи кокс сгорает, и образуется оксид углерода (IV):



который взаимодействует с раскаленным коксом с образованием оксида углерода (II):



Оксид углерода (II) и является восстановителем железа, причем сначала из оксида железа (III) образуется оксид железа (II, III), затем оксид железа (II), наконец железо:



В результате доменного процесса получается жидкий чугун — сплав железа с примесями, содержащимися в железной руде и каменноугольном коксе, — углеродом, кремнием, марганцем, фосфором и серой (см. *Чугун*).

Коксование возникло в XVIII в., когда истребление лесов для получения древесного

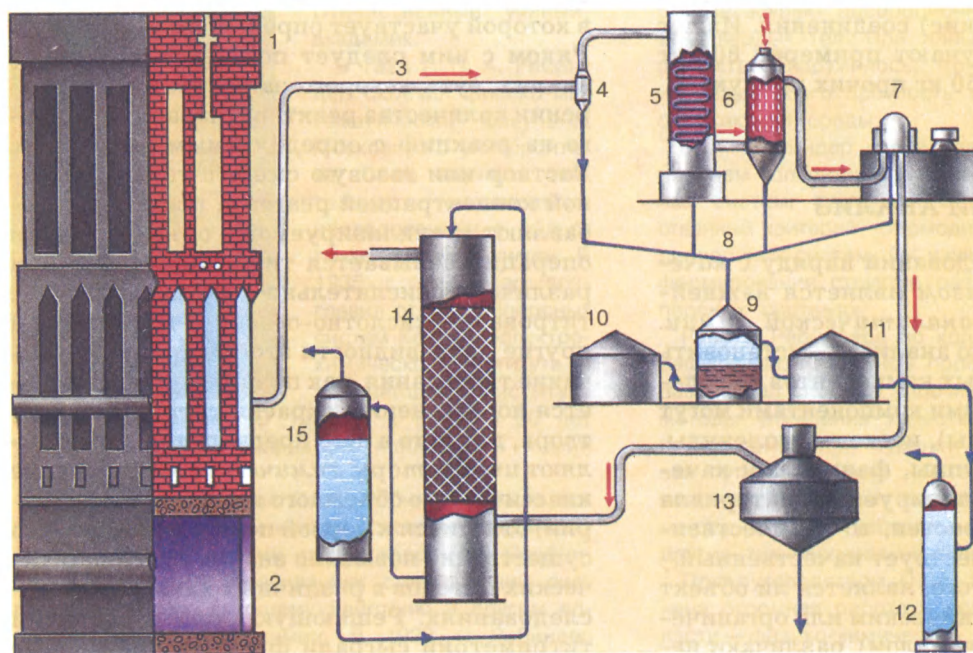


Схема коксования. 1 — коксовая батарея, 2 — сборный канал продуктов горения; 3 — газопровод; 4 — отделитель конденсата, 5 — газовый холодильник; 6 — электрофильтр, 7 — газодувка, 8 — трубопровод для отвода конденсата; 9 — отстойник, 10 — хранилище смолы; 11 — хранилище аммиачной воды, 12 — аммиачная колонна; 13 — сатуратор, 14 — бензольный скруббер; 15 — бензольная колонна.

угля, использовавшегося при выплавке железа, стало угрожающим и потребовалось заменить этот уголь другим топливом. В 1735 г. в Англии была проведена первая доменная плавка на коксе.

В наше время 10% добываемого в мире каменного угля превращают в кокс. Коксование проводят в камерах коксовой печи, обогреваемых снаружи горящим газом. При повышении температуры в каменном угле происходят разнообразные процессы. При 250° С из него испаряется влага, выделяются СО и СО₂; при 350° С уголь размягчается, переходит в тестообразное, пластическое состояние, из него выделяются углеводороды — газообразные и низкокипящие, а также азотистые и фосфористые соединения. Тяжелые углестые остатки спекаются при 500° С, давая полукокс. А при 700° С и выше полукокс теряет остаточные летучие вещества, главным образом водород, и превращается в кокс.

Все летучие продукты поступают в газосборник, а оставшийся раскаленный кокс выталкивают в так называемый тушильный вагон, где его охлаждают (тушат) водой или инертным газом. Летучие вещества при конденсации образуют аммиачную воду и смолу. Часть неконденсирующегося газа используют для нагрева угля в камерах печи; остаток газа, аммиачная вода и смола идут на переработку. Из них получают разнообразные неорганические и органические (главным образом ароматические) соединения. Из 1 т каменного угля получают примерно 800 кг кокса, 150 кг газа и 50 кг прочих продуктов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Эта область исследований наряду с *качественным анализом* является важнейшей составляющей *аналитической химии*. Цель количественного анализа — установить содержание различных компонентов в исследуемом образце. Такими компонентами могут быть элементы (атомы), изотопы, молекулы, функциональные группы, фазы. Если качественный состав анализируемого материала первоначально неизвестен, то количественному анализу предшествует качественный.

В зависимости от того, является ли объект исследования неорганическим или органическим веществом (материалом), различают не-

органический и органический анализ. Если речь идет об определении количества элементов в образцах, то говорят об элементарном анализе. Когда требуется установить содержание соединений, радикалов или функциональных групп, то используемые методы называются молекулярным или функциональным анализом. Специфика органического анализа состоит в том, что исследуемое вещество предварительно подвергают разложению, главным образом на простые неорганические соединения (вода, углекислый газ, азот и т. п.). Определение их содержания не представляет трудностей.

Как и в качественном анализе, в количественном в зависимости от количества вещества, взятого для анализа, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды. Они разнятся по характеру и специфике проводимых аналитических операций. Выбор того или иного метода обусловлен содержанием определяемого компонента и сопутствующих ему. Применение микро- и в особенности ультрамикрометодов требует от исполнителя немалого искусства, тщательной работы и специфической техники эксперимента.

Классическими, исторически возникшими первыми, являются химические методы проведения аналитических операций. Прежде всего нужно назвать весовой анализ. Он основан на определении веса продукта реакции, в которой участвует определяемое вещество. Рядом с ним следует поставить объемный анализ, суть которого заключается в измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Раствор или газовую смесь с точно известной концентрацией реагента постепенно добавляют к анализируемому объекту. Такая операция называется титрованием, причем различают окислительно-восстановительное титрование, кислотное-основное титрование и другие разновидности этой операции. Окончание титрования, как правило, устанавливается по изменению окраски титруемого раствора, для чего в него предварительно добавляют *индикаторы химические*. Становление классического объемного анализа (титриметрии) относится к первой половине XIX в., что существенно повысило значимость аналитических методов в различных химических исследованиях. Решающую роль в развитии титриметрии сыграли французские ученые

Ф. Декрузиль и Ж. Гей-Люссак, а также немецкие — Ф. Мор и К. Фрезениус. Однако достаточно строгая теория титрования была разработана в начале XX в.

Широкое распространение получили аналитические методы, которые ставят во главу угла измерение физических величин, зависящих от количества вещества: физико-химические и физические методы. Сюда относятся электрометрические методы (полярография, потенциометрия, кондуктометрия и т. п.), оптические методы (колориметрия, спектрофотометрия и др.). Их называют инструментальными, поскольку они требуют специальных приборов для проведения и отнюдь не могут удовлетвориться весами и бюретками — важнейшими «орудиями труда» в весовом и объемном количественном анализе.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия — наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных дисперсных систем (см. *Гетерогенные и*

гомогенные системы) и некоторых высокомолекулярных продуктов, а также *поверхностные явления* — физико-химические процессы, протекающие на границе раздела фаз.

Дисперсные системы, являющиеся основным объектом изучения коллоидной химии, состоят из двух или большего числа фаз. В дисперсной системе по крайней мере одна из фаз — дисперсная фаза — распределена в виде мелких частиц в другой, сплошной фазе — дисперсионной среде. Дисперсные системы по размерам частиц делятся на грубодисперсные и высокодисперсные, или коллоидные, системы. В грубодисперсных системах частицы имеют размер от 10^{-6} м и выше, в коллоидных — от 10^{-6} — 10^{-7} до 10^{-9} м.

По агрегатному состоянию дисперсионной среды различают газодисперсные системы — *аэрозоли*, пыль; жидкодисперсные — *золи*, *суспензии*, эмульсии, пены; твердодисперсные — стеклообразные или кристаллические тела с включениями мельчайших твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа.

Коллоидные растворы образуют *клеи*, *крахмал*, *белки*, многие *полимеры*. Коллоидные частицы не оседают даже при длительном хранении из-за непрерывных соударений

ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ РЕБИНДЕР (1898 — 1972)



Отечественный ученый, академик.

В 1924 г. П. А. Ребиндер окончил физико-математический факультет Московского университета. Свою научную деятельность он посвятил исследованиям в области *коллоидной химии*. В 1935 г. Ребиндер возглавил отдел дисперсных систем Коллоидноэлектрохимического института (в дальнейшем Института физической химии). С 1942 г. в течение 30 лет ученый заведовал кафедрой коллоидной химии МГУ.

Первые исследования П. А. Ребиндера были посвящены физико-химическим основам *поверхностных явлений*, адсорбции из растворов (см. *Сорбционные процессы*), смачиванию, стабилизации дисперсных систем, моющему действию и другим вопросам *коллоидной химии*. В 1928 г. Ребиндер

открыл эффект адсорбционного понижения прочности твердых тел. При дальнейшем изучении этого эффекта обнаружилось, что механические свойства, и прежде всего прочность твердых тел, зависят от окружающей среды.

П. А. Ребиндер исследовал одну из центральных проблем коллоидной химии — устойчивость дисперсных систем суспензий и эмульсий, ввел количественный критерий — термодинамическую устойчивость дисперсных систем. Он изучил механизм и кинетику формирования структур различной природы в дисперсных системах.

Работы Ребиндера по коллоидной химии помогли решить многие важные проблемы производства. Он разработал способы упрочнения грунтов, предложил методы улучшения качества глинистых растворов, применяемых при бурении скважин на нефть, указал путь увеличения нефтедобычи из нефтеносных пластов, разработал основы теории твердения цементов и внес усовершенствования в различные другие технологические процессы.

Под руководством П. А. Ребиндера была выполнена огромная работа в новой, основанной им области — физико-химической механике.

частиц с молекулами растворителя за счет теплового движения. Они не слипаются и при ударе друг с другом из-за наличия одноименных поверхностных электрических зарядов.

Коагуляция — явление слипания коллоидных частичек в частицы более крупного размера — происходит при нейтрализации зарядов этих частичек, когда в коллоидный раствор добавляют электролит (см. *Электролиты*). При этом раствор превращается в суспензию. Некоторые органические коллоиды коагулируют при нагревании (клей, яичный белок) или изменении концентрации ионов водорода (*водородного показателя*, см.) в растворе.

Основы коллоидной химии были заложены в 1860-х гг. английским химиком Т. Грэмом. В 1861 г. он ввел понятие о «коллоидах» (от греческого слова «колла» — «клей») и «кристаллоидах», а в 1864 г. предложил термины «золь» и «гель».

Первоначально под коллоидами понимали особую группу веществ, которые в растворе диффундируют очень медленно и не проходят через полупроницаемые перегородки, например пергамент. Однако в начале XX в. было доказано, что в виде коллоида может быть получено любое вещество и, следовательно, нужно говорить не о коллоидных веществах, а о коллоидном состоянии вещества. Это состояние универсально, поскольку при соответствующих условиях в него может перейти практически любое твердое тело или жидкость. Многие минералы, природные воды, вирусы, мышечные и нервные клетки, кровь — все это коллоидные системы. Установлена связь между коллоидно-химическими свойствами почвы и ее плодородием. Историю развития жизни на Земле одновременно можно считать и историей эволюции коллоидного состояния вещества.

Для изучения коллоидных систем созданы специальные методы: ультрацентрифугирование, ультрафильтрация, диализ и электродиализ, электроосмос, электрофорез и др.

Нет ни одной отрасли практики, где не приносило бы реальной пользы знание закономерностей коллоидов. Они помогают бурить горные породы и обрабатывать особо твердые сплавы, способствуют выбору наиболее рациональных путей использования *поверхностно-активных веществ*.

Коллоидную химию интересуют такие, ка-

залось бы, разнородные явления, как самопроизвольное образование или разрушение эмульсий, флотация, застуднение жидких дисперсных систем, образование оползней и плывунов. От коллоидно-химических свойств исходных материалов зависит качество цемента, фарфора, красок, синтетических волокон. Наряду с *биохимией* коллоидная химия составляет фундамент учения о биологических структурах.

Принципы коагуляции широко используют при очистке сточных вод промышленных предприятий, особенно в производствах органического синтеза.

КОЛОРИМЕТРИЯ

Колориметрия (в переводе с латинского — «измерение цвета») — в *аналитической химии* метод *количественного анализа*, основанный на определении концентрации вещества по интенсивности окраски *растворов*.

Для тех, кто работает с растворами, очень важно уметь быстро определять концентрацию растворенного вещества. Проще всего эта задача решается, когда исследуемое вещество окрашено: чем больше его в растворе, тем интенсивнее окраска. Нужно взять испытуемый раствор и сравнить его окраску с другим, эталонным раствором того же вещества известной концентрации. Пользуясь набором эталонных растворов, легко подобрать такой, который имеет подобную интенсивность окраски и, следовательно, ту же концентрацию вещества в растворе.

Для сравнения концентрации испытуемого и эталонного растворов они должны быть налиты в сосуды равной толщины. Так и устроен простейший из колориметров (приборов для измерения окраски растворов) — визуальный. С помощью фотоэлектрических колориметров концентрация определяется путем измерения количества света, поглощенного раствором. Степень поглощения света раствором, или его оптическая плотность, прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе.

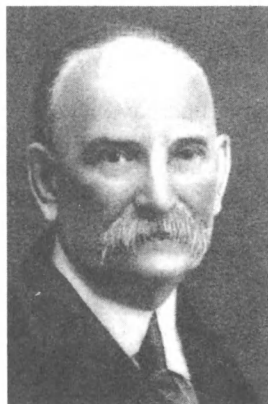
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Состав и строение координационных соединений не укладываются в рамки обычной теории валентности (см. *Валентность*). Основу теории химического строения составляет понятие химической связи, которая образуется электронами от каждого из связанных атомов. Но, оказывается, существуют соединения (и их очень много), где два соседних атома связаны парой электронов, ранее принадлежавших одному атому. Такая связь называется донорно-акцепторной или

координационной. Так построены соли аммония NH_4^+ , ферроцианида $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, практически все кристаллогидраты и карбонилы тяжелых металлов, например, в частности, карбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

По мере развития химии, открытия и изучения новых соединений ученые все чаще стали сталкиваться с координационными соединениями. Для объяснения их строения и свойств в 1893 г. швейцарским химиком А. Вернером была разработана координационная теория, в основу которой легли положения стереохимии и теории электролитиче-

НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ (1860 — 1941)



Русский химик-неорганик, академик, специалист по химии координационных соединений, создатель физико-химического анализа.

После окончания Петербургского горного института Курнаков с 1882 г. преподавал в Горном институте галургию — область химической технологии, посвященную извлечению солей из рас-

творов, и металлургию. Решению важных проблем этих наук ученый посвятил свои основные работы. Докторской диссертацией «О сложных металлических основаниях» (1893) Курнаков положил начало систематическому изучению в России координационных соединений.

Изучение сплавов металлов привело Н. С. Курнакова к результатам, которые потребовали пересмотра сложившихся представлений о природе веществ. При исследовании важного свойства двойных металлических сплавов — их вязкости — ученый обнаружил, что помимо широко распространенных химических соединений постоянного состава существуют вещества, состав которых может изменяться. Первые Н. С. Курнаков назвал дальтонидами — в честь английского химика Дж. Дальтона, теоретически опре-

делившего неизменный состав химических соединений. Соединения второго типа — бертоллидами — в честь французского химика К. Бертолле, который допускал переменный состав веществ еще в начале XIX в. (см. *Стехиометрия*). В наши дни получены тысячи соединений, состав которых не отвечает стехиометрическим законам, — оксиды, сульфиды, карбиды и т. д.

В 1912—1914 гг. Курнаков создал метод определения состава веществ в термодинамических равновесных системах — растворах и сплавах — без разделения смесей. Физико-химический анализ (так называется этот метод) заключается в изучении диаграмм зависимости физических свойств от состава систем. Курнаков в 1908—1913 гг. разработал основные диаграммы, позволившие определить зависимость от их состава таких важных свойств многокомпонентных систем, как электропроводность, твердость. Результаты этих работ дали возможность выбрать оптимальные способы организации в нашей стране производств кислотостойких, антикоррозийных и высокопрочных сплавов для различных областей промышленности.

В 1918 г. Н. С. Курнаков организовал Институт физико-химического анализа. В 1934 г. на базе этого института в Москве было создано ведущее отечественное научно-исследовательское учреждение по неорганической химии — Институт общей и неорганической химии, которому в 1944 г. было присвоено имя Н. С. Курнакова.

ской диссоциации. По Вернеру, комплексные, или координационные, соединения построены следующим образом: в центре молекулы находится один *атом* или *ион металла*. Вокруг него расположены атомы и их группы, связанные с центральным атомом координационными связями. Эти атомы и группы называются *лигандами*. Типичные лиганды — анионы кислот (кислотные остатки) и некоторые нейтральные молекулы (обычно небольшого размера, содержащие атомы кислорода, азота, фосфора, серы и др.). Наиболее распространенные лиганды в комплексных соединениях — вода, аммиак, оксид углерода (II). Общее число молекул или ионов, непосредственно связанных с центральным атомом, называется координационным числом.

Известны молекулы с координационными числами от 1 до 12 (чаще всего встречаются 4 и 6). Лиганды вместе с центральным атомом образуют внутреннюю сферу комплекса. Известны координационные соединения, состоящие только из внутренней сферы, например карбонилы железа, никеля, хрома. Но в большинстве случаев вокруг внутренней сферы образуется еще и внешняя — из ионов, не связанных непосредственно с центральным атомом или ионом. Эти ионы обычно располагаются по вершинам правильных многогранников вокруг внутренней сферы и во многих химических реакциях участвуют различным образом: внутренняя сфера — как один многозарядный ион, внешняя сфера — как обычные ионы. Простейший пример

АЛЬФРЕД ВЕРНЕР (1866 — 1919)



Швейцарский химик-неорганик, создатель координационной теории строения соединений. В 1893 г. немецкий «Журнал неорганической химии» опубликовал статью А. Вернера «О строении неорганических соединений», в которой он выдвинул теорию, позволившую объяснить особенности строения значительного класса веществ — координационных, или комплексных, соединений.

ных, или комплексных, соединений.

К началу 90-х гг. XIX в. был накоплен большой экспериментальный материал по химии координационных соединений кобальта, платины, хрома, иридия, железа и других металлов.

Вернер распространил стереохимические представления (см. *Стереохимия*) на область комплексных соединений. Созданная им координационная теория позволила представить пространственное строение этих соединений. Ученый предположил, что комплексные соединения с координационным числом 6 имеют пространственное строение октаэдра, а с координационным числом 4 — плоского квадрата.

В 1911 г. А. Вернер обнаружил предсказанные ранее оптически активные неорганические изомеры — соединения кобальта, хрома, железа. Это было крупным успехом координационной теории. Оптиче-

ская активность перестала быть специфическим свойством молекул с асимметрическим атомом углерода (см. *Стереохимия*).

Вернер составил грандиозную программу изучения нового класса соединений и сумел силами своей научной школы заложить основу химии координационных соединений. Работы Вернера наметили пути дальнейшего развития *неорганической химии* и выявили общность в эволюции представлений о структуре и свойствах органических и неорганических веществ.

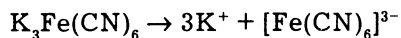
На основе координационной теории в наши дни объясняется химическое строение таких важных веществ, как *хлорофилл*, *гемоглобин*, *лаки*, *ферменты*.

Научные интересы Вернера не ограничивались разработкой проблем химии координационных соединений. В 1905 г. он предложил близкий к современному вариант длиннопериодной системы химических элементов (см. *Периодическая система химических элементов*), а в 1907 г. разработал новую теорию кислот и оснований, которая стала важной предпосылкой создания в 1920-х гг. теории кислотно-основного катализа.

В 1913 г. А. Вернер был удостоен Нобелевской премии «за изучение сочетаний связей атомов в молекуле, проведенное ранее, и за открытие новой области науки, связанной с неорганической химией».

В нашей стране идеи Вернера в области строения координационных соединений развивали Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, А. А. Гринберг и другие химики.

такого координационного соединения — феррианид калия, который диссоциирует (распадается) в водном растворе по уравнению:



Координационные соединения устойчивы и в твердом виде, и в растворах, и в расплавах, что объясняется прежде всего довольно высокой прочностью координационных связей — до 500 кДж/моль. Первоначально химия этих соединений создавалась и изучалась как раздел неорганической химии, но впоследствии были получены экспериментальные доказательства, что координационные соединения могут образовываться и из органических молекул, с центральным атомом тяжелого металла или без него. Более того, детальное изучение состава и структуры почти всех ферментов, многих гормонов, хлорофилла, гемоглобина крови, некоторых лекарств и других биологически активных веществ показало, что это координационные соединения, как правило, очень сложного строения. Интересно, что во многих из них лигандами служат не отдельные атомы или мелкие молекулы, а отдельные, казалось бы нейтральные, группировки той же молекулы, которая связана с центральным атомом ионной или ковалентной связью (см. *Химическая связь*). Органическая молекула изгибается и присоединяется к центральному атому двумя своими концами, с одной стороны — ионной связью, с другой — донорно-акцепторной. Такие соединения называются внутрикомплексными. Именно благодаря этим особенностям образования координационных соединений многие жизненно важные соединения имеют строго упорядоченную химическую структуру.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Процесс самопроизвольного разрушения металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. Такое разрушение происходит под влиянием кислорода, воздуха, влаги, оксидов серы, азота и других химически активных веществ. В соленой воде металлы разрушаются намного быстрее, чем в пресной. Самое известное проявление коррозии — ржавчина на поверхности стальных и

чугунных изделий. Потери от коррозии причиняют огромный ущерб. Ей подвержены не только металлы, их сплавы, но и строительные материалы, в частности бетон.

Больше всего страдают от коррозии сплавы на основе железа — главные материалы современной техники. «Ржа ест железо» — поговорка старая, но точная. Около 10% добытого металла теряется безвозвратно. Ржавчина (ее состав $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) непрочно и рыхла. За коррозией следует эрозия — разрушение металлических изделий в результате механических воздействий, после чего металл уже непригоден. Все же примерно $\frac{2}{3}$ металлолома возвращается в производство после переплавки в мартеновских печах и конвертерах.

Скорость коррозии в технике измеряют в граммах разрушенного металла за 1 ч с 1 м² металлической поверхности. Если эта величина не превышает 0,1 г/м², металл считается коррозионностойким; если же она достигает 3 г/м² и больше — малостойким. Металлы, теряющие с 1 м² поверхности больше 10 г в час, называют нестойкими.

Коррозионные разрушения бывают сплошными и местными, равномерными и неравномерными. Особенно опасна межкристаллитная коррозия, которая, не разрушая металл с поверхности, распространяется вглубь по границам составляющих металл частиц кристаллов. Известны случаи избирательной коррозии, например обесцинкование латуней, когда под действием внешних факторов сплав обедняется одним из важных компонентов, в данном случае цинком.

Коррозия считается химической, если после разрыва металлической связи атом металла вступает в непосредственное взаимодействие с окислителем, и электрохимической, если в результате взаимодействия с внешней средой образующийся ион (катион) вступает в связь не с окислителем, а с другими компонентами коррозионной среды. А в общем суть любого коррозионного процесса состоит в изменении состояния атома и удалении его из кристаллической решетки металла.

Существует много способов борьбы с коррозией. Можно защищать металл от нее, уменьшая агрессивность среды, в частности введением в эту среду ингибиторов — замедлителей коррозионных процессов. Разные металлы обладают различной химической

стойкостью и, следовательно, неодинаковой устойчивостью к коррозии. В состав нержавеющей стали добавляют коррозионностойкий хром. Хромом и некоторыми другими не поддающимися коррозии металлами покрывают (обычно электрохимически) поверхность многих металлических изделий. Коррозии противодействуют и другие покрытия: лакокрасочные, эмалевые, пленочные, органосиликатные.

Химиками разработаны также препараты, называемые преобразователями ржавчины. Под действием этих веществ рыхлая ржавчина преобразуется в твердый, устойчивый к механическим и химическим воздействиям грунтовый слой, на который можно наносить краску или эмаль.

КРАСИТЕЛИ И КРАСКИ

С давних пор люди использовали краски для того, чтобы придать окружающим их предметам радующее глаз разнообразие цветов. Для этого использовали природные соединения, иногда химически очень простые, чаще довольно сложные. Если читатель когда-то собирал чернику, то знает, как трудно отмыть руки от оставленных ею красносиних следов. А смыть со скатерти следы пролитого гранатового сока почти невозможно. Многие соки и отвары могли бы быть красками. Отваром луковой шелухи, например, издавна пользуются при крашении пасхальных яиц. Синий краситель индиго извлекали из листьев тропического растения индигоферы, а драгоценный ярко-красный кармин — из высушенных телец самок кошенили — насекомого, обитающего на кактусах.

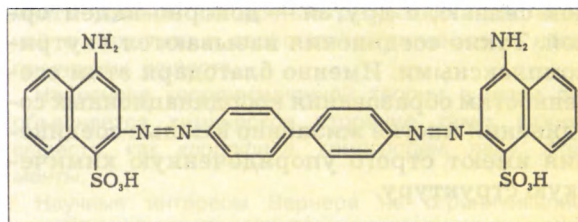
Около трех десятков природных красителей применяли в течение многих веков. В наши дни используются главным образом синтетические красители — известные многие их тысячи. Промышленное производство одного из них — мовеина — было начато еще в середине прошлого века, в 1857 г. Мовеин, а вслед за ним и фуксин стали получать при окислении технического анилина. Это первые из большой группы анилиновых красителей, применяемых для крашения тканей.

Несколько слов о терминологии, о том, чем различаются понятия «краситель», «краска», «пигмент».

Красителями называют вещества, получаемые методами органического синтеза и предназначенные для окраски различных материалов, прежде всего тканей. Краски — это смеси зачастую природных красящих и связующих веществ, предназначенные для поверхностного окрашивания различных изделий. Пигменты — нерастворимые красители и некоторые окрашенные неорганические соединения.

Масляные краски обычно состоят из тонкоизмельченного пигмента, рассредоточенного в массе пленкообразующего вещества — олифы, раньше получаемой только из растительных масел (вот почему краски масляные). Сейчас с натуральными олифами успешно конкурируют синтетические и полусинтетические — глифталевые и др. Среди важнейших минеральных пигментов — диоксид титана TiO_2 — белого цвета, сажа (почти чистый углерод) — черного цвета, красная киноварь HgS , вишнево-красный сурик и желтая охра — природный гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с примесью глины. В качестве пигментов широко используются также соединения *хрома, свинца, кадмия, кобальта, меди, марганца...*

Крашение — сложный физико-химический процесс, в результате которого между молекулами, составляющими ткань, и молекулами красителя образуются достаточно прочные связи.



Структурная форма красителя — конго красного.

Шерсть и шелк — волокнистые материалы белкового происхождения — окрасить сравнительно просто. В белковых молекулах кератина шерсти и фиброина шелка есть и основные и кислотные группы атомов. Поэтому с основными красителями шерсть и шелк взаимодействуют как *кислоты*, а с кислотными — как *основания*. В результате этих реакций образуются вещества, прочно удерживаемые на волокне химическими связями. Сложнее обстоит дело с целлюлозными (хлопчатобумажными) и особенно химическими волокна-

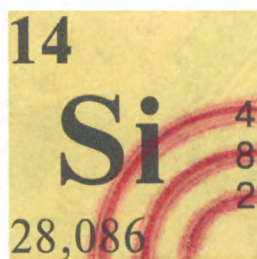
ми. Целлюлоза — вещество нейтральное, поэтому, чтобы закрепить краситель на таком волокне, приходится обрабатывать ткани определенными химикатами, обладающими свойствами слабых кислот. После этого волокно можно окрасить основными красителями.

Цвет красителя зависит прежде всего от особенностей его химического строения. Существует теория цветности, согласно которой глубокая и интенсивная окраска органических соединений определяется системой сопряженных двойных связей, наиболее устойчивой в изо- и гетероциклических соединениях. В технологии красителей некоторых классов (азокрасителей, фталоцианиновых красителей и др.) большое значение имеет образование комплексных соединений с металлами — хромом, алюминием, железом и др.

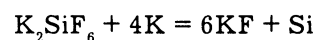
Сырье для производства красителей и пигментов разнообразно, но особенно важны для него ароматические углеводороды — бензол, толуол, нафталин, антрацен, ксилол (см. *Ароматические соединения*) — и их производные.

КРЕМНИЙ

Кремний (лат. Silicium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 14, атомная масса 28,086.



Как самостоятельный химический элемент кремний был открыт в 1823 г. шведским химиком *Й. Берцелиусом*. Нагревая фторосиликат калия с калием, он получил свободный кремний в аморфном состоянии:



Кристаллический кремний приготовил в 1855 г. французский химик А. Сент-Клер Девилль. Латинское название «силициум» происходит от «силакс» — «кремень».

Кремний — второй по распространенности элемент, после кислорода (27,6% от массы земной коры), один из главных элементов неживой природы. Его соединения — силика-

ты и алюмосиликаты — составляют 75% от массы земной коры. В природе кремний встречается лишь в виде соединений, и почти всегда наряду с кремнием в их составе есть и кислород, а его оксид (IV) SiO_2 — важнейшее природное неорганическое соединение.

Кристаллический кремний построен из кристаллов того же типа, что и алмаз. Это вещество серо-стального цвета, с металлическим блеском (плотность 2,33 г/см³, $t_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3249^\circ\text{C}$). Мелкокристаллический кремний имеет бурую окраску.

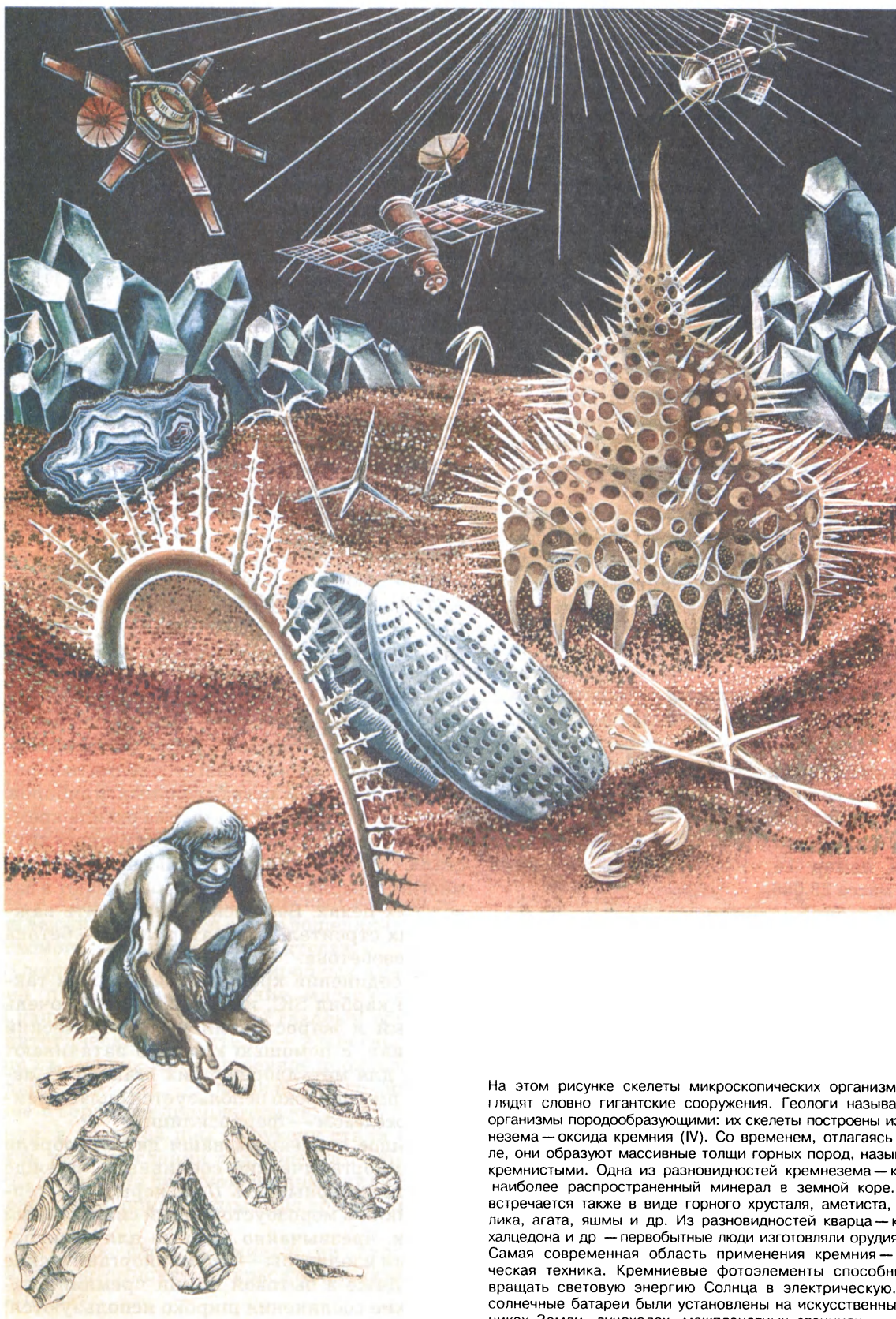
Химическая активность кремния невысока. При комнатной температуре он соединяется только со фтором, при нагревании — с хлором, галогенами, серой, при высокой температуре — со многими металлами, образуя тугоплавкие высокотвердые силициды.

Чистый кремний стал одним из самых важных полупроводниковых материалов. Он работает в современных радиоприемниках, в фотоэлементах. Кремниевые фотоэлементы могут превратить в электрическую энергию до 15% воспринятой ими солнечной энергии. Поэтому на космических кораблях, луноходах, искусственных спутниках Земли работают кристаллы кремния, объединенные в солнечные батареи.

Из оксида кремния (IV) — чистого песка — выплавляют кварцевое стекло для сложных оптических устройств, изготовления лабораторной посуды и осветительных приборов. Крупнокристаллическая форма оксида кремния (IV) известна под названием горного хрусталя. Сейчас такие кристаллы, необходимые многим отраслям техники, выращивают в заводских цехах. Без песка не получить важнейших строительных материалов — бетона и железобетона.

Из соединений кремния очень важен также его карбид SiC , или карборунд, — очень твердый и жаростойкий кристаллический материал, с помощью которого затачивают резцы для металлорежущих станков. В металлургии широко используется сплав кремния с железом — ферросилиций.

Большое значение в наши дни приобрели кремнийорганические соединения, прежде всего полимерные (см. *Полимеры*). Это теплостойкий и морозоустойчивый силиконовый каучук, чрезвычайно важные для электротехники изоляторы — кремнийорганические лаки. Даже в бытовой химии кремнийорганические соединения широко используются:



На этом рисунке скелеты микроскопических организмов выглядят словно гигантские сооружения. Геологи называют эти организмы породообразующими: их скелеты построены из кремнезема — оксида кремния (IV). Со временем, отлагаясь в земле, они образуют массивные толщи горных пород, называемых кремнистыми. Одна из разновидностей кремнезема — кварц — наиболее распространенный минерал в земной коре. Кварц встречается также в виде горного хрусталя, аметиста, сердолика, агата, яшмы и др. Из разновидностей кварца — кремня, халцедона и др. — первобытные люди изготавливали орудия труда. Самая современная область применения кремния — космическая техника. Кремниевые фотоэлементы способны превращать световую энергию Солнца в электрическую. Такие солнечные батареи были установлены на искусственных спутниках Земли, луноходах, межпланетных станциях.

обработанная ими одежда меньше загрязняется и мнется.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Кристаллизация — процесс образования кристаллов из раствора, расплава, а иногда и из газовой фазы. На нем основывается производство искусственных кристаллов технического и ювелирного назначения. В наибольших масштабах производится искусственный кварц.

Синтетический кварц получают из природного — низкосортного, мелкокристаллического, в основном из речного песка. Сырье по-

Виды кристаллов: 1 — снежинка; 2 — кристаллы морской соли, 3 — кристаллы различных органических веществ, 4 — кварц, 5 — так растут грани идеального кристалла; 6 — искусственно выращенные кристаллы сапфира в форме трубочек, 7 — искусственно выращенный кристалл сегнетовой соли, 8 — растущий пластинчатый кристалл паратолуидина в поляризованном свете. Видны ступени роста



мещают в автоклав, который затем заполняют концентрированным раствором соды. Аппарат закрывают крышкой, к которой подвешены затравочные тонкие пластины из природного или синтетического монокристалла кварца. При повышенных температуре и давлении в автоклаве образуется насыщенный и даже перенасыщенный раствор кремнезема, и из него на затравку постепенно нарастают все новые и новые количества SiO_2 .

Монокристалл кварца растет со скоростью порядка 1 мм в сутки и достигает нескольких килограммов. Подобным же образом выращивают другие искусственные минералы: корунд, карборунд, криолит, фианиты, слюды и т. д.

Но процессы кристаллизации важны не только для минерального синтеза. В *химической технологии*, к примеру в производстве соды, без нее тоже не обойтись. Кристаллизация помогает также выделить отдельные вещества из смесей. Например, из сильвинита $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ получают хлорид калия при охлаждении насыщенного раствора. В результате охлаждения KCl кристаллизуется, а NaCl остается в растворе. Этот процесс используется в производстве калийных удобрений.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

Кристаллохимия — наука, изучающая пространственное расположение и химические связи атомов в кристаллах, а также зависимость между химическим составом, структурой кристалла и комплексом его химических, физических и биологических свойств. Как и всякая наука, она имеет свои методы, язык и законы. Идентифицировано около 100 000 кристаллических структур (примерно 15 000 неорганических и более 80 000 органических соединений) — от простых веществ до белков и вирусов.

Главный метод кристаллохимии — рентгеноструктурный анализ. С его помощью определено более 40 000 кристаллических структур — пространственных расположений атомов (ионов, молекул) в кристалле, характеризующихся конкретными значениями межатомных расстояний и валентных углов.

Языком кристаллохимии служат термины кристаллографической симметрии. И это не

Элементы симметрии кристаллов: 1 — плоскость симметрии, 2 — ось симметрии, сингонии, 3 — триклинная, 4 — моноклинная, 5 — ромбическая, 6 — тетрагональная, 7 — тригональная, 8 — гексагональная, 9 — кубическая.

удивительно: ведь кристаллохимия возникла на стыке двух наук — *химии* и кристаллографии. Существуют 32 вида симметрии кристаллов (многогранников), которые обобщены в 7 систем — сингоний: триклинную, моноклинную, ромбическую, тригональную, тетрагональную, гексагональную и кубическую (см. рис.). Первые три сингонии относят к низшей, три следующие — к средней и последнюю (кубическую) — к высшей категории.

Есть в кристаллохимии два основных закона, сформулированные В. Гольдшмидтом (Норвегия) и А. Ф. Капустинским (Россия). Эти законы говорят о факторах, определяющих структуру и энергию кристалла. Имеется и ряд кристаллохимических закономерностей, например «пять правил Полинга», названных по имени американского ученого Л. Полинга и отражающих принципы построения сложных ионных кристаллов (см. *Химическая связь*). Сформулированы также принципы структурной организации кристаллов отдельных классов соединений: принцип плотнейшей упаковки молекулярных кристаллов (А. И. Китайгородский), принцип определяющей роли крупных катионов в построении силикатных структур (Н. В. Белов) и др.

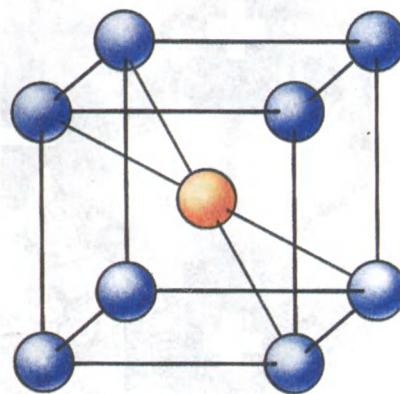
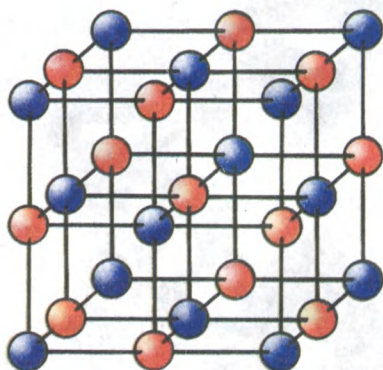
По объектам изучения выделяют неорганическую и органическую кристаллохимию, кристаллохимию белков и реже — жидких кристаллов.

В 1925 — 1930 гг. были определены структуры *силикатов* — кремнекислородных минералов, слагающих 80% земной коры. Оказалось, что все они принадлежат к четырем структурным классам: островные, цепочечные, слоистые и каркасные.

С 1930-х гг. в кристаллохимии принято подразделять все кристаллы на гомодесмические (с одинаковым типом связи между атомами) и гетеродесмические (с разными типами связи). Примером первых могут служить кристаллы алмаза, примером вторых — графита. Однако в последнее время доказано, что абсолютно гомодесмических кристаллов не существует, поскольку даже в алмазе не все атомы углерода связаны одинаково.



По своему строению кристаллы отличаются большим разнообразием. На рисунках: *слева* — кристаллическая решетка каменной соли NaCl. красные шары — ионы Na^+ , голубые — ионы Cl^- . *Справа* — кристаллическая структура хлорида цезия CsCl: светлый шар — ион цезия Cs^+ , голубые шары — ионы хлора Cl^- .



Характерный признак кристалла — упорядоченное периодическое расположение составляющих его частиц (*атомов, ионов, молекул*). Оно отражено в понятиях кристаллической решетки и ячейки. На рисунках видно, что решетка — трехмерный план расположения атомов в структуре кристалла.

Многие физические и химические свойства кристаллов зависят от наличия в их структуре дефектов (вакансий, примесей, дислокаций и др.), вызванных условиями роста кристаллов (среда, температура, давление) в природе, лаборатории, промышленных установках. Дефекты могут ухудшать качество

материалов. Но иногда они просто необходимы. Так, в начале 1960-х гг. с целью получения материалов, требующихся для создания квантового генератора — лазера, в лабораториях активно «искажали» структуру CaWO_4 , вводя в нее ионы Ho^{3+} , Tm^{3+} и др.

Кристаллохимия имеет важное практическое значение. С ее помощью получены высокотемпературная сверхпроводящая керамика, твердые электролиты и многие другие материалы. Ее теоретические выводы оказывают влияние на развитие химии и физики твердого тела, *геохимии*, минералогии и материаловедения.

Л

ЛАЗЕРНАЯ ХИМИЯ

Это недавно сформировавшееся направление химических исследований изучает процессы, которые вызываются лазерным излучением. Существенное значение имеют специфические его свойства, обусловленные прежде всего высокой монохроматичностью. Тем самым достигается селективность возбуждения определенного вида молекул, тогда как молекулы иных видов не возбуждаются. Поскольку лазерное излучение характеризуется высокой интенсивностью, то удастся получать возбужденные молекулы или радикалы в высоких концентрациях.

Различают тепловое и фотохимическое воздействие лазерного излучения на протекание химических реакций. В первом случае тепловая энергия в очень короткое время подводится к определенному месту реакционной системы, причем достигается температура в несколько тысяч градусов. Подобный нагрев практически невозможно осуществить другими способами. Кроме того, «точечность», локальность нагрева исключает нежелательный контакт реагирующих веществ с нагреваемой поверхностью реактора. Во втором случае становится возможным достигать таких концентраций возбужденных молекул или радикалов, которые во много раз превышают равновесное значение при данной температуре.

Лазерное излучение нашло большое применение в химии. С наибольшей эффективностью его используют для получения дорогостоящих продуктов и предметов (разделения изотопов, синтеза особо чистых или труднодоступных веществ, создания интегральных схем микроэлектроники). В биохимических исследованиях лазеры применяют в целях воздействия на различные «фрагменты» макромолекул (на остатки аминокислот белков). Применение лазерного излучения в химической технологии и промышленности — дело будущего. Скорее всего, в крупнотон-

нажных производствах лазеры будут инициировать процессы, основанные на цепных реакциях.

ЛАКИ

Лаки — растворы веществ, в подавляющем большинстве случаев *высокомолекулярных соединений*, в органических растворителях, которые после нанесения на твердую поверхность и высыхания образуют прозрачную, прочную и твердую пленку, предохраняющую изделие от механических, химических и других воздействий.

Поверхность старинной шкатулки покрыли лаком, чтобы сделать ее красивее, дольше сохранить резьбу и узор. Совсем для других целей протягивают через ванночки с лаком тонкие электрические провода. Лаки не проводят тока, и в тех случаях, когда нужна тонкая, но равномерная и надежная электроизоляция, обязательно прибегают к лакировке. И чаще всего лаки применяют для того, чтобы защитить изделия от вредных воздействий внешней среды.

Природные пленкообразующие вещества — основа старинных лаков. Больше трех тысячелетий пользуются в качестве художественного лака соком лакового дерева, растущего на юге Азии. С незапамятных времен используют и шеллачный лак — спиртовой раствор природной смолы шеллака. Известно, что еще в VIII в. применяли лаки на основе высыхающих растительных масел.

Лаки можно получить практически из любых пленкообразующих *полимеров* — нужно лишь подобрать соответствующий растворитель. Технология нанесения лаков в принципе проста и зависит, как правило, лишь от вязкости раствора и летучести растворителя. В течение многих десятилетий очень широко применяли битумные лаки — растворы



Полиэфирные лаки широко используются для отделки мебели и различных художественных изделий

природных или искусственных битумов (органических веществ, получаемых при переработке нефти, торфа, угля) в уайтспирите, ксилоле, скипидаре и других растворителях. Используют их и до сих пор, поскольку они надежно защищают металл от коррозии, а дерево — от поражения грибками и разрушающего действия влаги. Электроизоляционные свойства этих лаков также вполне удовлетворительны. Но с 20-х гг. нашего века битумным лакам составили конкуренцию лаки на основе эфиров целлюлозы, а спустя еще десятилетие — синтетических смол.

Сейчас в промышленности чаще всего используют лаки на основе алкидных смол — полимеров, образующихся при взаимодействии многоатомных спиртов с многоосновными кислотами. Чтобы лаковая пленка стала тверже, но при этом не приобрела нежелательную хрупкость, алкидные смолы модифицируют (видоизменяют), вводя в них какифоль, добываемую из смолы хвойных деревьев, и жирные кислоты (обычно в виде растительных масел). Добавляя в эти лаки красители и пигменты, готовят эмали для покраски автомобилей, станков, вагонов, сельскохозяйственных машин. (Заметим тут же, что это не настоящие эмали; эмалями называют стеклообразные вещества, используемые как покрытие для материала.)

В наше время лаки получают чаще всего на основе кремнийорганических полимеров, синтетических смол. А вот область использования перхлорвиниловых лаков, получае-

мых также из органических полимеров, весьма ограничена, поскольку прочность прилипания к металлу у них явно недостаточна. Применяют их лишь для покрытия изделий из дерева.

Некоторые лаки — битумные, масляные, эпоксидные — используют в качестве электроизоляционных материалов. В большом количестве лаки применяют как основу для приготовления лакокрасочных материалов, и в частности эмалевых красок для художественных и промышленных изделий.

ЛАНТАНОИДЫ

Лантаноиды (лантаниды) — семейство из 14 химических элементов с атомными номерами от 58 (церий) до 71 (лютеций). Это элементы: церий (58), празеодим (59), неодим (60), прометий (61), самарий (62), европий (63), гадолиний (64), тербий (65), диспрозий (66), гольмий (67), эрбий (68), тулий (69), иттербий (70) и лютеций (71). Все они принадлежат к семейству *редкоземельных элементов*. Название «лантаноиды» означает «подобные лантану», но употребляется и другое — «лантаниды», т. е. «идущие за лантаном». Первое название лучше отражает свойства этих элементов, очень похожих на лантан и друг на друга; в своих соединениях они преимущественно проявляют степень окисления +3.

Причина такого сходства — в особенностях построения электронных конфигураций их атомов. У всех 14 элементов — от церия до лютеция — две внешние электронные оболочки атомов практически остаются неизменными. На одной из подоболочек 3-й снаружи *N*-оболочки, на 4*f*-подоболочке, 14 мест остаются незанятыми, и 14 электронов заполняют эти свободные места. *N*-оболочка мало влияет на химические свойства лантаноидов. Поэтому их разделение всегда представляло трудную задачу для химиков. Наиболее эффективные методы разделения — жидкостная экстракция и ионообменная хроматография. Они позволяют получать соединения отдельных лантаноидов в достаточно чистом виде, хотя некоторые из них стоят пока дороже золота.

Между тем химию лантаноидов нельзя считать такой уж однообразной. Многие лантаноиды проявляют и иные степени окисления.

Известны соединения, где церий, празеодим, тербий и диспрозий находятся в степени окисления +4, самарий, европий и иттербий в степени окисления +2. Лантаноиды — активные металлы, образуют довольно сильные основания, в свободном виде заметно различаются по свойствам.

В периодической системе все лантаноиды помещаются в III группе в одной клетке с лантаном, а их ряд расшифровывается в нижней части таблицы элементов. Такое расположение лантаноидов ныне общепринято. Известны и другие варианты их размещения в системе, не получившие сколько-либо широкого распространения.

							57 La
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	
65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	

Ряд лантаноидов.

Заполняющаяся *N*-оболочка в атомах лантаноидов играет роль своеобразного экрана, ослабляющего притяжение ядром внешних электронов, поэтому не происходит резкого уменьшения их атомных радиусов по мере роста *Z* (заряда атомного ядра). Этот эффект называется лантанидным сжатием (термин был предложен в 1925 г. норвежским геохимиком В. Гольдшмидтом). Оно приводит к тому, что следующие за лантаноидами элементы (*гафний, тантал, вольфрам*) очень похожи на своих предшественников по группам (*цирконий, ниобий и молибден*) из-за близости величин атомных радиусов.

В наши дни большинство лантаноидов широко используются в технике: это сплавы, легированные церием; неодимовое стекло; люминофоры для цветного телевидения, активированные европием. Небольшие добавки лантаноидов к стали, чугуну, алюминиевым и магниевым сплавам увеличивают их стойкость к коррозии, жаропрочность. Сплав церия с железом (мишметалл) входит в состав поглотителей газов в электровакуумных приборах. Смесь неодима с празеодимом необходима при получении бесцветных стекол, поглощающих ультрафиолетовые лучи. Многие соли лантаноидов служат катализаторами (ускорителями) различных химических реакций. В сельском хозяйстве соединения лантаноидов применяют в качестве *инсектицидов* и микроудобрений.

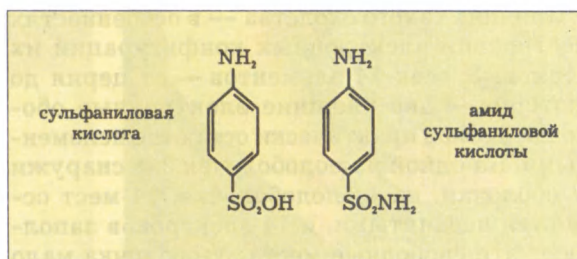
ЛЕКАРСТВЕННЫЕ СРЕДСТВА

Э то вещества, применяемые для лечения, диагностики и профилактики заболеваний. «Явления жизнедеятельности организма, как больного, так и здорового, можно понять, лишь рассматривая и оценивая происходящие в нем химические процессы, а излечения можно достигнуть с помощью химических средств». Эти слова принадлежат *Парацельсу* — швейцарскому врачу XVI в. Он считал основной целью химии приготовление лекарств и стал основоположником нового направления в химической науке — *ятрохимии* (медицинской химии). В то время не были известны причины многих болезней. Все основные химические законы еще ждали своих первооткрывателей. Но мысль о тесном союзе медицины и химии после появления *ятрохи-*

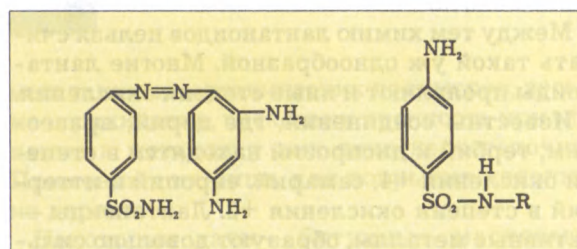
мии утвердилась в сознании людей и помогла в будущем становлению химиотерапии.

Общий химиотерапевтический принцип, т. е. принцип лечения различных заболеваний химическими препаратами, сформулировал в 1891 г. русский ученый Д. Л. Романовский. Идеальным лекарством он считал «вещество, которое при введении в заболевший организм окажет наименьший вред последнему и вызовет наибольшие деструктивные изменения в поражающем агенте». Науке уже было известно, что многие болезни вызываются различными микроорганизмами. П. Эрлих, немецкий терапевт и бактериолог, впервые «химически прицелился» в возбудителей одного из таких заболеваний, создав препарат сальварсан («спасающий мышьяком» означает это название).

Немного позже настоящими «магическими пулями», поражающими болезнетворных микробов, стали сульфаниламидные препараты. История их открытия связана с развитием анилинокрасочной промышленности. В 1908 г. в поисках лучших красителей для тканей был получен путем химического синтеза амид сульфаниловой кислоты:



Это соединение стало использоваться в производстве азокрасителей. Его антимикробное действие обнаружилось позже, спустя два десятилетия. Тогда, в начале 30-х гг., было получено красящее вещество прontosил следующего строения (см. рис. внизу слева).



ПАРАЦЕЛЬС (1493—1541)



Он родился в Швейцарии. В тридцатилетнем возрасте уже приобрел репутацию замечательного врача, написал много сочинений по медицине и фармакологии. Свои дни кончил в нищете в австрийском городе Зальцбурге. Его оригинальные взгляды и идеи встретили слишком много противников. О его жизни сохранилось мало сведений. Его настоящее

имя — Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм. Парацельсом он назвал сам себя и так его называли современники.

Парацельс вошел в историю науки как основатель ятрохимии (иатрохимии) (по-гречески «иатрос» — «врач»). «Я иатрохимик, — говорил он, — поскольку знаю и химию, и медицину». По его мнению, «настоящая цель химии заключается не в изготовлении

золота, а в приготовлении лекарств». Парацельс считал: алхимические три «основные начала» всех металлов (ртуть, сера и соль) содержатся и в живых организмах. Все болезни объясняются нарушением равновесия этих начал в органах животных и человека. Признав, что жизненные процессы основаны на химии, Парацельс намного опередил свое время. Его идеи способствовали быстрому развитию фармакологии — науки о лекарственных веществах и их действии на организм.

Парацельс был химиком, по тем временам весьма эрудированным. В его трудах содержатся ценные сведения о свойствах различных веществ, их отличиях друг от друга и описания многих химических операций. Но в то же время он верил в превращения металлов с помощью философского камня (см. *Алхимия*). Очень сложные язык его сочинений, они насыщены фантастическими и мистическими образами, и однозначно истолковать их текст часто невозможно. Парацельс принадлежал к тем личностям в истории естествознания, которые в конечном счете подготовили создание научной химии.

Оно оказалось сильным лечебным средством против возбудителей гнойных воспалений — стрептококков.

Сначала считалось, что антибактериальная активность пронтозила связана с азогруппировкой — $N=N$ —. Но затем, после синтеза еще нескольких подобных азокрасителей, стало ясно, что гибель стрептококков вызывают не сами эти вещества, а образующийся при их расщеплении в организме амид сульфаниловой кислоты — соединение, впервые полученное еще в 1908 г. Белый стрептоцид (такое название получил амид сульфаниловой кислоты у врачей) оказался менее токсичен, чем красный стрептоцид (пронтозил), и нашел широкое применение в медицине. Он стал также исходным веществом для синтеза многих других лекарств этой группы: этазола, сульгина, сульфадимезина, норсульфазола и т. д. Сульфаниламидные препараты с общей формулой, изображенной на рисунке (см. с. 148 внизу справа), долгое время помогали да и сейчас помогают в борьбе со многими заболеваниями.

В одном ряду с этими лекарственными средствами стоят и *антибиотики*, которые дали врачам возможность побеждать многие болезнетворные микробы.

Не все болезни вызываются микроорганизмами. К тяжелым заболеваниям часто приводит нарушение нормального хода химических процессов и физико-химических балансов в организме. Современная медицина объяснила причины многих таких недугов, а химики дали врачам эффективные лекарственные средства для их лечения: сосудорасширяющие, обезболивающие, гормональные препараты, *витамины*.

Невозможно перечислить все лекарства, находящиеся сейчас на вооружении медицины. Фармацевтическая химия — интереснейшая область науки, изучающая лекарственные вещества, — оправдала свое древнее название. Ведь слово «фармаки» в переводе с древнегреческого означает «дарующий исцеление».

Ученые исследуют механизмы действия лекарств, определяют зависимость между структурой веществ и их действием.

В настоящее время известно свыше 5 тыс. лекарственных средств, которые выпускаются в виде более 50 000 лекарственных форм.

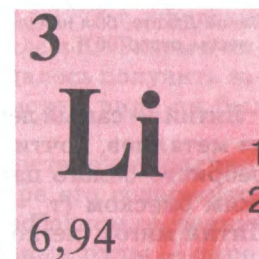
ЛИГАНДЫ

Это одно из важнейших понятий химии координативных соединений; происходит от латинского «лиго» — «связываю». Лиганды — нейтральные молекулы, ионы, радикалы, которые связаны с центральным атомом координационного соединения. В качестве примера можно привести ионы H^+ , Cl^- , Br^- , NO_3^- , неорганические молекулы H_2 , N_2 , O_2 , CO , CO_2 , NH_3 , NO , NO_2 , многие органические соединения, содержащие в составе элементы подгруппы азота, серы и галогены. К лигандам относятся и такие биохимически важные вещества, как аминокислоты, пептиды, белки. Связь лигандов с центральным атомом может осуществляться посредством σ -, π - и δ -двухцентровых или многоцентровых связей (см. *Химическая связь*). Донорно-акцепторная способность лигандов характеризуется *дентностью* — величиной, которая определяется числом их донорных центров, участвующих в координации.

От природы лигандов зависят типы координационных соединений — аквакомплексы, аминоккомплексы, хелаты и т. д., а также их свойства, строение и реакционная способность.

ЛИТИЙ

Литий (лат. Lithium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 3, атомная масса 6,94; относится к *щелочным металлам*.



Открыт литий в 1817 г. шведским химиком И. Арфведсоном при анализе минерала петалита $LiAl[Si_4O_{10}]$. Этот минерал выглядит как самый обыкновенный камень, и поэтому металл называли литием, от греческого «литос» — «камень». В виде металла литий выделил Г. Дэви в 1818 г.

Лития в земной коре содержится $6,5 \cdot 10^{-3}\%$ от общей массы. Известно около 30 минералов лития, но главные его запасы — в воде соляных озер.



Минерал, из которого получают литий, — алюмосиликат $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$, или сподумен, — не совсем обычный. Две его разновидности — зеленый гидденит и светло-фиолетовый кунцит — драгоценные камни. Сподумен образует самые большие в мире кристаллы, до нескольких метров. В США, в Южной Дакоте, был найден кристалл сподумена длиной 14 м и весом около 90 т.

Литий — самый легкий (плотность $0,53 \text{ г/см}^3$) из металлов, почти вдвое легче воды. Он серебристо-белого цвета, с ярким металлическим блеском ($t_{\text{пл}} = 180,5^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1340^\circ\text{C}$). Литий мягок, легко режется ножом. На воз-

духе он быстро тускнеет, соединяясь с кислородом. Литий значительно слабее, чем калий или натрий, реагирует с водой, образуя щелочь LiOH . При этом он не воспламеняется, как это происходит в реакции калия с водой. Зато с азотом, углеродом, водородом литий реагирует легче других щелочных металлов. Это один из немногих элементов, которые непосредственно соединяются с азотом.

Некоторые соли лития (карбонат, фторид и др.), в отличие от аналогичных солей его соседей по группе, плохо растворяются в воде.

Долгое время и литий, и его соединения почти не находили практического применения. Лишь в XX в. их стали использовать в производстве аккумуляторов, в химической промышленности как катализаторы, в металлургии.

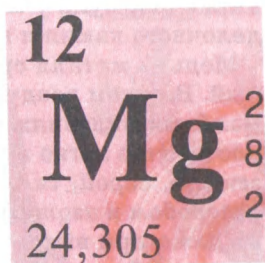
Так, в черной металлургии литий, его соединения и сплавы применяют для раскисления, легирования многих марок сплавов. В цветной металлургии литием обрабатывают сплавы, достигая их высокой пластичности и прочности. Хорошо известны алюминиевые сплавы, содержащие всего $0,1\%$ лития, — аэрон и склерон, используемые в авиастроении. Литий применяют в производстве анодов для химических источников тока на основе неводных и твердых электролитов. Крупнейшим потребителем соединений лития является силикатная промышленность. Соединения лития используют для получения пластичных смазок.

Один из двух природных изотопов лития — ${}^6\text{Li}$ оказался самым доступным источником промышленного получения сверхтяжелого изотопа водорода — трития, участвующего в термоядерной реакции. Другой изотоп лития — ${}^7\text{Li}$ используют в качестве теплоносителя для ядерных реакторов.

М

МАГНИЙ

Магний (лат. Magnesium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 12, атомная масса 24,305.



Этот легкий, серебристо-белый металл (плотность $1,74 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 650^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1105^\circ\text{C}$) был открыт в 1808 г. английским химиком Г. Дэви электрохимическим методом. Соединения же магния известны с давних времен.

Содержание магния в земной коре 2,35% от общей массы. Среди природных соединений магния такие важные минеральные вещества, как тальк и асбест.

Много магния в морской воде. Ионы Mg^{2+} придают ей горький вкус.

Магний — щелочноземельный металл. Он легко окисляется: тонкую фольгу или порошок магния можно поджечь. В кислотах легко растворяется с выделением водорода.

Щелочи на него не действуют.

Чистый магний недостаточно прочен, поэтому в современной технике используют только его сплавы с алюминием, цинком, марганцем, бериллием, титаном, редкоземельными элементами. Добавка к магнию небольших количеств этих металлов резко изменяет его механические свойства: сплавы магния легки, тверды, прочны, коррозионностойки. Их применяют в авиации и космической технике, из них делают корпуса вагонов, автобусов, автомобилей.

В металлургии магний применяют для восстановления ванадия, хрома, циркония, титана, а также для улучшения структуры и свойств чугуна.

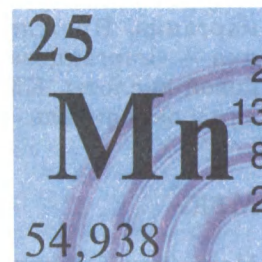
Магний входит в число жизненно важных

элементов. Соли магния необходимы для питания растений. Их можно обнаружить в любой почве. Этот элемент содержится в составе практически всех организмов, его довольно много — около 2% — в хлорофилле.

Магний применяется в органическом синтезе. С его помощью получают вещества, принадлежащие к различным классам органических соединений, *элементоорганические соединения*.

МАРГАНЕЦ

Марганец (лат. Manganum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 25, атомная масса 54,938.



Марганец был открыт в 1774 г. шведскими химиками К. Шееле и Ю. Ганом в минерале пиролюзите. Им удалось получить загрязненный металл; в чистом виде он был приготовлен позднее.

Марганец — элемент достаточно распространенный, в земной коре его содержится 0,1% от общей массы. В свободном состоянии не встречается, его основные руды — пиролюзит MnO_2 , гаусманит Mn_3O_4 , браунит $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$, манганит $\text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2$.

Марганец — серебристо-белый, твердый и хрупкий металл (плотность $7,44 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1244^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2080^\circ\text{C}$). На воздухе он покрывается тонкой защитной оксидной пленкой. При нагревании марганец взаимодействует с водой, галогенами, азотом и другими неметаллами. Он растворяется в разбавленных соляной и азотной кислотах, в горячей концентрированной серной кислоте.

Разнообразие химии марганца объясняет

Медь

ся его способностью существовать в нескольких степенях окисления — от +2 до +7.

Для черной металлургии марганец стал одним из наиболее важных элементов. В виде сплава с железом — ферромарганца — его применяют, чтобы удалить из жидкого чугуна значительную часть вредных для металла серы и кислорода.

В качестве легирующей добавки марганец входит в состав многих сталей, придавая им большую твердость.

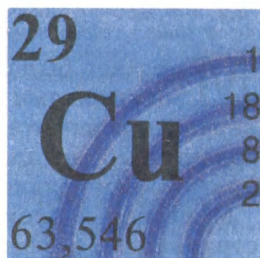
Сталь, богатая марганцем, отличается особой износостойкостью. Из нее изготавливают рабочие части дробильных машин, железнодорожные рельсы. Кроме того, марганец входит в состав ряда сплавов на основе магния; он повышает их стойкость против коррозии.

В незначительных количествах марганец находится в живых организмах. Как микроэлемент он играет важную роль в обмене веществ, влияет на процессы кроветворения.

В практической деятельности человека широко используются некоторые соединения марганца. Прежде всего, перманганат калия — «марганцовка» (калиевая соль марганцевой кислоты, KMnO_4) — важный антисептик и окислитель.

Медь

Медь (лат. Cuprum) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 29, атомная масса 63,546.



Медь входит более чем в 170 минералов, из которых для промышленности важны лишь 17. Для производства меди наибольшее значение имеют халькопирит (он же медный колчедан) CuFeS_2 , халькозин (медный блеск) Cu_2S , ковеллин CuS , борнит (пестрая медная руда) Cu_5FeS_4 , малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$. Иногда встречается и самородная медь. Содержание меди в земной коре $4,7 \cdot 10^{-3}\%$ по массе.

Чистая медь — тягучий, вязкий металл (плотность $8,94 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1084^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2540^\circ\text{C}$) красного, в изломе розового цвета, в очень тонких слоях на просвет медь выгля-

дит зеленовато-голубой. Эти же цвета, кстати, характерны и для многих соединений меди, как в твердом состоянии, так и в растворах. В соединениях медь обычно проявляет степени окисления +1 и +2, известны также немногочисленные соединения трехвалентной меди.

Со временем изделия из меди и ее сплавов в присутствии влаги покрываются темно-зеленой пленкой основного карбоната $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Та же формула у малахита — красивого поделочного камня и важного минерала меди.

Медь — металл сравнительно мало активный. В сухом воздухе и кислороде при нормальных условиях медь не окисляется. Она достаточно легко вступает в реакции с галогенами, серой, селеном. А вот с водородом, углеродом и азотом медь не взаимодействует даже при высоких температурах. Кислоты, не обладающие окислительными свойствами, на медь не действуют.

Медь — один из семи металлов, известных с глубокой древности. Целый период истории человечества назван медным веком.

Современные бронзы не всегда содержат олово, его место в сплавах на основе меди занимают алюминий, кремний, свинец, бериллий и другие металлы. Бронзы потеснили медь главным образом из-за большой твердости и прочности. Очень важные сплавы меди с цинком — латуни. Достаточно широко используются и медно-никелевые сплавы; иногда в эти сплавы входит также кобальт.

Особенно важна медь для электротехники. По электропроводности медь занимает второе место среди всех металлов, после серебра. Однако в наши дни во всем мире электрические провода, на которые раньше уходила почти половина выплавляемой меди, все чаще делают из алюминия. Он хуже проводит ток, но легче и доступнее. Медь же, как и многие другие цветные металлы, становится все дефицитнее. Если в XIX в. медь добывали из руд, где содержалось 6—9% этого элемента, то сейчас 5%-ные медные руды считаются очень богатыми, а промышленность многих стран перерабатывает руды, в которых всего 0,5% меди.

Медь входит в число жизненно важных микроэлементов. Она участвует в процессе фотосинтеза и усвоении растениями азота, способствует синтезу сахара, белков, крахмала, витаминов. Чаще всего медь вносят в поч-



Медь: 1 — древний щит; 2 и 3 — Царь-пушка и Царь-колокол, 4 — медеплавильный завод XVIII в., 5 — дендрит меди; 6 и 7 — халькопирит и медно-цинковая руда; 8 — малахит; 9 — линия электропередачи; 10 — аппарат для проковки медного штейна, 11 — теплообменник; 12 — статор электромотора, 13 — подшипник; 14 — выпрямитель тока, 15 — применение раствора сульфата меди в сельском хозяйстве.

ву в виде пентагидрата сульфата — медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В значительных количествах он ядовит, как и многие другие со-

единения меди, особенно для низших организмов. В малых же дозах медь совершенно необходима всему живому.

МЕТАЛЛОТЕРМИЯ

Металлотермия — восстановление *металлов* из их соединений (оксидов и т. д.) более активными металлами: *алюминием*, *кальцием*, *магнием* и др. Металлотермические процессы протекают при повышенных температурах, с выделением теплоты. Первые их изучил и подробно описал русский физико-химик Н. Н. Бекетов в 1865 г. А начало применения металлотермии в промышленных масштабах относится к рубежу XIX—XX вв.

Металлотермические способы производства металлов более дороги, чем обычная угле-восстановительная металлургия (карботермия). Поэтому они используются для получения лишь тех металлов и *сплавов*, восстановление которых *углеродом* или невозможно, или приводит к недопустимому загрязнению продукта *углеродом* и *карбидами* (соединениями углерода с металлами). Методами металлотермии получают *титан* в виде губки, другие чистые металлы, некоторые сплавы.

Выбор металла-восстановителя определяется многими условиями. Необходимо, чтобы он не образовывал с восстанавливаемым металлом сплавов и соединений, а избыток восстановителя и шлак легко отделялись от восстанавливаемого металла. Иначе чистого металла не получится. Кроме того, стоимость полученного продукта должна оправдывать расходы на восстановитель, особенно в случаях многотоннажного производства.

Из восстановителей, применяемых в металлургических процессах, *кальций* самый активный. Кальцийтермическое восстановление химически прочных оксидов TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 наиболее полно протекает при 1000—1100°C. При этих температурах кальций интенсивно испаряется, поэтому восстановление производят в герметически закрытых стальных реакторах, заполненных аргоном.

Выбор соединения, из которого лучше восстанавливать металл, также очень важен. Дело в том, что оксиды некоторых металлов, например TiO_2 , легко восстанавливаются только до низших оксидов (TiO), а не до свободного металла. Поэтому, в частности, титан чаще всего восстанавливают *магнием* из хлоридов — солей хлористоводородной, или соляной, кислоты HCl .

Существует несколько разновидностей металлотермических процессов. Внепечным

процессом пользуются, если теплоты, выделяющейся во время реакции, достаточно для получения продуктов в жидком состоянии и удовлетворительного их разделения (а для этого нужны температуры 1750 — 2300°C). Пример такого процесса — *алюминотермия*. При внепечных алюминотермических процессах развивается температура до 3000°C. При очень большом тепловом эффекте реакция иногда протекает настолько бурно, что интенсивное выделение газов может выбросить часть шихты из реактора или даже разрушить его. В таких случаях в шихту вводят специальные добавки или применяют комплексные восстановители, обладающие меньшей активностью (например, сплавы $\text{Al} - \text{Si}$ вместо чистого Al). Если же тепловой эффект реакции недостаточен, в шихту вводят подогревающие добавки, например CaSO_4 , KClO_3 , и другие реагенты с высоким содержанием *кислорода* или оксиды с меньшей теплотой образования, чем оксид восстанавливаемого металла.

В случаях, когда тепловой эффект металлотермической реакции не обеспечивает достижения достаточной температуры, процесс проводят в электропечи. Тогда его называют печным или электропечным.

Третья разновидность металлотермии — вакуумная — используется для выделения легкоиспаряющихся (летучих) металлов под вакуумом при температурах 800 — 1400°C. Так, например, получают *магний* и некоторые его сплавы. При этом используют оксид магния MgO , а в качестве восстановителей — Al , Si , сплавы $\text{Al} - \text{Si}$, CaC_2 . Проведение металлотермического восстановления в вакууме позволяет получать металлы без газообразных включений.

МЕТАЛЛУРГИЯ

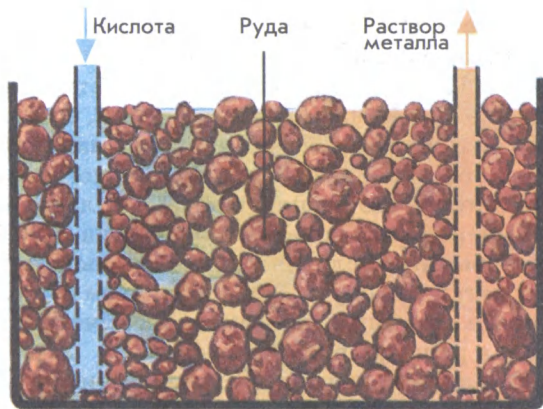
Металлургия — наука о промышленном получении *металлов*. Так же называется важнейшая отрасль тяжелой промышленности, занимающаяся получением металлов из руд.

Еще в XVI в. ученый и врач Г. Агрикола, заложивший основы металлургии, автор сочинения «12 книг о металлах», призывал стремиться к тому, «чтобы добытую руду плавить с пользой для дела и получать из нее путем отделения шлаков чистые металлы». Это главная задача металлургии и в наши дни.

В трудах Агриколы записано: «Подвергая руду нагреванию, обжигу и прокаливанию, удаляют этим часть веществ, примешанных к металлу. Много отнимается примесей при дроблении руды в ступах, еще более при промывке, грохочении и сортировке. Однако этим путем нельзя еще отделить все, что скрывает металл от глаза. Плавка необходима, так как только посредством ее горные породы и затвердевшие соки (рассолы) отделяются от металлов, которые приобретают свойственный им цвет, очищаются и становятся во многих отношениях полезны человеку».

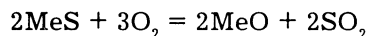
То, о чем говорится в этом отрывке, — и подготовка руды механическими и физико-химическими способами, и сама плавка как сложный физико-химический процесс высвобождения металла из соединений и смесей — и сейчас остается предметом металлургии. Лишь одно утверждение при всей его кажущейся бесспорности устарело: «Плавка необходима...».

Действительно, большинство металлов получают при плавке. Пирометаллургические процессы (от греческого слова «пир» — «огонь») — обжиг и плавка — очень широко применяются и в современной металлургии. На этих процессах основано получение самых крупных по объему производства металлургических продуктов — *чугуна* и *стали*. Многие другие ценные металлы и *сплавы* тоже выплавляются. Но на рубеже XIX и XX вв. наряду с пирометаллургией появилась гидрометаллургия.



Выщелачивание металлов из руд с помощью серной кислоты — один из основных процессов гидрометаллургии.

Пирометаллургические процессы основаны на *химических реакциях*. Так, обжиг бывает окислительным (см. *Сталь*), восстановительным, хлорирующим, сульфатизирующим... Сульфиды (соединения серы с металлами) *меди, свинца, цинка* подвергают окислительному обжигу, чтобы превратить сульфиды металлов в оксиды, а вредную для металла серу удалить в виде газообразного SO_2 :



Доменный процесс — типичный пример восстановительной плавки (см. *Чугун, Кокс и коксование*).

Главные процессы в гидрометаллургии и — выщелачивание и *осаждение* металлов (или определенных их соединений) из *растворов, экстракция*, сорбция металлов ионообменными смолами (см. *Сорбционные процессы*). С помощью серной кислоты из концентратов выщелачивают *медь, цинк и уран*, с помощью соды — *молибден и вольфрам*. Гидрометаллургические способы применяются для извлечения главным образом редких, рассеянных, особо ценных металлов, но некоторые гидрометаллургические производства, например получение меди из окисленных руд, приобрели крупные промышленные масштабы.

В последние десятилетия стала развиваться еще одна весьма специфическая область гидрометаллургии. Как оказалось, некоторые микроорганизмы — их называют *тиобактериями* — в процессе жизнедеятельности окисляют сульфиды в сульфаты (соли серной кислоты), растворимость которых, как правило, выше растворимости исходных соединений. На опытных производствах такие бактерии уже стали помощниками гидрометаллургов, прежде всего при добыче меди.

Часто гидрометаллургические процессы предшествуют или сопутствуют пирометаллургическим — такое взаимодополнение экономически оправдано. Роль гидрометаллургии растет с каждым десятилетием, и получение металлов без огнедышащих печей уже стало реальностью.

Металлы, полученные пирометаллургическим или гидрометаллургическим путем, проходят стадии очистки (рафинирования), термическую обработку с целью улучшения их физико-химических, чаще всего прочностных, свойств.

Особые виды металлургических процессов — *электрометаллургия, порошковая металлургия и металлотермия*.

МЕТАЛЛЫ

Химические элементы, образующие в свободном виде *простые вещества* с металлической связью (см. *Химическая связь*). Из 112 известных химических элементов (см. *Периодическая система химических элементов*) 90 — металлы и только 22 — неметаллы.

Такие металлы, как *золото, серебро и медь*, известны человеку с доисторических времен. В древние времена и средние века считали, что существует только 7 металлов (*золото, серебро, медь, олово, свинец, железо и ртуть*). М. В. Ломоносов определял металл как «светлое тело, которое ковать можно» и относил к металлам золото, серебро, медь, олово, железо и свинец. А. Лавуазье в «Начальном курсе химии» (1789) упоминал уже 17 металлов. В начале XIX в. последовало открытие *платиновых металлов*, затем *щелочных, щелочноземельных* и ряда других.

Триумфом *периодической системы элементов* было открытие металлов, предсказанных на ее основе Д. И. Менделеевым, — *галлия, скандия и германия*. В середине XX в. с помощью *ядерных реакций* были получены *трансурановые элементы* — не существующие в природе радиоактивные металлы.

Современная *металлургия* получает свыше 60 металлов и на их основе более 5000 сплавов.

В основе структуры металлов лежит кристаллическая решетка из положительных ионов, погруженная в плотный газ подвижных электронов. Эти электроны компенсируют силы электрического отталкивания между положительными ионами и тем самым связывают их в твердые тела.

Такой тип химической связи называют металлической связью. Она обусловила важнейшие физические свойства металлов: пластичность, электропроводность, теплопроводность, металлический блеск.

Пластичность — это способность металлов изменять форму при ударе, прокатываться в тонкие листы и вытягиваться в проволоку. При этом происходит смещение атомов и ионов кристаллической решетки, однако связи между ними не разрываются, так как соответственно перемещаются и электроны, образующие связь. Пластичность металлов уменьшается в ряду Au, Ag, Cu, Sn, Pb, Zn, Fe. Золото, например, можно прокатывать в

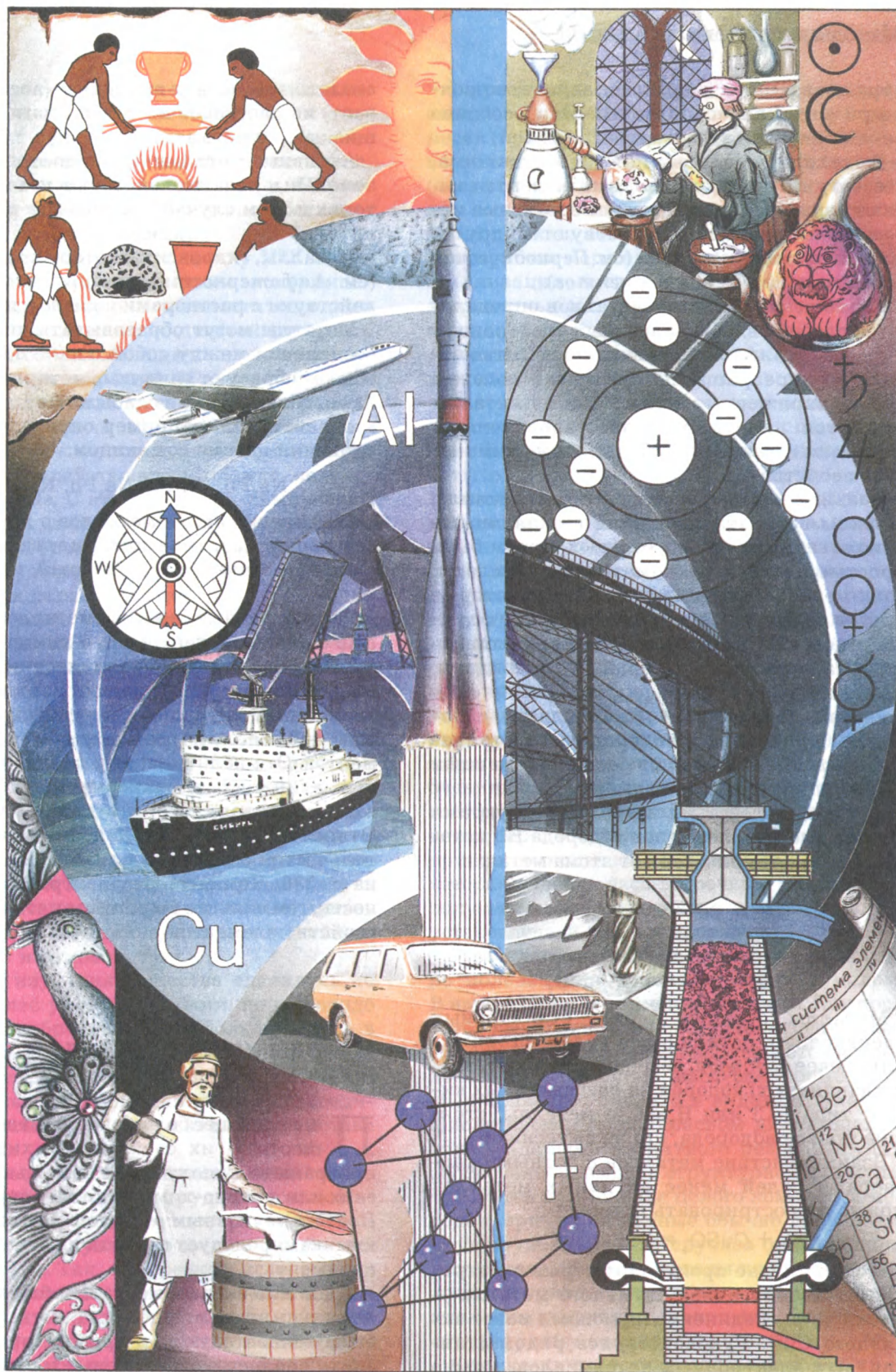
Металлы — химические элементы, способные отдавать внешние (валентные) электроны. В древности и в средние века было известно 7 металлов: золото, серебро, медь, олово, свинец, железо, ртуть. Многие века алхимики тщетно искали способы превращения металлов в золото. Железо служило для изготовления оружия и орудий труда. Свое ведущее место железо сохраняет и в наши дни. Важную роль в современной технике играют также алюминий, медь и другие металлы.

листы толщиной до 0,003 мм, которые используют для золочения.

Высокая электропроводность металлов объясняется присутствием свободных электронов, которые под влиянием даже небольшой разности потенциалов перемещаются от отрицательного полюса к положительному. С повышением температуры колебания ионов и атомов металлов усиливаются, что затрудняет движение электронов и тем самым приводит к уменьшению электропроводности. При низких же температурах колебательное движение ионов и атомов, наоборот, сильно уменьшается, и электропроводность возрастает. Вблизи абсолютного нуля электрическое сопротивление у металлов практически отсутствует. Лучший проводник электричества — серебро, за ним идут медь, золото, алюминий, железо. Также изменяется и теплопроводность металлов, которая вызвана как высокой подвижностью свободных электронов, так и колебательным движением ионов, благодаря чему происходит быстрое выравнивание температуры в массе металла. Металлический блеск тоже связан с наличием свободных электронов.

Из других физических свойств металлов наибольший практический интерес представляют плотность, температура плавления и твердость. Самый легкий из металлов — литий (плотность 0,53 г/см³), самый тяжелый — осмий (22,6 г/см³). Металлы с плотностью меньше 5 г/см³ называются легкими, остальные — тяжелыми. Температуры плавления металлов различаются очень сильно: цезий и галлий можно расплавить теплом ладоней, а температура плавления вольфрама 3420°C. При обычных условиях единственный жидкий металл — ртуть. В парообразном состоянии все металлы одноатомны, их кристаллическая решетка разрушается.

Металлы различаются по твердости. Самый твердый из них — хром — режет стекло, а самые мягкие — калий, рубидий и цезий — легко режутся ножом. Прочность, темпера-



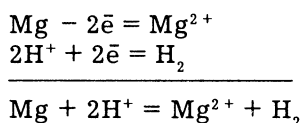
тура плавления и твердость зависят от прочности металлической связи. Она особенно велика у тяжелых металлов.

В технике сплавы на основе железа, т. е. чугун, сталь, а также само железо называют черными металлами, все остальные металлы — цветными. Существуют и другие классификации металлов (см. *Периодическая система химических элементов*).

Химические свойства металлов определяются слабой связью валентных электронов с ядром атома. Атомы сравнительно легко отдают их, превращаясь при этом в положительно заряженные ионы. Поэтому металлы являются хорошими восстановителями. В этом их главное и наиболее общее химическое свойство.

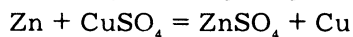
Очевидно, как восстановители металлы должны вступать в реакции с различными окислителями, среди которых могут быть простые вещества (неметаллы), кислоты, соли менее активных металлов и некоторые другие вещества. Соединения металлов с кислородом называются оксидами, с галогенами — галогенидами, с серой — сульфидами, с азотом — нитридами, с фосфором — фосфидами, с углеродом — карбидами, с бором — боридами, с водородом — гидридами и т. д. Многие из этих соединений нашли важное применение в технике.

При взаимодействии металлов с кислотами окислителем является ион водорода H^+ , который принимает электрон от атома металла:



Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов (*ряду напряжений*) левее водорода, обычно вытесняют (восстанавливают) водород из разбавленных кислот типа HCl или H_2SO_4 , а металлы, стоящие правее водорода, его не вытесняют.

Взаимодействие металлов с водными растворами солей менее активных металлов можно иллюстрировать примером:



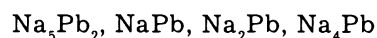
В этом случае происходит отрыв электронов от атомов более активного металла — цинка и присоединение их ионами менее активного Cu^{2+} . Руководствуясь рядом стандартных электродных потенциалов, можно

сказать, что металл вытесняет (восстанавливает) из растворов их солей многие следующие за ним металлы.

Активные металлы (щелочные и щелочно-земельные) взаимодействуют и с водой, которая в этом случае выступает в роли окислителя.

Металлы, гидроксиды которых амфотерны (см. *Амфотерность*), как правило, взаимодействуют с растворами и кислот, и щелочей.

Металлы могут образовывать химические соединения между собой. Такие соединения обычно образуют типичные металлы с металлами, обладающими слабыми металлическими свойствами, например определенные соединения натрия со свинцом:



Соединения одних металлов с другими носят общее название интерметаллидов, *интерметаллических соединений*, или металлидов.

Рассмотренные свойства металлов, связанные с отдачей электронов в химических реакциях, называют металлическими. В различной степени ими обладают все химические элементы. О металлических свойствах судят, сопоставляя *электроотрицательности* элементов. Эта величина, выраженная в условных единицах, характеризует способность атома в молекуле притягивать электроны. Относительные значения электроотрицательностей элементов приведены в таблице на с. 336. Чем меньше электроотрицательность, тем сильнее выражены металлические свойства элементов.

Методы исследования в химии

Подавляющее большинство сведений о веществах, их свойствах и химических превращениях получено с помощью химических или физико-химических экспериментов. Поэтому основным методом, применяемым химиками, следует считать химический эксперимент.

Традиции экспериментальной химии складывались веками. Еще тогда, когда химия не была точной наукой, в древние времена и в эпоху средневековья, ученые и ремесленни-

ки иногда случайно, а иногда и целенаправленно открывали способы получения и очистки многих веществ, находивших применение в хозяйственной деятельности: металлов, кислот, щелочей, красителей и т. д. Накоплению таких сведений немало способствовали алхимики (см. *Алхимия*).

Благодаря этому уже к началу XIX в. химии хорошо владели основами экспериментального искусства, в особенности методами очистки всевозможных жидкостей и твердых веществ, что позволило им совершить немало важнейших открытий. И все же наукой в современном смысле этого слова, точной наукой химия начала становиться только в XIX в., когда был открыт закон кратных отношений и разрабатывалось *атомно-молекулярное учение*. С этого времени химический эксперимент стал включать в себя не только изучение превращений веществ и способов их выделения, но и измерения различных количественных характеристик.

Современный химический эксперимент включает множество разнообразных измерений. Изменились и оборудование для постановки опытов, и химическая посуда. В современной лаборатории не встретишь самодельных реторт — на смену им пришло стандартное стеклянное оборудование, производимое промышленностью и приспособленное специально для выполнения той или иной химической процедуры. Стали стандартными и приемы работы, которые в наше время уже не приходится каждому химику изобретать заново. Описание наилучших из них, проверенных многолетним опытом, можно найти в учебниках и руководствах.

Методы изучения вещества сделались не только более универсальными, но и гораздо более разнообразными. Все большую роль в работе химика играют физические и физико-химические методы исследования, предназначенные для выделения и очистки соединений, а также для установления их состава и строения.

Классическая техника очистки веществ отличалась чрезвычайной трудоемкостью. Известны случаи, когда химики тратили на выделение индивидуального соединения из смеси годы труда. Так, соли *редкоземельных элементов* удавалось выделить в чистом виде лишь после тысяч дробных кристаллизаций. Но и после этого чистоту вещества далеко не всегда можно было гарантировать.

Современные методы *хроматографии* позволяют быстро отделить вещество от примесей (препаративная хроматография) и проверить его химическую индивидуальность (аналитическая хроматография). Кроме того, для очистки веществ широко применяются классические, но сильно усовершенствованные приемы *перегонки*, *экстракции* и кристаллизации, а также такие эффективные современные методы, как электрофорез, зонная плавка и т. д.

Задача, встающая перед химиком-синтетиком после выделения чистого вещества, — установить состав и строение его молекул — относится в значительной мере к *аналитической химии*. При традиционной технике работы она также была весьма трудоемкой. Практически в качестве единственного метода измерения применялся до этого элементный анализ, который позволяет установить простейшую формулу соединения. Для определения истинной молекулярной, а также структурной формулы нередко приходилось изучать реакции вещества с различными реагентами; выделять в индивидуальном виде продукты этих реакций, в свою очередь устанавливая их строение. И так далее — пока на основании этих превращений строение неизвестного вещества не становилось очевидным. Поэтому установление структурной формулы сложного органического соединения нередко отнимало очень много времени, причем полноценной считалась такая работа, которая завершалась встречным синтезом — получением нового вещества в соответствии с установленной для него формулой.

Этот классический метод был чрезвычайно полезен для развития химии в целом. В наше время он применяется редко. Как правило, выделенное неизвестное вещество после элементного анализа подвергается исследованию с помощью масс-спектрометрии, *спектрального анализа* в видимом, ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах, а также ядерного магнитного резонанса. Для обоснованного вывода структурной формулы требуется применение целого комплекса методов, причем их данные обычно дополняют друг друга. Но в ряде случаев однозначного результата обычные методы не дают, и приходится прибегать к прямым методам установления структуры, например к рентгеноструктурному анализу.

Физико-химические методы находят при-

менение не только в синтетической химии. Не меньшее значение они имеют и при изучении кинетики химических реакций, а также их механизмов. Основная задача любого опыта по изучению скорости реакции — точное измерение изменяющейся во времени, и притом обычно очень небольшой, концентрации реагирующего вещества. Для решения этой задачи в зависимости от природы вещества можно использовать и хроматографические методы, и различные виды спектрального анализа, и методы электрохимии (см. *Аналитическая химия*).

Совершенство техники достигло такого высокого уровня, что стало возможным точное определение скорости даже «мгновенных», как полагали раньше, реакций, например образования молекул воды из катионов водорода H^+ и анионов OH^- . При начальной концентрации обоих ионов, равной 1 моль/л, время этой реакции составляет несколько сто-миллиардных долей секунды.

Физико-химические методы исследования специально приспособляют и для обнаружения короткоживущих промежуточных частиц, образующихся в ходе химических реакций. Для этого приборы снабжают либо быстродействующими регистрирующими устройствами, либо приставками, обеспечивающими работу при очень низких температурах. Такими способами успешно фиксируют спектры частиц, продолжительность жизни которых при обычных условиях измеряется тысячными долями секунды, например свободных радикалов.

Кроме экспериментальных методов в современной химии широко применяются расчеты. Так, термодинамический расчет реагирующей смеси веществ позволяет точно предсказать ее равновесный состав (см. *Равновесие химическое*).

Расчеты молекул на основе квантовой механики и *квантовой химии* стали общепризнанными и во многих случаях незаменимыми. Эти методы опираются на весьма сложный математический аппарат и требуют применения самых совершенных электронно-вычислительных машин — ЭВМ. Они позволяют создавать модели электронного строения молекул, которые объясняют наблюдаемые, измеримые свойства малоустойчивых молекул или промежуточных частиц, образующихся в ходе реакций.

Методы исследования веществ, разработанные химиками и физико-химиками, при-

носят пользу не только в химии, но и в смежных науках: физике, биологии, геологии. Без них уже не могут обойтись ни промышленность, ни сельское хозяйство, ни медицина, ни криминалистика. Физико-химические приборы занимают почетное место на космических аппаратах, с помощью которых исследуются околоземное пространство и соседние планеты.

МОЛЕКУЛА

Молекулой называют наименьшую частицу вещества, определяющую его свойства и способную к самостоятельному существованию.

Молекула состоит из *атомов*, а точнее, из атомных ядер, окруженных внутренними *электронами*, тогда как внешние, валентные электроны участвуют в образовании *химических связей*.

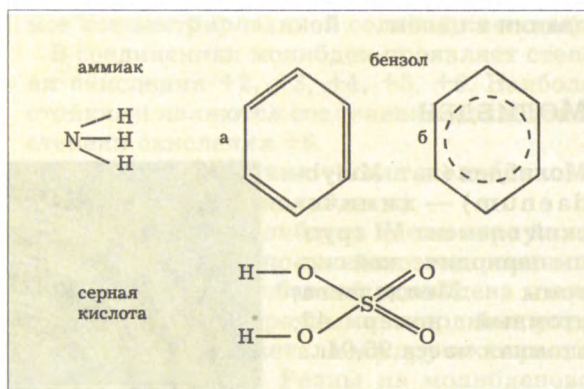
В случае *инертных газов* понятия атома и молекулы совпадают.

Каждая молекула имеет определенный качественный и количественный состав. Так, молекула воды состоит из атомов водорода и кислорода (качественный состав), причем в ней содержится один атом кислорода и два атома водорода (количественный состав). Иногда количественный состав молекул выражают в процентах (по массе): в H_2O — 11,1% водорода и 88,9% кислорода.

Кроме состава молекулы характеризуются определенной структурой или строением. Часто термины «структура» и «строение» отождествляют, иногда же их различают, говоря о «ядерной структуре» и «электронном строении» молекул. Но в любом случае необходимо четко оговаривать, о чем идет речь: о взаимном расположении и перемещении атомных ядер или о распределении электронной плотности.

Атомы в молекулах связаны в определенном порядке. Так, в молекуле аммиака NH_3 каждый атом водорода соединен одной ковалентной связью с атомом азота; между самими водородными атомами химическая связь отсутствует (последнее, правда, не означает, что между химически несвязанными атомами отсутствует вообще всякое взаимодействие (см. *Химическая связь*). Наличие связей между одними атомами и отсутствие их ме-

жду другими изображают в виде так называемых графических, или структурных, формул.

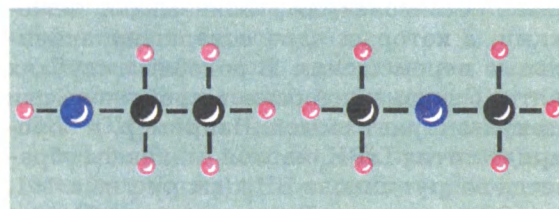


Графические формулы аммиака, бензола, серной кислоты

В последнее время в химической литературе все чаще употребляют термин «топология молекул». Топология — раздел математики, изучающий свойства тел, не зависящие от их формы и размеров. Эти свойства называют неметрическими. Молекулы обладают как метрическими свойствами (длины химических связей, углы между ними и др.), так и неметрическими (молекула может быть циклической, скажем бензол, или нециклической, *n*-бутан; иметь центральный атом, окруженный лигандами, — PCl_5 , или представлять собой как бы «клетку». Под топологией молекулы понимают совокупность ее неметрических свойств.

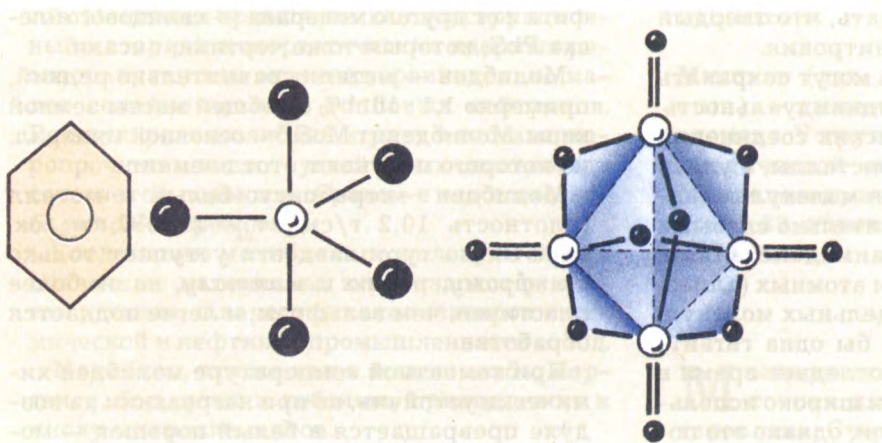
Топология молекулярных систем тесно связана с их свойствами. Например, молекулы этанола и диметилового эфира топологи-

ски различны, что позволяет понять разницу в некоторых свойствах этих соединений (этанол может давать реакции с участием группы OH и водорода этой группы, эфир — нет и т. д.). Но свойства молекул зависят не только от их топологии, но и от других факторов (геометрии молекулы, распределения электронной плотности в ней и др., см. *Стереохимия*).

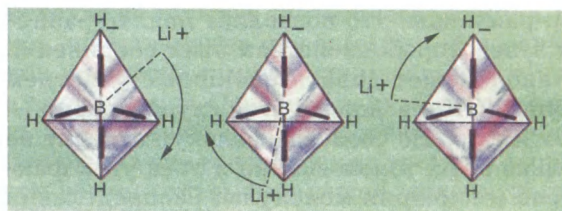


Графические формулы молекул диметилового эфира и этанола, иллюстрирующие различия в их топологии

В последние годы внимание ученых привлек новый класс молекулярных систем — так называемые нежесткие молекулы. Как известно, ядра в молекулах движутся. В силу резкого различия в массах ядер и электронов ядерные движения (колебания) происходят намного медленнее электронных, поэтому можно считать, что электроны в молекулах движутся в поле неподвижных атомных ядер. Конечно, такое допущение является приближением, которое называется адиабатическим. Для многих молекул, где ядра совершают небольшие по амплитуде колебания около определенных положений в пространстве, адиабатическое приближение вполне приемлемо. Такие молекулы называют структурно-жесткими, например CH_4 , H_2O и т. д.



Различные топологические типы молекул (слева направо) молекула бензола C_6H_6 , молекула пентахлорида фосфора PCl_5 , молекула — «клетка» — димерного оксида фосфора (V) P_4O_{10}



Вращение катиона Li^+ вокруг тетраэдрического аниона BH_4^- .

Однако есть молекулы, их называют нежесткими, в которых ядра совершают значительные перемещения. В подобных случаях понятие о неизменной равновесной геометрии молекулы теряет смысл. Например, в борогидриде лития LiBH_4 катион Li^+ как бы обращается вокруг аниона BH_4^- (см. рис. на с. 161, в середине, справа). Разумеется, чтобы ион Li^+ смог начать подобное «путешествие», молекула должна получить определенную энергию. Для нежестких молекул эта энергия невелика: для LiBH_4 она составляет около 16 кДж/моль, т. е. во много раз меньше энергии химической связи. Другим примером нежесткой молекулы может служить аммиак NH_3 . Возвращаясь к «обычным», жестким молекулам, следует отметить, что при одном и том же составе они могут иметь различную топологию и геометрию, т. е. давать разного типа изомеры (см. *Изомерия, Таутомерия*).

Структура и даже состав молекул могут изменяться при изменении агрегатного состояния вещества и внешних условий, главным образом температуры и давления. Например, в газообразном оксиде азота (V) существуют отдельные молекулы N_2O_5 , тогда как в твердом состоянии в узлах кристаллической решетки этого оксида находятся ионы NO_2^+ и NO_3^- , т. е. можно сказать, что твердый N_2O_5 — это соль — нитрат нитрония.

В твердом теле молекулы могут сохранять или не сохранять свою индивидуальность. Так, большинство органических соединений образуют молекулярные кристаллы, в узлах решеток которых находятся молекулы, связанные друг с другом относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями. В ионных (например, NaCl) и атомных (алмаз, графит) кристаллах нет отдельных молекул, и весь кристалл — это как бы одна гигантская молекула. Правда, в последнее время в теории твердого тела начали широко использовать молекулярные модели, однако это по-

требовало некоторого пересмотра понятия элементарной ячейки кристалла.

Изучение строения и свойств молекул имеет фундаментальное значение для естествознания в целом.

МОЛИБДЕН

Молибден (лат. Molybdaenum) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 42, атомная масса 95,94.



В 1778 г. шведский химик *К. Шееле* исследовал минерал, который мы теперь называем молибденитом (MoS_2). Этот минерал растворялся в концентрированной азотной кислоте, и после выпаривания раствора образовывалось белое вещество MoO_3 . Ученый предположил, что в этой «особой белой земле» содержится новый элемент. В 1782 г. его соотечественник *П. Гьельм* получил новый металл, прокаливая вещество с древесным углем. Но этот металл был загрязнен примесями. Чистый молибден получил *Й. Берцелиус* в 1817 г.

Элемент называли молибденом — от греческого названия свинца — «молибдос». При чем здесь свинец? Дело в том, что свинец способен оставлять темный след на бумаге. Та же способность есть и у молибденита — минерала, из которого выделили молибден. В середине XVIII в. этот минерал не отличали от графита и от другого минерала — свинцового блеска PbS , которым тоже чертили, писали.

Молибден — металл сравнительно редкий, примерно $1,1 \cdot 10^{-4} \%$ от общей массы земной коры. Молибденит MoS_2 — основной минерал, из которого получают этот элемент.

Молибден — серебристо-белый металл (плотность 10,2 г/см³, $t_{\text{пл}} = 2620^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}}$ ок. 4600°C), по тугоплавкости уступает только вольфраму, рению и танталу, но он более пластичен, чем вольфрам, и легче поддается обработке.

При комнатной температуре молибден химически устойчив, но при нагревании на воздухе превращается в белый порошок — мо-

либденовый ангидрид MoO_3 . К действию щелочей устойчив; что касается кислот, то он растворяется лишь в азотной кислоте и царской водке (смеси 1 объема азотной и 3 объемов концентрированной соляной кислоты).

В соединениях молибден проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. Наиболее стойкими являются соединения молибдена в степени окисления +6.

Важнейшие из них — соли молибденовой кислоты H_2MoO_4 (молибдаты).

Больше всего молибдена идет в черную металлургию для получения легированных сталей. Стали с добавкой молибдена становятся более жаропрочными, твердыми, упругими. Необходим металл и в других отраслях промышленности. Резцы из молибденовой стали закаляются в процессе работы. Из молибдена, а не из более тугоплавкого вольфрама делают металлические крючки, впаянные в стеклянный столбик электрических ламп. На эти крючки и подвешивается вольфрамовая нить. Почему это возможно? Причина в исключительно малом коэффициенте теплового расширения молибдена при нагревании.

По этой характеристике молибден не знает себе равных.

Из чистого молибдена изготавливают детали электронных ламп и ламп накаливания — аноды, сетки, катоды, вводы тока, держатели нитей накала.

После освоения производства крупных заготовок молибден стали использовать (в чистом виде или с легирующими добавками других металлов) в тех случаях, когда необходимо сохранение прочности при высоких температурах, например для изготовления деталей ракет и других летательных аппаратов. Молибден применяют как конструкционный материал в энергетических ядерных реакторах, так как он имеет сравнительно малое сечение захвата тепловых нейтронов. Важную роль молибден играет в составе жаропрочных и кислотоустойчивых сплавов, где сочетается главным образом с никелем, кобальтом и хромом.

Соединения молибдена используются как смазочные материалы, в производстве красок и лаков, в качестве катализаторов в химической и нефтяной промышленности и т. д.

Молибден, так же как и железо, медь, марганец, бор, цинк и кобальт, принадлежит к числу микроэлементов.

МОНОМЕРЫ

Мономеры — низкомолекулярные (с небольшой молекулярной массой) соединения, молекулы которых способны вступать в реакции полимеризации или поликонденсации. Название их происходит от греческого слова «мономерос» — «одночастный». Известно два типа мономеров — полимеризационные и поликонденсационные, в соответствии с двумя типами химических реакций получения полимеров.

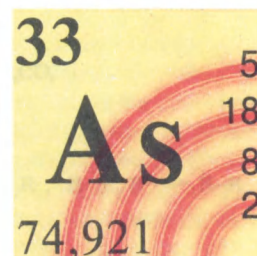
В молекулах мономеров первого типа есть либо кратные связи (например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$; сюда же относятся ацетиленовые углеводороды, альдегиды и др.), либо циклические группировки, способные раскрываться в процессе полимеризации (к таким мономерам принадлежит, в частности, капролактam, являющийся исходным сырьем для получения капрона).

Для молекул второго типа характерно наличие не менее двух одинаковых или разных функциональных групп: гидроксильных — OH , карбоксильных — COOH , аминных — NH_2 и других, посредством которых и происходит «наращивание» макромолекулы.

Реакции образования полимеров идут иногда с огромной скоростью, за доли секунды и даже со взрывом. Поэтому при получении и хранении мономеров тщательно следят за их чистотой, а в некоторых случаях добавляют в мономер ингибиторы — вещества, предупреждающие самопроизвольную полимеризацию.

МЫШЬЯК

Мышьяк (лат. Arsenicum) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 33, атомная масса 74,921.



Мышьяк относится к числу элементов, точная дата открытия которых не установлена. Считают, что первым свободный

Мышьяк

мышьяк получил немецкий алхимик Альберт Больштедтский в середине XIII в. (см. *Алхимия*). Не исключено, что мышьяк был известен и алхимикам Древнего Востока. Знаменитый арабский алхимик Джабир ибн Гайан еще в VIII в. работал с оксидом мышьяка As_2O_3 .

В природе этот элемент встречается в соединениях с *металлами* и *серой*. Самый распространенный минерал — мышьяковый колчедан $FeAsS$. Всего в земной коре по массе содержится $5 \cdot 10^{-4} \%$ мышьяка.

Чистый мышьяк похож на многие металлы: металлический блеск на свежем изломе, цвет — белый, как у олова, или сероватый. На воздухе мышьяк окисляется и быстро тускнеет. Расплавить его при нормальном давлении нельзя: он возгоняется, не плавясь, при 615°C . Его плотность $5,73 \text{ г/см}^3$ (при 20°C).

По химическим свойствам мышьяк больше всего похож на *фосфор*. Как и фосфор, мышьяк существует в нескольких аллотропических модификациях; наиболее известны желтый мышьяк и серый, металлический (см. *Аллотропия*).

Все слышали о том, что мышьяк — яд. Между тем чистый мышьяк не так ядовит, но очень ядовиты его соединения, в том числе и покрывающая его оксидная пленка. Однако в состав некоторых лекарственных препаратов входят неорганические и органические соединения мышьяка.

Применение мышьяка и его соединений в промышленности ограничено из-за их ядовитости: мышьяк входит в состав некоторых *сплавов* и соединений, например арсенида галлия $GaAs$, используемых в полупроводниковой технике.

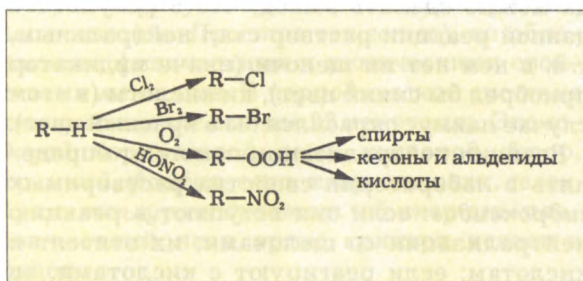
Н

НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Насыщенные углеводороды — класс *углеводородов*, в молекулах которых атомы *углерода* соединены друг с другом и атомами *водорода* простыми связями (см. *Органическая химия*). Все валентности атомов *углерода* в них насыщены до предела атомами *водорода*, поэтому их называют еще *предельными углеводородами*, а также *парафинами* и чаще всего — *алканами*.

Простейший насыщенный углеводород — метан CH_4 . Метан и его гомологи — этан, пропан, бутан, а также изобутан при комнатной температуре являются газами (см. *Гомология*). Углеводороды с большей молекулярной массой — жидкости или твердые вещества.

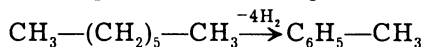
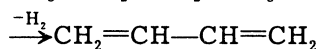
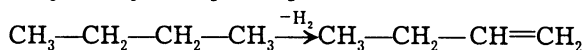
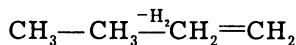
Химические связи в молекулах насыщенных углеводородов обладают малой полярностью (см. *Химическая связь*). По этой причине соединения не взаимодействуют с полярными реагентами, но вступают в реакции, протекающие по радикальному механизму (см. *Радикалы свободные*). Так они хлорируются, бромруются, окисляются, нитруются азотной кислотой.



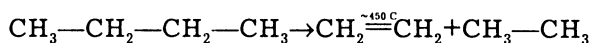
Насыщенные углеводороды поглощаются некоторыми простейшими организмами и под действием их *ферментов* превращаются в *белки*. Такой синтез белка очень эффективен и поэтому используется в микробиологической промышленности.

При нагревании в присутствии металлических и оксидных катализаторов насыщенные

углеводороды образуют олефины, диены и даже *ароматические соединения*:



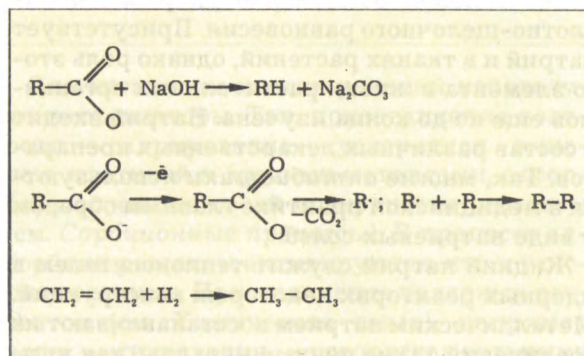
Высокотемпературное нагревание насыщенных углеводородов приводит к их распаду на насыщенные и *ненасыщенные углеводороды* с меньшей молекулярной массой, например:



Этот процесс, называемый *крекингом*, широко используется в *нефтехимии*, в частности для получения важнейших *мономеров* — этилена и пропилена.

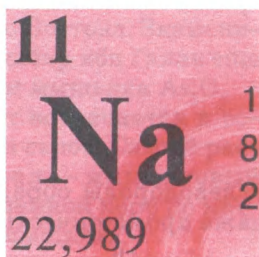
Насыщенные углеводороды — важное сырье химической промышленности, а также топливо для двигателей внутреннего сгорания и других энергетических установок.

Основной источник насыщенных углеводородов — нефть и природный газ. В лабораториях их можно получить пиролизом солей *карбоновых кислот* в присутствии *оснований*, гидрированием (соединением с *водородом*) *ненасыщенных углеводородов* и другими способами:



НАТРИЙ

Натрий (лат. Natrium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 11, атомная масса 22,989; относится к *щелочным металлам*.



Натрий — самый распространенный в природе щелочной металл, один из наиболее распространенных в природе элементов — 2,64% от массы земной коры. Натрий входит в состав гранитов, базальтов, полевых шпатов, множества минералов, содержится в морской воде. Самые известные его природные соединения — галит (каменная соль) NaCl и мирабилит (глауберова соль) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

В 1807 г. английский химик и физик Г. Дэви впервые получил его в виде металла при электролизе расплавленного едкого натра NaOH. Дэви же первым изучил его свойства.

Натрий — мягкий, легче воды, серебристо-белый металл (плотность 0,968 г/см³, $t_{\text{пл}} = 97,83^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 882,9^\circ\text{C}$). Он очень активен, бурно реагирует с *водой*, горит в *кислороде*, *фторе*, *хлоре*. Как и калий, натрий реагирует со всеми *неметаллами*, кроме *инертных газов*.

Натрий активно участвует в минеральном обмене в организмах животных и человека. Он содержится в эритроцитах крови — красных кровяных тельцах, в сыворотке, пищеварительных соках, играет важную роль в водно-солевом обмене и поддержании кислотно-щелочного равновесия. Присутствует натрий и в тканях растений, однако роль этого элемента в жизни растительных организмов еще не до конца изучена. Натрий входит в состав различных лекарственных препаратов. Так, многие *антибиотики* используются в медицинской практике главным образом в виде *натриевых солей*.

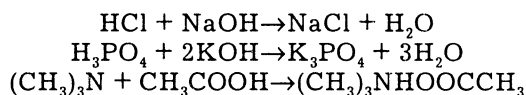
Жидкий натрий служит теплоносителем в ядерных реакторах некоторых конструкций. Металлическим натрием восстанавливают из соединений такие ценные металлы, как *цирконий*, *тантал*, *титан*. Первый в мире про-

мышленный способ производства синтетического каучука, разработанный С. В. Лебедевым, предусматривал использование натриевого катализатора. Участвует натрий и в некоторых процессах органического синтеза (см. *Синтез химический*).

Многие соединения натрия — важные продукты химической промышленности. Это в первую очередь едкий натр NaOH, кальцинированная сода Na_2CO_3 и питьевая сода NaHCO_3 , натриевая селитра NaNO_3 , сульфат натрия Na_2SO_4 .

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

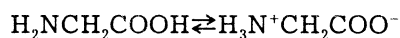
Это реакция *кислот с основаниями*, приводящая к образованию *солей*:



Реакцию нейтрализации обычно проводят титрованием — постепенным добавлением раствора одного из реагентов к раствору другого, например раствора соляной кислоты HCl к раствору гидроксида натрия NaOH. За прохождением реакции можно наблюдать по изменению окраски индикатора. В растворе NaOH фиолетовая лакмусовая бумажка синее, а по мере того как малыми порциями подливается раствор соляной кислоты HCl, лакмус снова становится фиолетовым. Отсюда можно сделать вывод, что в результате данной реакции раствор стал нейтральным, т. е. в нем нет ни щелочи (иначе индикатор приобрел бы синий цвет), ни кислоты (в этом случае лакмус окрасился бы в красный цвет).

Реакции нейтрализации помогают определять в лаборатории свойства растворимых *гидроксидов*: если они вступают в реакцию нейтрализации со щелочами, их относят к кислотам; если реагируют с кислотами, то относят к основаниям.

Амфотерные соединения, обладающие свойствами и кислот, и оснований, например *аминокислоты*, способны к взаимной нейтрализации групп одной молекулы. При этом образуются так называемые *внутренние соли*:



НЕЙТРОН

Нейтрон — элементарная частица с массой 1838,6 массы электрона и нулевым зарядом; составная часть всех атомных ядер, за исключением ядра легкого изотопа водорода — протия. Свободный нейтрон распадается на протон и электрон с периодом полураспада около 12 мин. Нейтрон сыграл колоссальную роль в развитии ядерной физики. С его помощью было осуществлено множество различных ядерных реакций, открыто деление урана. Он способствовал разработке современной протон-нейтронной модели ядра.

Существование нейтрона предсказал в начале 20-х гг. нашего столетия английский физик Э. Резерфорд, но открыт он был лишь в 1932 г. учеником Резерфорда — Дж. Чедвиком, удостоенным за свое открытие Нобелевской премии. Бомбардируя бериллий α -частицами, Чедвик обнаружил новый вид излучения с гораздо большей проникающей способностью, чем у γ -лучей. Оказалось, что это излучение состоит из частиц, не несущих электрического заряда и обладающих массой, немного превышающей массу протона. Почти одновременно с Чедвиком к этому же открытию вплотную подошли И. и Ф. Жолио-Кюри. Они проводили аналогичный эксперимент, но неточно объяснили его результаты.

НЕМЕТАЛЛЫ

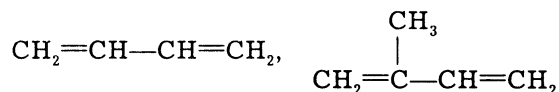
Неметаллы — химические элементы, которые образуют в свободном виде простые вещества (см. Простое вещество), не обладающие физическими и химическими свойствами металлов. В периодической системе химических элементов 22 неметалла. Это водород, бор, углерод, азот, кислород, фтор, кремний, фосфор, сера, хлор, мышьяк, селен, бром, теллур, иод, астат и 6 инертных газов — гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон.

Для большинства неметаллов характерна способность присоединять электроны, быть окислителями в окислительно-восстановительных реакциях. В этом их главное отличие от металлов. Наиболее типичные неметаллы — галогены. Неметаллы, реагируя с металлами, образуют соединения, связь в которых в основном ионная, например KCl, CaO (см. Химическая связь). Неметаллы, реа-

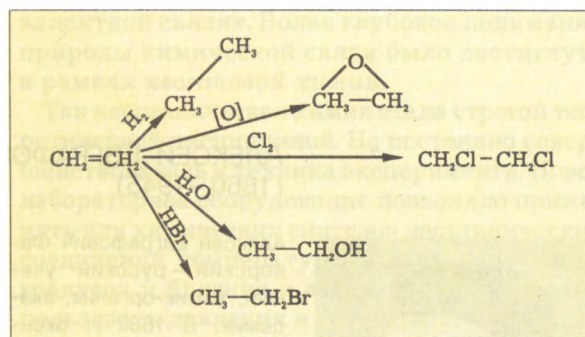
гируя между собой, могут образовывать соединения с ковалентными связями (Cl_3N , ClF , CS_2 и др.).

НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Непредельные, ненасыщенные углеводороды — большая группа углеводородов, в молекулах которых два или несколько атомов углерода связаны между собой кратными связями (двойными или тройными). К ним относятся: алкены, или олефины, простейший представитель — этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, общая формула C_nH_{2n} ; алкины, или ацетиленовые углеводороды, простейший представитель — ацетилен $\text{CH}\equiv\text{CH}$, общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$; алкадиены, алкатриены и другие вещества высокой ненасыщенности. Наиболее подробно изучены алкадиены-1,3, часто называемые сопряженными диенами, дивинил и изопрен:



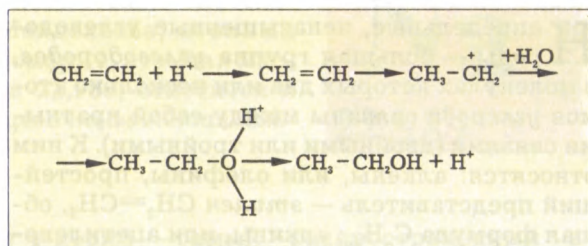
Непредельные углеводороды склонны присоединять водород, кислород, галогены, воду, галогеноводородные кислоты и другие реагенты. Например:



Для активации многих реакций используют катализаторы. Так, присоединение водорода — гидрирование — ускоряется никелем, платиной и другими металлами, адсорбирующими на своей поверхности реагенты (см. Сорбционные процессы). В процессе адсорбции реагенты активируются, что и ускоряет реакцию. Присоединение полярных реагентов (см. Химическая связь), например воды, — гидратация — ускоряется сильными кислотами. Роль таких катализаторов иная.

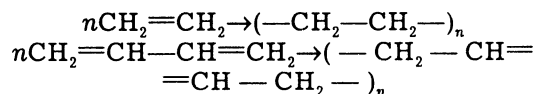
НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Их протоны образуют комплексы с углеводородами за счет их π -электронов. Такие комплексы в химическом отношении очень активны и легко взаимодействуют с донорами электронов, в данном случае — с атомами кислорода в молекулах воды:



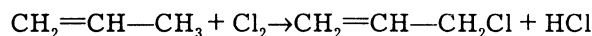
Протон вступил в первую стадию реакции и выделился в неизменном виде после окончания последней стадии. Такой цикл может повторяться множество раз.

К процессам присоединения относится и полимеризация непредельных углеводородов. Алкены образуют высокомолекулярные насыщенные углеводороды, сопряженные диены — частично ненасыщенные (каучуки, см. *Каучуки и эластомеры*):

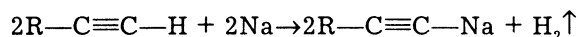


Эти реакции также ускоряются специальными катализаторами.

Непредельные углеводороды могут вступать и в реакции замещения, широко используемые в лабораторной практике и промышленности. Например, пропилен при высокой температуре хлорируется по месту метильной группы:

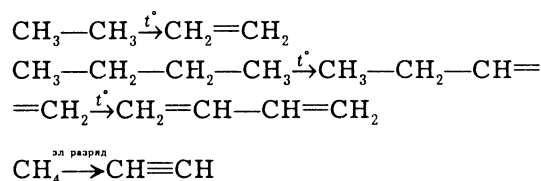


Ацетилен и алкилацетилен замещают атом водорода при тройной связи на металл:



Реакция объясняется повышенной активностью этих углеводородов в звене $\equiv\text{C}-\text{H}$.

Для химического синтеза непредельных углеводородов используются разные реакции, среди них все большее значение приобретают термические и каталитические процессы дегидрирования:



АЛЕКСЕЙ ЕВГРАФОВИЧ ФАВОРСКИЙ (1860—1945)



Алексей Евграфович Фаворский — русский ученый, химик-органик, академик. В 1882 г. окончил Петербургский университет и затем работал там же в лабораториях А.М. Бутлерова и Д.И. Менделеева. Много лет занимался преподавательской деятельностью.

Фаворский участвовал в создании Института органической химии и в

1934—1938 гг. возглавлял его. В 1938—1945 гг. руководил кафедрой высокомолекулярных соединений

в Ленинградском университете

Основные труды ученого посвящены химии ненасыщенных углеводородов: изомерным превращениям в свете теории химического строения А.М. Бутлерова, химии ацетилена и др. Он открыл реакции присоединения спиртов и ацетона к ацетилену и его производным (реакция Фаворского) с образованием простых виниловых спиртов и третичных ацетиленовых спиртов, изучал реакции полимеризации виниловых эфиров и винилэтиленкарбинола.

А.Е. Фаворский создал научную школу химиков-органиков, внесшую большой вклад в разработку методов химического синтеза многих непредельных соединений: поливиниловых эфиров, карбинольного клея, синтетического каучука (см. *Каучуки и эластомеры*, С. В. Лебедев) и др.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

У нее было и другое название, ныне почти забытое: минеральная химия. Оно достаточно четко определяло содержание науки: изучение веществ, главным образом твердых, которые составляют мир неживой природы. Анализ природных неорганических веществ, прежде всего минералов, позволил в XVIII—XIX вв. открыть большое количество элементов, существующих на Земле. И каждое такое открытие давало неорганической химии новый материал, расширяло количество объектов для ее исследований.

Название «неорганическая» прочно закрепилось в научном языке тогда, когда стала интенсивно развиваться *органическая химия*, изучавшая природные и синтетические органические вещества. Их число в XIX в. стремительно возрастало с каждым годом, потому что синтезировать новые органические соединения было легче и проще, чем неорганические. И теоретическая база у органической химии долгое время была солиднее: достаточно назвать бутлеровскую *теорию химического строения* органических соединений. Наконец, разнообразие органических веществ оказалось проще четко классифицировать.

Все это на первых порах привело к разграничению объектов исследования двух основных разделов химической науки. Органическую химию стали определять как область химии, изучающую углеродсодержащие вещества. Уделом же неорганической оказывалось познание свойств всех прочих химических соединений. Это различие сохранилось и в современном определении неорганической химии: науки о химических элементах и образуемых ими простых и сложных химических соединениях. Всех элементов, кроме *углерода*. Правда, всегда делают оговорку, что некоторые простые соединения углерода — оксиды и их производные, карбиды и некоторые другие — должны быть причислены к неорганическим веществам.

Однако стало очевидным, что резкого разграничения между неорганикой и органикой нет. В самом деле, ведь известны такие обширные классы веществ, как *элементоорганические* (в особенности металлоорганические) и *координационные* (комплексные) *соединения*, которые не просто однозначно отнести ни к органической, ни к неорганической химии.

История научной химии началась с неор-

ганики. И потому не удивительно, что именно в русле неорганической химии возникли важнейшие понятия и теоретические представления, способствовавшие развитию химии в целом. На материале неорганической химии была разработана кислородная теория *горения*, установлены основные стехиометрические законы (см. *Стехиометрия*), наконец, создано атомно-молекулярное учение. Сравнительное изучение свойств элементов и их соединений и закономерностей изменения этих свойств по мере увеличения атомных весов привело к открытию *периодического закона* и построению *периодической системы химических элементов*, которая стала важнейшей теоретической основой неорганической химии. Способствовало ее прогрессу и развитию производства многих практически важных веществ — кислот, соды, минеральных удобрений. Заметно вырос престиж неорганической химии после осуществления промышленного синтеза аммиака.

Тормозом для развития химии вообще, а неорганической в особенности было отсутствие точных представлений о строении атомов. Создание теории строения атомов имело для нее колоссальное значение. Она объяснила причину периодического изменения свойств элементов, способствовала появлению теорий *химической связи* в неорганических соединениях, понятия об ионной и ковалентной связях. Более глубокое понимание природы химической связи было достигнуто в рамках *квантовой химии*.

Так неорганическая химия стала строгой теоретической дисциплиной. Но постоянно совершенствовалась и техника эксперимента. Новое лабораторное оборудование позволяло применять для химических синтезов неорганических соединений температуры в несколько тысяч градусов и близкие к абсолютному нулю; использовать давления в сотни тысяч атмосфер и, наоборот, проводить реакции в условиях глубокого вакуума. Действие электрических разрядов, излучений большой интенсивности также было взято на вооружение химиками-неорганиками. Больших успехов достиг каталитический неорганический синтез.

Почти все известные химические элементы, не только существующие на Земле, но и полученные в *ядерных реакциях*, находят практическое применение. Например, *плутоний* стал основным *ядерным горючим*, и его химия изучена, пожалуй, полнее, чем многих

других элементов менделеевской системы. Но чтобы практика сочла возможным использовать какой-либо химический элемент, химики-неорганики предварительно должны были всесторонне познать его свойства. Особенно это касается так называемых редких элементов.

Перед современной неорганической химией стоят две основные задачи. Объектами исследования первой из них являются атом и молекула: важно знать, как связаны свойства веществ со строением атомов и молекул. Здесь неоценимую помощь оказывают различные физические методы исследования (см. *Физическая химия*). Идеи и представления физической химии давно используются химиками-неорганиками.

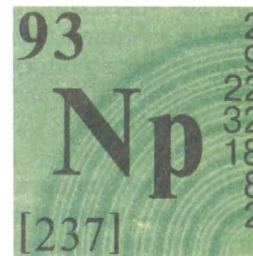
Вторая задача — разработка научных основ получения неорганических веществ и материалов с заранее заданными свойствами. Такие неорганические соединения необходимы новой технике. Ей нужны вещества жаростойкие, имеющие высокую механическую прочность, устойчивые по отношению к самым агрессивным химическим реагентам, а также вещества очень высокой степени чистоты, полупроводниковые материалы и т. д. Постановке экспериментов здесь предшествуют строгие и сложные теоретические расчеты, и для их проведения используются электронные вычислительные машины. Во многих случаях неорганической химии удается правильно предсказать, будет ли предполагаемый продукт синтеза обладать требуемыми свойствами.

Объем исследований в неорганической химии сейчас настолько велик, что в ней сформировались самостоятельные разделы: химии отдельных элементов (например, химия азота, химия фосфора, химия урана, химия плутония) или их определенных совокупностей (химия переходных металлов, химия редкоземельных элементов, химия транс-урановых элементов). В качестве самостоятельных объектов исследования могут рассматриваться различные классы неорганических соединений (скажем, химия гидридов, химия карбидов). Этим отдельным «ветвям» и «веточкам» могучего «древа» неорганической химии ныне посвящаются специальные монографии. И конечно же, возникают и будут возникать новые разделы этой древней и всегда молодой науки. Так, в последние десятилетия возникли химия полупроводников и химия инертных газов.

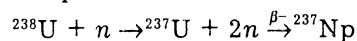
Неорганическая химия изучает мир неживой природы — химические элементы и образуемые ими химические соединения

НЕПТУНИЙ

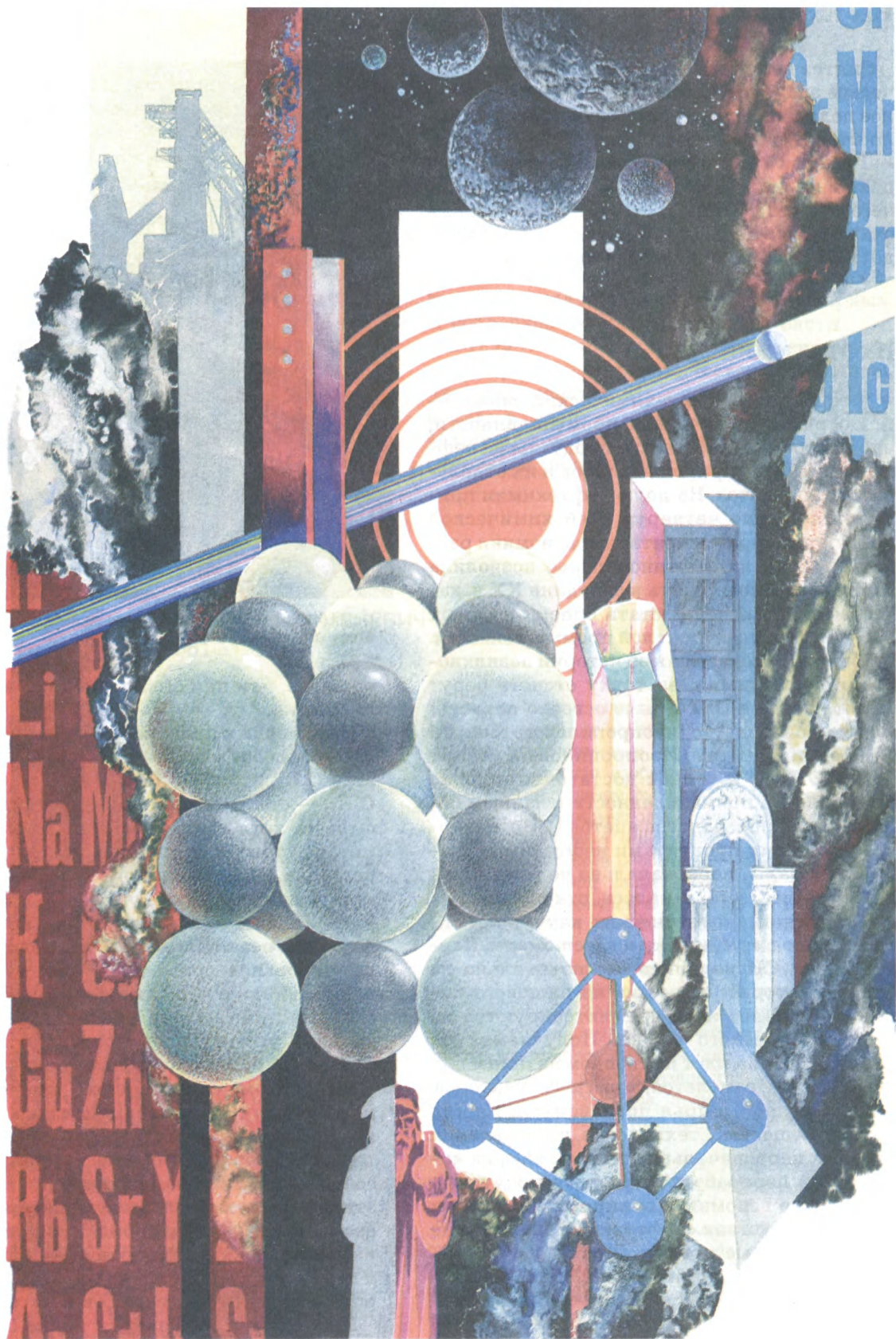
Нептуний (лат. Neptunium) — искусственно синтезированный радиоактивный химический элемент с атомным номером 93; относится к актиноидам.



В 1930-е гг. не раз появлялись сообщения об открытии в природе первого из *транс-урановых элементов*, но все они оказывались ошибочными. Это происходило потому, что ученые считали: продолжительность жизни элемента № 93 может быть сравнима со временем жизни урана, тогда присутствие нептуния в земных минералах было бы вероятным. Сейчас, когда искусственно синтезировано более 15 изотопов нептуния, очевидно, что эти надежды были беспочвенны. Самый долгоживущий изотоп ^{237}Np имеет период полураспада $2,14 \cdot 10^6$ лет, т. е. значительно меньше возраста Земли. Если на ней когда-либо и существовал нептуний, то он уже давным-давно исчез. Однако следы этого изотопа все же образуются на нашей планете в природной ядерной реакции под действием *нейтронов*:



Первым был синтезирован изотоп нептуний ^{239}Np , о чем весной 1940 г. сообщили американские ученые Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон. В продуктах облучения ^{238}U медленными нейтронами они обнаружили радиоактивный продукт с периодом полураспада 2,3 суток. Это вещество удалось отделить химическим путем от урана. Вскоре стало ясно, что оно представляет собой новый элемент с порядковым номером 93. В честь следующей за Ураном планеты Солнечной системы ему дали название «нептуний». Элементарный нептуний — ковкий, сравнительно мягкий металл с серебристым блеском. Его плотность $20,45 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 637^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 4100^\circ\text{C}$.



Синтез нептуния имел важнейшее историческое значение. Он показал, что искусственное получение трансурановых элементов стало вполне реальным делом.

По своим химическим свойствам нептуний похож на *уран* и *плутоний*, но не имеет ничего общего с *ренийем*. А ведь долгое время считали, что первый трансурановый элемент должен быть похож именно на *рений*.

НЕФТЕХИМИЯ

Нефтехимия, нефтехимический синтез — отрасль химической промышленности, производящая химические продукты из нефти, попутных и природных газов и их отдельных компонентов. На долю нефтехимии приходится свыше четверти всей химической продукции мира. Ориентация экономики развитых стран на нефтяное сырье позволила нефтехимии совершить в середине XX в. качественный скачок и стать одной из самых важных отраслей тяжелой промышленности.

Обычно, рассказывая об истории возникновения нефтехимии, за точку отсчета берут 1918 г., когда в США было освоено первое в мире производство изопропилового спирта из крекинг-газов. Изопропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ и сейчас достаточно широко применяют в промышленности (главным образом для производства ацетона). Но, наверное, главными продуктами нефтехимии стали материалы, первоначально не имевшие к ней ни малейшего, казалось, отношения.

О создании синтетических каучуков (СК) рассказано в ст. *Каучуки и эластомеры*. Первые наши СК делались исключительно из спирта, который получали из пищевого сырья. Сейчас все каучуки синтезируются из нефтехимического сырья. Получаемая из каучука резина идет в основном на шины для автомобилей, самолетов, колесных тракторов.

Из нефтяного сырья производят и многие другие вещества, технология изготовления которых первоначально основывалась на химической переработке пищевых продуктов. Достаточно вспомнить о жирных кислотах и моющих средствах. Нефтехимия экономит не только пищевые продукты, но и значительные средства. Один из важнейших мономеров для каучуков — дивинил — при производстве из бутана обходится примерно вдвое



Один из цехов Нижнекамского нефтехимического производственного объединения

дешевле, чем при его получении из пищевого спирта.

Пять первых представителей насыщенных углеводородов метанового ряда — метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} и пентан C_5H_{12} — стали важнейшим нефтехимическим сырьем, хотя каждого из них, в том числе и метана, преобладающего в составе природного газа, в нефти немного. В реакции присоединения насыщенные углеводороды не вступают. Поэтому для нефтехимии чрезвычайно важны реакции замещения: хлорирование, фторирование, сульфохлорирование, нитрование, а также неполное окисление. Все эти способы химического воздействия на предельные углеводороды позволяют получить более реакционноспособные соединения.

Пиролизом насыщенных углеводородов можно получить этилен, ацетилен и другие ненасыщенные углеводороды, на основе которых синтезируются многие органические соединения. Особую ценность представляет этилен. Он нужен для получения синтетического спирта, винилхлорида, стирола, одного из самых важных пластиков — полиэтилена и т. д., а также поливинилхлорида, полистирола и ряда других веществ и материалов.

Нефтехимия производит также *аромати-*

ческие соединения, органические кислоты, гликоли (двухатомные спирты), сырье для производства химических волокон, удобрения. В последние десятилетия на базе нефтехимии родилась группа биотехнологических производств. Это — получение белково-витаминных концентратов методом микробиологической депарафинизации нефти. Концентрат представляет собой клеточное вещество микроорганизмов, способных питаться нефтью или отдельными ее фракциями. После соответствующей очистки эти концентраты пригодны для откорма сельскохозяйственных животных.

Сегодня нефтехимия обеспечивает нас множеством необходимых промышленных продуктов.

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

В наших дни в промышленно развитых странах вся добываемая и покупаемая нефть идет на переработку. Но при этом около 90% всей массы нефтепродуктов — топлива и масла и лишь 10% — сырье для *нефтехимии*. Таким образом, нефть не только топливо, но и основа многих совершенно необходимых нам топлив, прежде всего моторных. И потребность в них продолжает расти.

В 1896 г. в мире было несколько автомобилей. Через 15 лет их количество исчислялось уже миллионами. А в годы второй мировой войны в эксплуатации находилось около 40 млн. автомобилей и тягачей, свыше 200 тыс. самолетов, почти 150 тыс. танков. Для того

НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ (1861—1953)



Отечественный химик-органик, академик, создатель научной школы, один из основоположников органического катализа и *нефтехимии* в нашей стране.

После окончания в 1884 г. Новороссийского (Одесса) университета Н.Д. Зелинский начал там преподавать и вести научную работу. Основной темой его исследований стало изучение строения и свойств *углеводородов*. В 1893 г. он был приглашен преподавателем в Московский университет, где занимался, в частности, химическим синтезом углеводородов нефти и их производных: циклопентана, циклогексана, циклогептана.

Зелинский не замыкался в стенах лаборатории, а активно реагировал на события общественной жизни России. В 1911 г. он покинул Московский университет, протестуя против вмешательства царского правительства в дела университета. После этого Зелинский не мог найти преподавательской работы и вынужден был проводить исследования в примитивно оборудованной лаборатории министерства финансов в Петербурге без помощников и сотрудников. Там он изучил способность различных видов активированного угля

поглощать пары отравляющих веществ. Ученый предложил оригинальную конструкцию противогаса, заполненного активированным углем. Во время первой мировой войны это изобретение Зелинского спасло жизнь многим тысячам русских солдат, когда Германия, нарушив международные конвенции, применила боевые отравляющие вещества.

После Октябрьской революции начался самый плодотворный период деятельности Н.Д. Зелинского. В 1917 г. он вернулся в Московский университет, где преподавал и вел научную работу до последних лет жизни. Уже в 1918 г. Зелинский разработал способ получения бензина при каталитическом расщеплении высококипящих фракций нефти.

В дальнейшем Зелинский работал над созданием способов получения *ароматических соединений* и других углеводородов различного состава, являющихся сырьем для производства разнообразных промышленных продуктов: полимерных материалов, растворителей, лекарственных препаратов, средств защиты растений.

В 1934 г. по инициативе Н.Д. Зелинского в Москве был создан Институт органической химии, носящий ныне имя его основателя.

Работы Н.Д. Зелинского охватывают почти все разделы *органической химии* — от химии углеводородов до изучения строения белков. На основе исследованных Зелинским каталитических превращений углеводородов были созданы процессы современной нефтепереработки.

чтобы вся эта техника могла работать, необходимы были сотни миллионов тонн моторных и смазочных материалов...

Добыча и потребление нефти — важный показатель промышленного развития государств; организация ее переработки отражает уровень химической науки и технологии.

В 1932 г. академик И. М. Губкин выпустил книгу «Учение о нефти», ставшую впоследствии классической. Изучение нефти продолжается. Огромные научные коллективы исследуют состав и свойства нефти в целом и многочисленных ее компонентов; совершенствуются методы добычи и переработки этого ценнейшего сырья.

С точки зрения геологии нефть — важнейшее горючее ископаемое, маслянистая жидкость со специфическим запахом, образующая в недрах скопления (как правило, вместе с газообразными горючими ископаемыми), а на поверхности Земли обычно превращающаяся в полутвердый асфальт или густую маляту. В химии та же малята называется продуктом осмоления и частичной полимеризации нефти, а сама нефть — сложной смесью углеводородов с другими органическими соединениями.

Основные химические элементы нефти — углерод (82—87%) и водород (11—14%). Количество серы в ней колеблется от 0,1 до 5%, содержание азота и кислорода, как правило, не превышает десятых долей процента. Есть, правда, исключения: в калифорнийской нефти (США) 1,2% связанного кислорода и 1,7% азота. Кислород нефти обычно содержится в нафтеновых кислотах — асфальтосмолистых веществах, фенолах (производных бензола). Азот находится в пиридине (принадлежит к гетероциклическим соединениям), его производных и гомологах (см. Гомология). Сера — в тиофене и его производных, органических сульфидах и меркаптанах (спиртах, в которых кислород замещен серой), а также в виде сероводорода — в составе попутных нефтяных газов. Есть в нефти и вода (хотя взаимная растворимость этих двух веществ невелика), растворенные газы, немного минеральных солей. В золе, образующейся при сжигании нефти, найдено около 20 различных химических элементов, но о том, как мало их в нефти, можно судить хотя бы по тому, что самой золы образуется менее 0,5%. Главные и самые важные для нас компоненты нефти — это углеводороды: насы-

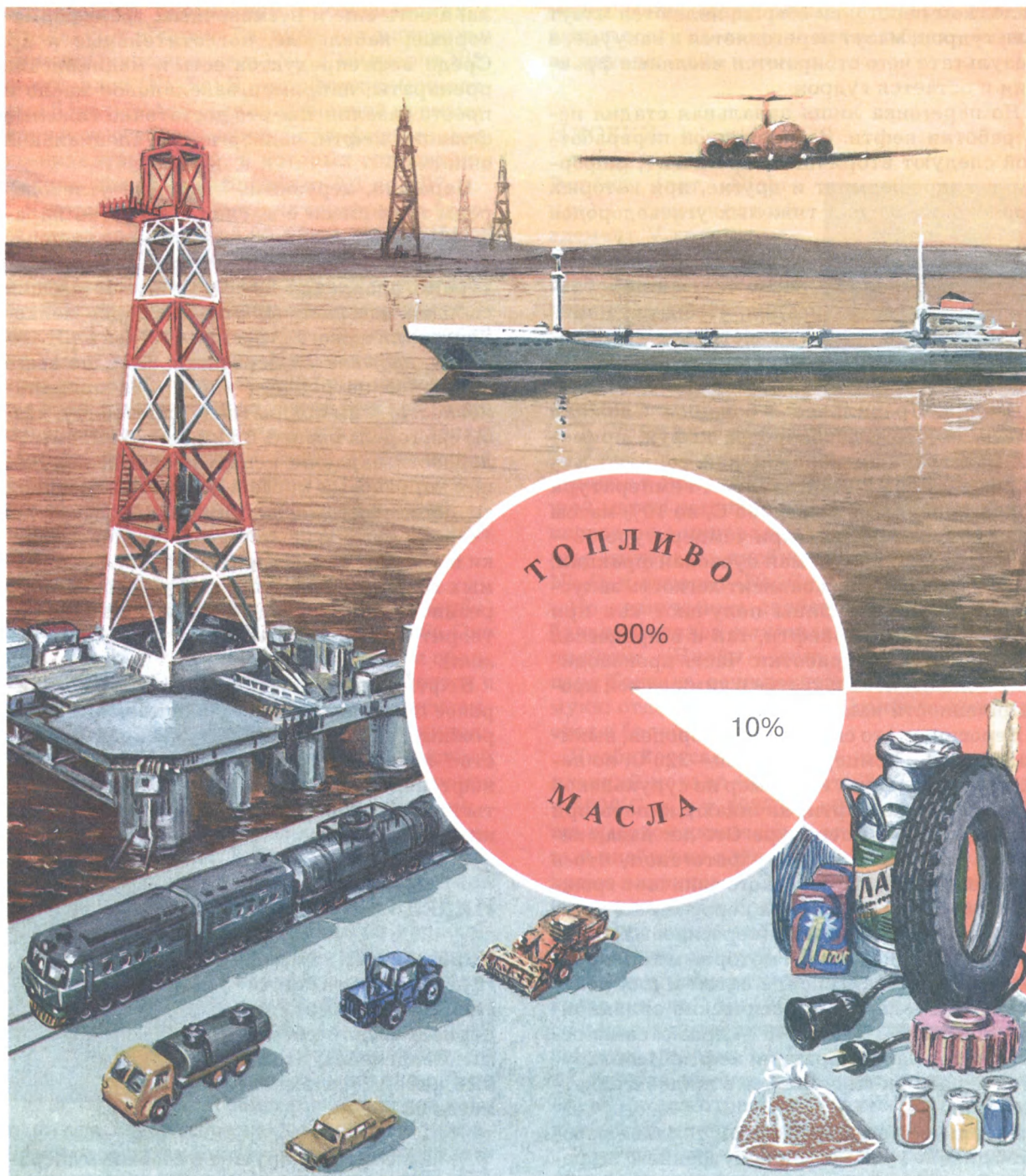
щенные углеводороды метанового ряда, алициклические соединения — нафтены, ароматические углеводороды.

Непредельных углеводородов — олефинов и диолефинов — в сырой нефти практически нет, но они образуются в процессе ее вторичной переработки (см. *Ненасыщенные углеводороды*). Классифицируют нефти по принципу преобладания в них тех или иных углеводородов. Нефтяные залежи большинства месторождений смешанные: метано-нафтеновые, нафтено-ароматические и т. д. Молекулярная масса углеводородов нефти колеблется в очень широких пределах. Правда, нафтеновые углеводороды нефти представлены главным образом пяти- и шестичленными циклами.

Практически важные характеристики нефтей: вязкость, содержание серы, смол, парафинов, выход фракций (химических частей нефти) при различных режимах термобработки.

Сырая нефть, как правило, не сразу поступает на переработку, а проходит сначала определенную подготовку. Ее обезвоживают, разрушают образовавшиеся в процессе добычи водонефтяные эмульсии, применяя для этого нагрев до 50—160°C, иногда давление (5—10 ат), поверхностно-активные вещества и деэмульгаторы — разрушители эмульсий. Но при обезвоживании из нефти уходят не все растворенные в воде и в нефти хлористые соли. Если их не удалить, нужно будет применять коррозионно-устойчивые материалы при переработке нефти. Поэтому выгоднее полное удаление хлоридов на стадии подготовки нефти к переработке, что обеспечивает работа электрообессоливающих установок. Легкие нефти после обезвоживания и обессоливания подвергают еще и стабилизации — отгоняют легкую пропан-бутановую, а частично и пентановую фракции. Если этого не сделать, велики будут потери ценных легких углеводородов в процессе их транспортировки. К тому же нестабилизированные легкие нефти опаснее в обращении, чем стабилизированные. Деление нефти на легкие и тяжелые условно: эта классификация — по плотности и, соответственно, количеству присутствующих в нефти легчайших и наиболее летучих углеводородов. Легкими называют нефти с плотностью до 0,9 г/см³, тяжелыми — больше 0,9 г/см³.

Переработка нефти начинается с ее пере-



В мировой нефтехимии около 90% добываемой нефти идет на производство горючего и минеральных масел.

гонки — процесса термического разделения нефти на несколько основных фракций: бензин, лигроин, керосин, реактивное и дизель-

ное топлива, топочный мазут. Последний используют не только как горючее, но и как сырье для производства парафина, смазочных масел, гудрона и некоторых других нефтепродуктов. Перегонку нефти ведут в непрерывно действующих трубчатых установках.

Остатком перегонки обычно являются мазут или гудрон; мазут перегоняется в вакууме, в результате чего отбираются масляные фракции и остается гудрон.

Но перегонка лишь начальная стадия переработки нефти. За первичной переработкой следуют вторичные: крекинг, риформинг, гидроформинг и другие, при которых происходит распад тяжелых углеводородов на более легкие.

Полученные нефтепродукты обязательно подвергают очистке, после чего к ним добавляют различные присадки, чтобы улучшить их эксплуатационные качества.

Теперь коротко о важнейших нефтепродуктах.

Бензин. Правильнее — бензины. Сложная смесь легких углеводородов нефти, применяемая главным образом как топливо для карбюраторных двигателей. Температура конца кипения не выше 205°C, но 10% массы должно перегоняться при температуре 68—79°C. Это так называемая пусковая фракция, от ее характеристик зависит легкость запуска двигателя. Бензины получают как при прямой перегонке нефти, так и в процессах ее вторичной переработки. Часть производимого бензина используется в химической промышленности как растворитель.

Керосин — это смесь углеводородов, выкипающих при температуре 180—320°C, но некоторые керосины, например из суруханской и грозненской нефти, начинают кипеть при более низкой температуре. Сто лет назад керосин называли иначе — фотогеном, что в переводе с древнегреческого означает «рождающий свет». В то время керосин был лишь топливом осветительных (керосиновых) ламп. Однако позже он стал и моторным топливом: сначала для тракторов, а затем и для реактивных самолетов. Классические авиационные топлива — Т-1 и Т-5 — делаются на основе керосиновой фракции нефти. Используется керосин и как горючее в жидком ракетном топливе.

Дизельное топливо. На этом топливе работает дизель — двигатель внутреннего сгорания. Это средние и отчасти тяжелые фракции нефти. Пределы выкипания — 270—400°C.

Минеральные масла: моторные, промышленные (для смазки станков), приборные, трансмиссионные, цилиндровые, турбинные, компрессорные и др. Это все смазочные мас-

ла, а есть еще и несмазочные: трансформаторные, кабельные, поглотительные и др. Среди нефтепродуктов есть и медицинские препараты, например вазелиновое масло и просто вазелин. Все это достаточно тяжелые фракции нефти, подвергнутые специальной очистке.

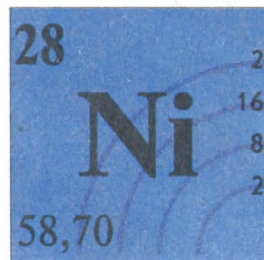
Парафин, церезины — твердые углеводороды и их смеси с маслами. В состав парафина входят главным образом насыщенные углеводороды от $C_{19}H_{40}$ до $C_{35}H_{72}$ с температурами плавления 50—70°C. Смесь высших твердых насыщенных углеводородов мелкокристаллического строения состава $C_{37}H_{76}$ — $C_{53}H_{108}$ называется церезином. Больше всего парафина потребляет спичечная промышленность — им пропитывают древесину, чтобы она горела ровнее. В химической промышленности парафин используют для получения карбоновых кислот и спиртов, моющих средств, поверхностно-активных веществ.

Кроме того, в процессах нефтепереработки получают битумы и нефтяной кокс (из самых тяжелых фракций), сажу (необходимую резиновому производству), важнейшие растворители — бензол и толуол (см. *Нефтехимия*).

Нефтяные технические битумы имеют широкое применение в народном хозяйстве: дорожные, строительные битумы и др. В качестве химического сырья используют газы нефтепереработки и многие другие продукты термической и каталитической переработки нефти.

НИКЕЛЬ

Никель (лат. *Niccolum*) — химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 28, атомная масса 58,70.



Никель был обнаружен в составе минерала «купферникеля» (арсенида мышьяка) в 1751 г. шведским химиком и минералогом А. Кронштедтом. Отсюда происходит и название элемента. Детально свойства никеля были изучены в 1775 г. Т. Бергманом.

Никеля в земной коре содержится $8 \cdot 10^{-3}\%$ от общей массы. Как и кобальт, никель

встречается в основном в соединениях с мышьяком и серой. Главные его минералы: никелин (купферникель) NiAs , миллерит NiS , пентландит $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$, герсфордит (никелевый блеск) NiAsS . Для современной промышленности особенно важны сульфидные медно-никелевые руды, в которых содержание никеля обычно колеблется от 0,3 до 4,0%.

Чистый никель — металл серебристо-белого цвета (плотность $8,90 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1455^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2900^\circ\text{C}$), хорошо поддается ковке, полируется. Как и железо, никель притягивается магнитом. По химическим свойствам никель — близкий аналог своих соседей по VIII группе таблицы Менделеева — железа и кобальта. Никель устойчив на воздухе и в воде, в некоторых кислотах, так как на его поверхности образуется защитная пленка. Металл легко растворяется в разбавленной азотной кислоте. При нагревании никель взаимодействует со всеми галогенами и серой.

В соединениях никель обычно проявляет степень окисления +2, тогда как железо — +2 и +3, а кобальт — +2 и редко +3.

Об одном соединении никеля — его карбониле $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — следует упомянуть особо. Оно нестойко, ядовито, но очень важно для практики, так как при нагревании разлагается с выделением никеля очень высокой чистоты.

Для химической промышленности никель очень важен как катализатор. В авиационной и космической технике получили широкое распространение сплавы на основе никеля.

В металлургию идет более 80% выплавляемого в мире никеля. Добавка никеля в сталь увеличивает ее химическую стойкость и улучшает механические свойства.

Чтобы предохранить изделия из коррозионно-нестойких материалов, их никелируют — осаждают на поверхность электролитическим способом тонкий слой никеля из никельсодержащего раствора.

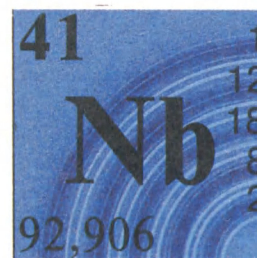
Широко используют медно-никелевый сплав, названный монель-металлом — по имени А. Монеля, президента канадской компании, в лабораториях которой был разработан этот сплав никеля и меди. Его выплавляют из сульфидных медно-никелевых руд. Он стоек к агрессивным средам, пластичен, высокопрочен. Монель-металл используется в химическом машиностроении, судостроении, электротехнике и многих других областях промышленности.

Никель заменил серебро в производстве

монет. Наши «серебряные» монеты в действительности сделаны из нейзильбера — сплава никеля, меди и цинка.

НИОБИЙ

Ниобий (лат. *Niobium*) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 41, атомная масса 92,906.



Открыт ниобий в 1801 г. английским ученым Ч. Хатчетом. Он довольно распространен в природе, примерно $2 \cdot 10^{-3}\%$ от общей массы земной коры. Встречается обычно в тех же минералах, что и тантал. Основные минералы ниобия: колумбит $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ и лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$.

По химическим свойствам ниобий очень близкий аналог тантала, поэтому и назван ниобием. (Ниоба — дочь мифологического царя Тантала, осужденного Зевсом на вечные муки; отделение ниобия от тантала достигается с большим трудом.)

Ниобий — светло-серый тяжелый тугоплавкий металл (плотность $8,57 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 2500^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 4927^\circ\text{C}$), обладающий к тому же высокой химической стойкостью. На чистый ниобий не действуют никакие кислоты, кроме плавиковой. Этот металл стоек во многих агрессивных средах. При комнатной температуре с ниобием реагирует только фтор. Хлор, бром, водород, азот взаимодействуют с ним при температуре выше 200°C . При нагревании до $150\text{—}200^\circ\text{C}$ ниобий окисляется и на его поверхности образуется оксидная защитная пленка Nb_2O_5 .

Свойства ниобия позволяют использовать его во многих отраслях техники. Но получить ниобий из минералов очень сложно.

Больше всего ниобия идет в черную и цветную металлургию. Сталь, легированная ниобием, отличается сочетанием жаростойкости и химической стойкости. Из нее делают химическую аппаратуру, детали газовых турбин и реактивных двигателей. Ниобий увеличивает жаростойкость и повышает прочность титана, молибдена, циркония.

Некоторые *интерметаллические соединения* ниобия (с германием, алюминием, оловом и другими элементами) при температурах, близких к абсолютному нулю приобретают свойство сверхпроводимости, т. е. способность пропускать электрический ток практически без сопротивления.

НОМЕНКЛАТУРА ХИМИЧЕСКАЯ

В одном из средневековых алхимических трактатов можно прочесть такое описание химического опыта: «...с запада продвигайся сквозь сумерки на север; преврати воду в черную землю; поднимись через разные цвета к востоку, где показывается полная луна...» Подобные красочные, но, увы, непонятные строки часто встречаются в рукописях алхимиков. Это и неудивительно: можно ли выдавать непосвященным способы получения золота или эликсира, обещающего вечную молодость!

Превращение *химии* в науку требовало прежде всего создания общепринятой терминологии и важнейшей ее составной части — номенклатуры, т. е. системы названий химических соединений.

Принципы химической номенклатуры были впервые разработаны французскими химиками А. Лавуазье, А. Фуркруа, Л. Гитоном де Морво и К. Бертолле в 1787 г.

Для того чтобы химики разных стран понимали друг друга, номенклатура должна быть единой. Об этом в настоящее время заботятся комиссии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Наиболее наглядное средство обозначения химического соединения — формула. Однако в устной речи, в связном тексте формулы употреблять неудобно; их заменяют названиями. Научные названия строятся по определенным правилам, позволяющим перейти от них к формуле.

Названия *неорганических соединений* составляются из названий образующих их *химических элементов*.

Элементарные (простые) вещества называются, как правило, так же, как и соответствующие элементы.

Одноатомные катионы называют так же, как соответствующие элементы, и, если нужно, указывают величину заряда римской цифрой в скобках, например: Cu^+ — медь (I)-

Алхимики занимались, в сущности, очень простыми вещами, но изображали и описывали их в высшей степени сложно. Они не всегда умели отличить простое вещество от соединения, а некоторые из причудливых алхимических фигур изображали вообще не вещества, а процессы. Среди алхимических знаков были фигуры льва, дракона, символы планет и т. д. С развитием химии на научной основе появилась потребность в общедоступном научном языке. Различные системы знаков сменились буквенными обозначениями. Первую систему научных названий в химии выработала в 1787 г. Комиссия химиков во главе с А. Лавуазье. Современные символы химических элементов были предложены в 1813—1814 гг. шведским ученым Й. Берцелиусом.

ион, Cu^{2+} — медь (II)-ион. Названия одноатомных анионов образуют из корней латинских названий соответствующих элементов с суффиксом «-ид», например: Cl^- — хлорид-ион, S^{2-} — сульфид-ион. Названия типа «хлор-ион» неправильны. Суффикс «-ид» используют также для обозначения электроотрицательных групп: OH — гидроксид, NH_2 — амид, SH — гидросульфид.

При построении названий все неорганические соединения условно рассматриваются как состоящие из электроположительной и электроотрицательной частей. Названия, как правило, составляют из двух слов, первым из которых является обозначение электроотрицательной части, употребляемое в именительном падеже, вторым — название электроположительной части, которое ставится в родительном падеже, например: NaCl — хлорид натрия, Na_2SO_4 — сульфат натрия, MgO — оксид магния.

В систематических названиях различие между соединениями ионного и ковалентного характера обычно не отражается (см. *Химическая связь*). Однако, если нужно особо подчеркнуть ковалентный характер соединения, допускается назвать его одним словом, в котором название электроотрицательной части через гласную «о» соединено с названием электроположительной части, например: OF_2 — фторокислород, HCl — хлороводород, NO — оксоазот.

Если соединение состоит из двух неметаллических элементов, то к более электроотрицательному из них прибавляется суффикс «-ид», второй компонент ставится после этого в родительном падеже, например: FCl — фторид хлора, CS_2 — сульфид углерода. При этом руководствуются следующим рядом: Ge, Si, B, Sb, As, P, C, H, Te, Se, S, I, Br, Cl, N, O, F.

В необходимых случаях число атомов элемента и отдельных групп, входящих в состав соединения, обозначается при помощи грече-



ских числительных: моно, ди, три, тетра, пента, гекса и т. д.

В некоторых случаях в названии соединения указывается *степень окисления* (окислительное число) электроположительного элемента (римской цифрой в скобках сразу после его обозначения).

Соединения, в которых все атомы кислорода непосредственно связаны с атомами электроположительного элемента и не связаны друг с другом, называются *оксидами*. Если элемент образует несколько оксидов, то в их названиях греческими числительными указывается число атомов кислорода, приходящихся на один атом электроположительного элемента, например: CO — оксид углерода, CO₂ — диоксид углерода, SO₃ — триоксид серы. Используются также названия оксидов с указанием степени окисления элемента римской цифрой в скобках сразу после его названия. Например, CO по этой системе — оксид углерода (II), CO₂ — оксид углерода (IV), Fe₂O₃ — оксид железа (III), SnCl₄ — хлорид олова (IV), или тетрахлорид олова.

Названия кислородсодержащих *кислот*, сложные анионы которых имеют в качестве *лигандов* только атомы кислорода, составляются из прилагательного, образуемого из корня названия центрального элемента с суффиксом, характеризующим степень его окисления, и слова «кислота». Максимальной степени окисления центрального элемента отвечают суффиксы «-ная» или «-овая»; по мере понижения степени окисления суффиксы меняются в порядке «-оватая», «-истая», «-оватистая», например: HClO₄ — хлорная кислота, HClO₃ — хлорноватая кислота, HClO₂ — хлористая кислота, HClO — хлорноватистая кислота.

Названия *солей* кислородных кислот состоят из двух слов: названия аниона в именительном падеже и катиона в родительном. Названия анионов состоят из корня названий элементов с приставками и суффиксами, соответствующими степени окисления (по нисходящей степени): «-ат», «гипо-...-ат», «-ит», «гипо-...-ит». Например: KNO₃ — нитрат калия, NaNO₂ — нитрит натрия, LiClO₂ — хлорит лития, NaClO — гипохлорит натрия. Число анионов и катионов в названиях солей, как правило, не указывается. Если же металл проявляет различные степени окисления, то они указываются в

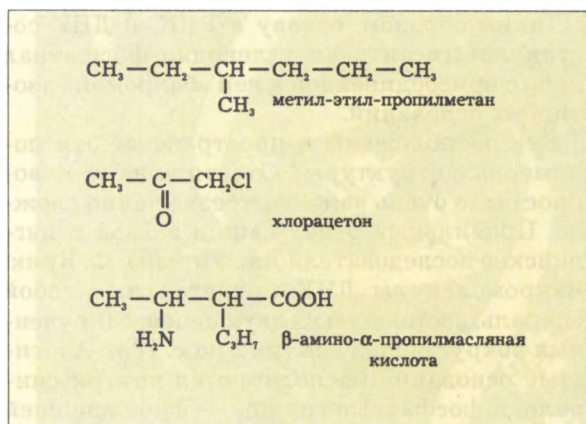
скобках римской цифрой, например: FeSO₄ — сульфат железа (II), Fe₂(SO₄)₃ — сульфат железа (III). Названия кислых солей многоосновных кислот образуются добавлением к обозначению аниона приставки «гидро-», например: KHSO₄ — гидросульфат калия. Названия комплексных анионов складываются из корня, приставок и суффикса «-ат». Корнем слова является корень латинского названия центрального элемента, перед которым в случае необходимости ставится степень его окисления (римская цифра в скобках). Приставки указывают природу лигандов и их число: AlF₆³⁻ — гексафторо (III) алюминат.

Рассмотренные выше названия отвечают международным правилам ИЮПАК. Наряду с ними достаточно широко используются в литературе и русские названия: вместо «оксид» говорят «окись» (или иногда даже «закись» — для окислов низших степеней окисления); для солей названия строят из прилагательного, отвечающего природе аниона, и существительного, обозначающего катион. Например: Cu₂O — закись меди, CuO — окись меди, NaCl — хлористый натрий, K₂SO₄ — сернокислый калий.

Достаточно широко распространены и так называемые тривиальные (несистематические, случайные) названия: Na₂CO₃ — сода, KOH — едкое кали (но ни в коем случае не «едкий калий»), K₂CO₃ — поташ. Такие названия при частом употреблении удобнее длинных систематических названий, однако природы веществ они не отражают.

В номенклатуре органических соединений приходится решать задачу более сложную, чем в номенклатуре неорганических соединений; здесь недостаточно указать состав вещества, надо в названии отразить и его строение, чтобы отличить от других изомерных органических веществ (см. *Изомерия*). Эту задачу химики-органики решают, используя сложные слова-названия, построенные из обозначений отдельных составных частей и цифр или букв, указывающих порядок взаимосвязи отдельных частей молекулы. Используются два основных подхода к составлению названий.

По рациональной (или так называемой радикалофункциональной) номенклатуре основой названия служит простой представитель гомологического ряда (см. *Гомология*) с указанием усложняющих заместителей. Например:

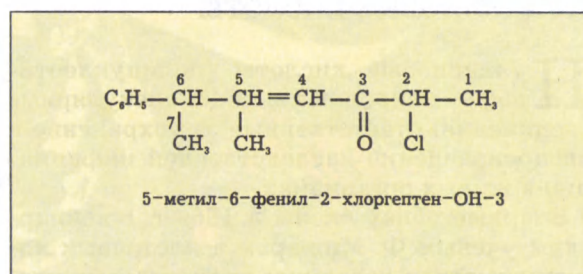


Последний пример показывает, что основой рационального названия может служить не обязательно первый представитель гомологического ряда.

Для построения заместительного названия по современным правилам ИЮПАК (существенно отличным от Женевских правил 1892 г., в которых были заложены основы заместительной номенклатуры) прежде всего находят главную функцию и главную цепь, которые вместе образуют родоначальную структуру; все остальные части молекулы рассматриваются как заместители в родоначальной структуре. При определении главной функции руководствуются приводимой ниже таблицей, в которой функции перечислены в порядке падающего старшинства. Главная цепь выбирается так, чтобы к ней примыкали главная функция и максимально возможное число других имеющихся функций (заместителей). Обозначение главной функции помещают в суффиксной части названия, обозначения всех иных имеющихся функций (заместителей) — в приставке, в алфавитном порядке. Для указания положения заместителей главную цепь нумеруют так, чтобы главная функция получила наименьший из возможных номеров. Между главной цепью и главной функцией в названии указывают характер насыщенности соединения («-ан» — для насыщенных соединений, «-ен» — для двойной углерод-углеродной связи, «-ин» — для тройной углерод-углеродной связи). Обобщая сказанное, можно составить следующую общую схему заместительного названия:

Заместители (в алфавитном порядке, каж- дый с предше- ствующим ему локантом — цифрой, обо- значающей по- ложение)	Главная цепь (мет, эт, проп, бут, далее греческие числитель- ные)	Степень насыщения (ан, ен, ин со следую- щими за ними ло- кантами)	Главная функция (в необходи- мом случае со следую- щим за ней локантом)
---	---	--	---

Так, например, приведенное выше соединение III имеет современное заместительное название — 3-амино-2-пропилбутановая кислота. Более сложный пример:



Свои правила существуют для циклических соединений. Подробнее с ними можно ознакомиться в книге Дж. Бенкса «Названия органических соединений» (М.: Химия, 1980).

В таблице, которая приводится ниже, собраны обозначения функциональных групп,

Функциональные группы и их обозначения

Класс соединения		Названия	
		в приставке	в суффиксе
Карбоновые кислоты	— COOH	карбокси	карбоновая кислота
Сульфокислоты	— (C)OON — SO ₃ H	— сульфо	овая кислота сульфо-кислота
Амиды	— CONH ₂ — (C)ONH ₂	карбамил —	карбоксамид амид
Нитрилы	— C≡N (C)≡N	циано —	карбонитрил нитрил
Альдегиды	— CHO — (C)HO	формил оксо	карбальдегид аль
Кетоны	(C)O	оксо	он
Спирты, фенолы	ОН	гидрокси	ол
Амины	— NH ₂	амино	амин
Простые эфиры	— OR	алкокси	—
Галогенопроизводные	F, Cl, Br, I	фтор, хлор, бром, иод	фторид, хлорид, бромид, иодид
Нитро-соединения	— NO ₂	нитро	—

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

используемые при составлении заместительных названий. Обратите внимание на то, что одна и та же функция может быть обозначена по-разному, в зависимости от того, является она главной (стоит в конце названия) или дополнительной (т. е. играет роль заместителя и стоит в начале названия), а также от того, считается ее С-атом входящим в главную цепь или нет (в таблице входящий в главную цепь С-атом взят в скобки).

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Нуклеиновые кислоты (полинуклеотиды) — природные высокомолекулярные соединения, ответственные за сохранение и воспроизведение наследственной информации в живых организмах.

Впервые обнаружены в 1869 г. швейцарским ученым Ф. Мишером в клеточных ядрах, отсюда и название: латинское «нуклеус», означает «ядро».

В нуклеиновые кислоты как составные части входят гетероциклические азотистые основания (пиримидины и пурины, см. *Гетероциклические соединения*), углеводы (рибоза или дезоксирибоза), а также остатки ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Те нуклеиновые кислоты, которые содержат рибозу, называются рибонуклеиновыми кислотами (РНК), а те, которые содержат дезоксирибозу, именуются дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК). Молекулярная масса РНК достигает 2 — 4 млн., ДНК — десятков миллионов.

Мономерным звеном макромолекулы любой нуклеиновой кислоты является нуклеотид, структура которого в общем виде показана на рис. на с. 183. Здесь изображены три составляющие нуклеотида, включающего в себя азотистое основание, углевод и остаток фосфорной кислоты.

При всем разнообразии известных РНК и ДНК в их состав входят лишь четыре качественно различных азотистых основания (см. рис. на с. 183). В молекуле РНК это урацил (У), цитозин (Ц), аденин (А) и гуанин (Г), в молекуле ДНК — три последних основания и тимин (Т) вместо урацила. Связаны мономерные звенья нуклеиновых кислот через фосфорнокислую группу одного нуклеотида и кислородный атом гидроксила другого нуклеотида, как это схематически показано на рисунке.

Таким образом, основу и РНК, и ДНК составляет гигантская углеводно-фосфатная цепь с присоединенной к ней «бахромой» азотистых оснований.

Как расположены в пространстве эти полимерные структуры? Ответить на этот вопрос было очень важно и чрезвычайно сложно. Правильный ответ нашли в 1953 г. английские исследователи Дж. Уотсон и Ф. Крик: макромолекулы ДНК представляют собой спираль, состоящую из двух цепей, закрученных вокруг общей оси (рис. на с. 183). Азотистые основания располагаются внутри спирали, а фосфатные группы — на ее внешней поверхности. В каждой цепи нуклеотиды следуют с интервалом в $3,4 \cdot 10^{-10}$ м (в направлении длинной оси макромолекулы), и на один виток спирали приходится по 10 нуклеотидов, т. е. шаг спирали равен $34 \cdot 10^{-10}$ м (34 Å). Цепи удерживаются вместе благодаря водородным связям, возникающим между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, которые лежат в плоскости, перпендикулярной длинной оси молекулы. Образование водородных связей происходит лишь между определенными основаниями, образующими взаимодополнительные пары: А — Т и Г — Ц. Благодаря этому обе цепи в двойной спирали ДНК имеют взаимодополнительную структуру (см. *Химическая связь*).

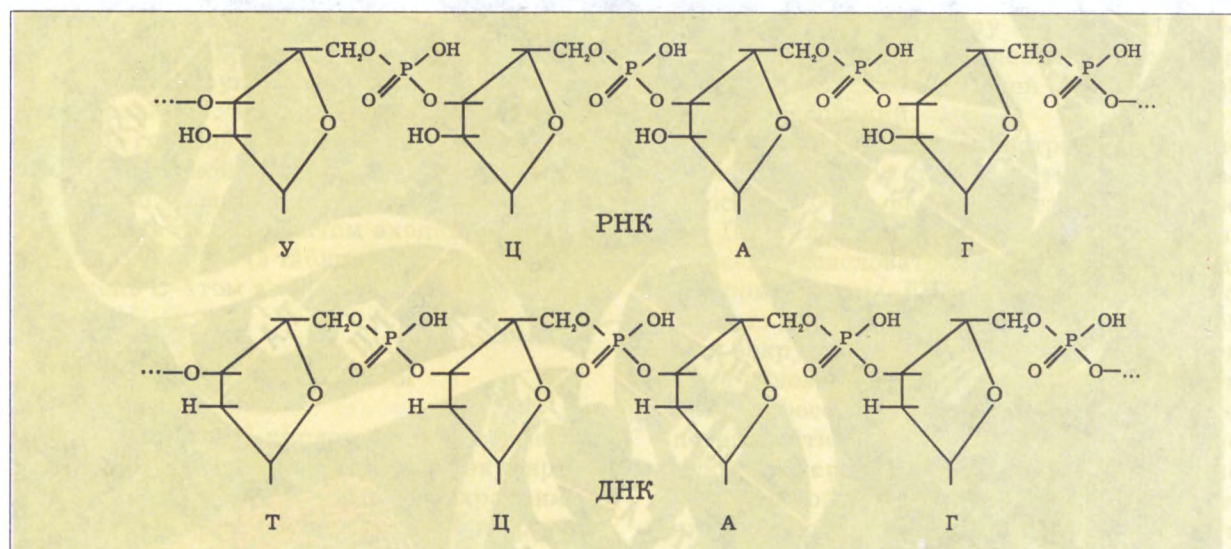
В момент деления клетки происходит разделение двух нитей двойной спирали ДНК, и тогда на каждой из образовавшихся цепей начинает строиться недостающая цепь. Строится она из находящихся в клетке нуклеотидов, которые подбираются и нанизываются в цепочку строго систематически, так, чтобы в конечном счете из «половинки» получилась полноценная двойная спираль молекулы ДНК. Таким образом, из одной макромолекулы нуклеиновой кислоты образуются две макромолекулы, абсолютно идентичные исходной. Это и имеют в виду, когда говорят о самоудвоении ДНК.

В макромолекулах ДНК своеобразным четырехбуквенным шифром (все те же А, Г, Т, Ц) химически записана вся сумма наследу-

В основе потрясающего разнообразия мира живого лежат два фактора наследственность и изменчивость. Это те двигатели, которые заставили эволюцию совершить свой головокружительный путь от простейших микроорганизмов до человека. Наследственность и изменчивость — эти принципы заложены в строении молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты, в ее способности к самовоспроизведению



НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ



Схематическое изображение структуры нуклеотидов РНК и ДНК.

емых признаков, определяющих данный биологический вид, будь то микроорганизм, растение, животное или человек. Таким образом, дезоксирибонуклеиновые кислоты — это те конкретные химические соединения, в струк-

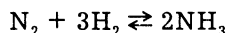
туре которых, определяемой последовательностью чередования различных нуклеотидов, отражена вся наследственная информация биологического вида.

Рибонуклеиновые кислоты также играют очень важную роль в биологических процессах, поскольку они тесно связаны с биосинтезом белка в клетках.

О

ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

Многие химические реакции не идут до конца, до полного превращения исходных реагентов, даже если их проводить очень долго. В таком случае говорят, что реакция достигла состояния *химического равновесия*. Это означает, что продукты реакции могут реагировать между собой или распадаться с образованием исходных веществ. Следовательно, одновременно с основной реакцией протекает и обратное превращение. При равновесии скорости обеих реакций выравниваются. Изменяя начальные условия реакции — концентрацию реагентов, давление, температуру, можно сдвинуть равновесие в сторону преимущественного протекания прямого или обратного процесса. Такие реакции называют обратимыми, а уравнения их записывают с помощью специального знака $\rightleftharpoons$, например:



Давно открытой и очень хорошо изученной обратимой реакцией органических веществ является *этерификация* — образование сложного эфира из спирта и кислоты. При исследовании ее протекания были обнаружены многие важные закономерности *химической кинетики*.

Одна и та же реакция может в зависимости от условий ее проведения быть обратимой или необратимой. Практически необратимы реакции в жидкой фазе (см. *Фазы*), при которых хотя бы один из продуктов реакции оказывается газообразным или выпадает в осадок. Это происходит потому, что молекулы продуктов не могут встретиться между собой и прореагировать, а значит, скорость обратной реакции становится близкой нулю.

ОГНЕУПОРЫ

Огнеупоры — материалы, главное назначение которых — защита внешней сре-

ды и неогнеупорных элементов конструкций от воздействия высоких температур, расплавов и раскаленных газов.

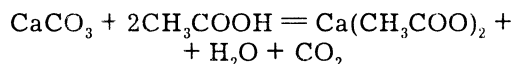
В горне доменной печи температура около 1500°C. Промежуток времени между двумя капитальными ремонтами (кампания доменной печи) длится 5—6, а иногда даже 10 лет и более. И в течение всего этого времени печь постоянно работает. Футеровка — внутренняя облицовка печи — выдерживает не только высокие температуры и температурные перепады, но и химическое воздействие расплавленного металла и шлака. Конечно, обычному кирпичу в таких условиях не выстоять. Доменные печи и другие металлургические агрегаты изнутри покрывают огнеупорами, в частности кирпичами, в состав которых входит шамот — специальным образом обожженная глина. Химический состав шамотного кирпича прост: это смесь оксидов кремния SiO_2 и алюминия Al_2O_3 ; его огнеупорность — 1600—1770°C.

Не следует думать, будто достаточно взять любое вещество с очень высокой температурой плавления, чтобы получить готовый огнеупор. Для этого от тугоплавкого вещества требуются и другие качества. Оно должно быть жаропрочным, не деформироваться под действием механических нагрузок при высоких температурах, ведь футеровка печи испытывает воздействие не только высокой температуры, но и больших механических нагрузок. Оно должно обладать термической стойкостью, не растрескиваться при резких колебаниях температур. (Вот почему, например, *молибден*, хотя и имеет температуру плавления 2620°C, как огнеупор все-таки не слишком хорош: при высоких температурах молибден хрупок). Оно должно быть шлакоустойчиво, противостоять воздействию других агрессивных сред при высокой температуре. Наконец, оно должно обладать низким коэффициентом термического расширения, чтобы сохранять при высокой температуре постоянство объема.

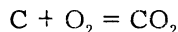
Максимальная температура, при которой материал еще сохраняет все эти свойства в требуемых пределах, и называется огнеупорностью. Считается, что нижний предел приемлемой для практики огнеупорности — 1580°C. Если огнеупорность материала ниже — он не огнеупор. Если она находится в пределах от 1580 до 1770°C, материал или изделие называют огнеупорным; если в пределах 1770—2000°C — высокоогнеупорным; больше 2000°C — высшей огнеупорности. А рекордной огнеупорностью обладают карбиды *тантала* TaC и гафния HfC — 3880 и 3900°C соответственно; плавятся они при 4150 и 4160°C.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В давние времена, когда люди не знали химии, они не могли написать уравнение реакции растворения жемчужины в виноградном уксусе:

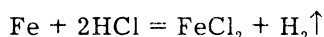


или даже более простой реакции сгорания алмаза на воздухе под действием солнечных лучей:



И уж тем более никто не смог бы разъяснить, что вторая реакция намного сложнее первой: ведь при ней происходит перемещение электронов от одного атома к другому, а значит, она относится к окислительно-восстановительным реакциям. Ученые полагали, что окисление — это потеря флогистона (особого невидимого горючего вещества), а восстановление — его приобретение. Но после создания А. Лавуазье кислородной теории горения к началу XIX в. химики стали считать окислением взаимодействие веществ с *кислородом*, а восстановлением их превращение под действием *водорода*.

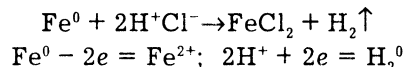
Но вот простейшая реакция *железа* с соляной кислотой:



Здесь нет кислорода, и тем не менее железо окисляется. В этой реакции окислитель — ион водорода — *протон* H⁺, а железо выступает в роли восстановителя.

Разобраться в этом удалось лишь с введе-

нием в химию электронных представлений. Теперь мы знаем, что окислитель — вещество, которое приобретает электроны, а восстановитель — вещество, которое их отдает. При электролизе электроны лишь переходят от одних молекул или атомов к другим (см. *Электролитическая диссоциация*). Тем более неизбежен такой переход при обычных окислительно-восстановительных реакциях. Эти две реакции всегда сопряжены, всегда происходят одновременно. Рассматривать, изучать, практически использовать окисление можно только в сочетании с восстановлением. Будет ли это доменный процесс — восстановление *железа* из оксидов коксом и оксидом углерода; биохимические процессы дыхания, брожения, фотосинтеза; электрометаллургия или изготовление красителей и лекарств — анализ всех этих процессов связан с учетом того, сколько электронов отдал или принял каждый участвующий в реакции атом, как изменилась его степень окисления. В связи с этим записываются коэффициенты уравнений реакций, например:



Для того чтобы предсказать, какой атом будет отдавать, а какой — принимать электроны, химики пользуются понятием *электроотрицательности*, т. е. способности атомов в молекуле притягивать и удерживать около себя электроны. Восстановителями являются почти все *металлы* в свободном состоянии, отрицательно заряженные *ионы неметаллов*, положительно заряженные ионы металлов в низшем валентном состоянии, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы в промежуточной степени окисления.

Окислителями могут быть нейтральные атомы и молекулы неметаллов, в особенности галогенов и кислорода, положительно заряженные ионы металлов в высшей степени окисления, сложные ионы и молекулы, содержащие атомы элементов в более высокой степени окисления. Самый сильный окислитель — электрический ток (поток отрицательно заряженных электронов). При этом окисление происходит на аноде.



В химии окислительно-восстановительные реакции принадлежат к числу наиболее распространенных. Окисление и восстановление — взаимосвязанные процессы, которые всегда протекают одновременно. Когда одно вещество окисляется, то другое — восстанавливается, и наоборот. В живой природе энергия, выделяемая в процессе окислительно-восстановительных реакций, обеспечивает жизнедеятельность организмов. Дыхание, усвоение растениями углекислого газа с выделением кислорода (см. *Фотосинтез*), обмен веществ и другие биологически важные явления представляют собой окислительно-восстановительные реакции. Эти реакции лежат в основе процессов металлургии, производства важнейших химических продуктов (аммиака, азотной и серной кислот и др.), в основе процессов сжигания топлива и горения, они используются в химических источниках тока, обуславливая возникновение электродвижущей силы, и т. д.

Оксиды

Оксиды — соединения элементов с кислородом. Чаще всего образуются при непосредственном окислении простых и сложных веществ. В последнем случае обычно по-

лучается смесь оксидов тех элементов, которые входили в состав сложного вещества. Так, при окислении углеводов образуются оксиды углерода (CO_2 , CO) и оксид водорода — вода H_2O . В оксидах, в отличие от пероксидов (см. *Перекисные соединения*), все ато-

Оксиды

Понятие «оксиды» включает бесконечное разнообразие веществ. Оксид водорода — это вода. Оксид кремния — песок; кварц и его разновидности: халцедон (1), аметист (2), морион (3), рубин (4), сапфир (5), шпинель (6). Аметист — кристаллический оксид кремния, окрашенный в фиолетовый цвет оксидами марганца и кобальта (7).

Оксиды могут быть газами, как, например, образующиеся в процессе горения (8) оксиды углерода. Оксиды широко используются на практике (9–15). Так, оксид фосфора (V) применяют для сушки химических реактивов, оксид хрома (III) — для полирования линз и т.д. Некоторые оксиды входят в состав минеральных красок.



мы кислорода непосредственно связаны с атомами других элементов, но не между собой.

Термин «оксид» взят из международной химической номенклатуры. В химической литературе встречаются и термины из русской номенклатуры — «окись» и «закись». Окисью называют тот из оксидов элемента, в

котором относительное содержание кислорода больше, закистью — меньше. Примером могут служить оксиды двух- и одновалентной меди: CuO — окись меди, Cu_2O — закисть.

По химическим свойствам оксиды делятся на солеобразующие (Na_2O , MgO , Al_2O_3 и др.) и несолеобразующие (CO , N_2O , NO , H_2O). Со-

леобразующие оксиды подразделяют на основные, амфотерные (проявляющие и основные и кислотные свойства) и кислотные.

В оксидах типичных *металлов* химическая связь — ионная, при переходе же от металлов к *неметаллам* связь становится полярной ковалентной (см. *Химическая связь*).

ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО

Октановое число — условная количественная характеристика качества топлива для двигателей внутреннего сгорания, основанная на способности его к детонации. Вот, например, горючее смешали с нужным количеством окислителя, поместили в длинный прочный цилиндр и подожгли с одного конца. Реакция окисления начала распространяться по цилиндру со скоростью 10—20 м/с. По каким-то причинам в смеси появились перекиси (см. *Перекисные соединения*) — они действуют как катализаторы. Скорость реакции резко возросла, повысились температура и давление, реакция продвигается по цилиндру в сотни раз быстрее, становится неуправляемой. Результат — детонация, взрыв.

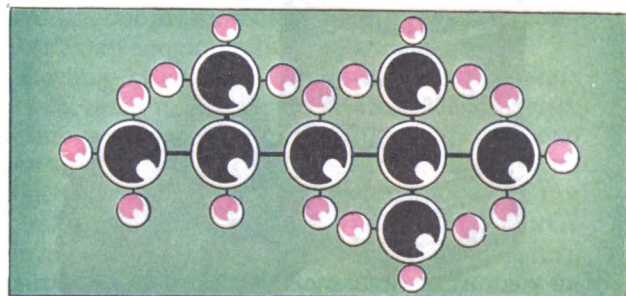
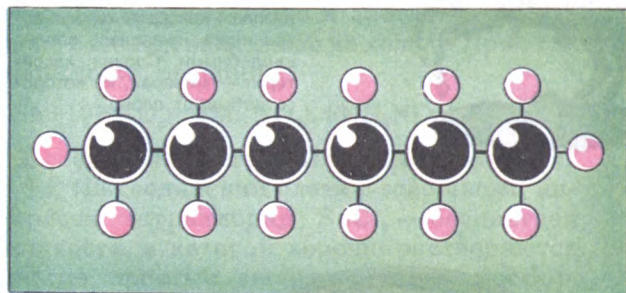
Для двигателей внутреннего сгорания детонация, естественно, вредна: взрывная вол-

на разрушает цилиндры, кольца и клапаны, двигатель перегревается и быстро выходит из строя. Поэтому одна из важных задач — создание моторных топлив, не склонных к детонации. Ученые выяснили, что к ней особенно расположены те виды топлива, в которых много линейных, неразветвленных *углеводородов*. Напротив, разветвленные углеводороды горят спокойнее.

Количественно стойкость бензинов к детонации оценивается по октановой шкале и характеризуется октановым числом. Октановое число — показатель качества моторного топлива по отношению к детонации при его сгорании. Детонационное число не склонного к детонации изооктана (2,2,4-триметилпентан) принято за 100, а очень легко детонирующего *н*-гептана — за 0. Испытуемый образец топлива сравнивают по стойкости к детонации со смесью этих двух углеводородов. Так, у бензина АИ-93 устойчивость к детонации такая же, как у смеси 93% изооктана и 7% *н*-гептана.

В стандартных условиях октановое число определяют на специальных малоразмерных одноцилиндровых двигателях с использованием одного из трех методов — моторного (для оценки авиационных и автомобильных бензинов), исследовательского (оценивающего автомобильные бензины) и температурного (для высокооктановых авиабензинов).

Для повышения октанового числа в топливо вводят специальные вещества — антидетонаторы.



Углеводороды различного строения имеют разные октановые числа.

ОЛОВО

Олово (лат. Stannum) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 50, атомная масса 118,70.

50	4
	18
Sn	18
	8
	2
118,70	

Олово — один из металлов, известный людям с древности. Сплав олова с *медью* — *бронза* — был впервые получен более 4000 лет назад. Бронза и в наши дни остается главным сплавом олова.



Эта оловянная банка пролежала в земле 80 лет. В 1900 г. русская полярная экспедиция Э. В. Толля устроила склад на Таймыре, в вечной мерзлоте, и впоследствии им не воспользовалась. А в 1980 г. его случайно нашла экспедиция газеты «Комсомольская правда». Консервы хорошо сохранились, оказались вполне съедобными. Справа: касситерит — минерал, из которого добывают олово.

Олово — средний по распространенности элемент ($8 \cdot 10^{-3}\%$ от массы земной коры). В природе оно встречается в составе более 20 минералов, два из них — касситерит SnO_2 и станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ — имеют промышленное значение.

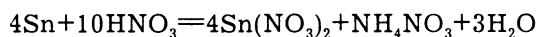
Олово — достаточно пластичный серебристо-белый металл, плавится при $231,9^\circ\text{C}$, кипит при 2620°C . Существует в двух аллотропических модификациях — альфа- и бета-олово (см. Аллотропия). Существование его третьей, высокотемпературной модификации — хрупкого гамма-олова — долгое время считалось твердо установленным, однако сейчас этот факт оспаривается многими исследователями-металловедами.



При комнатной температуре олово обычно существует в бета-форме (плотность 7,295 г/см³). Это всем известное белое олово — знакомый и привычный металл, из которого раньше отливали оловянных солдатиков и которым до сих пор покрывают изнутри консервные банки.

При температуре ниже +13,2°C более устойчиво альфа-олово — серый мелкокристаллический порошок с плотностью 5,846 г/см³. Процесс превращения белого олова в серое быстрее всего идет при – 33°C. Это превращение получило образное название «оловянной чумы». В прошлом оно не раз приводило к драматическим последствиям. Так, экспедиция антарктического исследователя Р. Скотта к Южному полюсу в 1912 г. погибла из-за того, что осталась без горячего: оно просочилось через пораженные «оловянной чумой» запаянные оловом баки... Современным изделиям из олова «оловянная чума» не грозит: средством против нее стало легирование олова *висмутом, свинцом и сурьмой*.

Химическая стойкость олова достаточно высока. При температуре до 100°C оно практически не окисляется кислородом воздуха — лишь поверхность покрывается тонкой оксидной пленкой состава SnO₂. Из разбавленных серной и соляной кислот олово вытесняет водород очень медленно. В горячей концентрированной серной кислоте и концентрированных щелочах оно растворяется быстро. Растворяет олово и азотная кислота, даже разбавленная, даже на холоде. При этом происходит реакция:



В соединениях степени окисления олова +2 и +4. Из соединений олова с *галогенами* интересен тетрахлорид SnCl₄ — бесцветная жидкость, в которой хорошо растворяются многие простые вещества — *иод, фосфор, сера*. Известны также довольно многочисленные оловоорганические соединения и комплексные соединения олова.

Поскольку олово и его оксид SnO₂ устойчивы к действию пищевых кислот, солей и других компонентов пищи, его по-прежнему широко используют для лужения жести, идущей на консервные банки. Академик А. Е. Ферсман так и называл олово металлом консервной банки. Но на эти цели расходуется меньшая часть выплавляемого олова. Большая часть идет на производство припоев и сплавов, главным образом типографских и подшипниковых.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Органическая химия — наука об органических соединениях и их превращениях. Термин «органическая химия» был введен шведским ученым *Й. Берцелиусом* в 1806 г. До этого вещества классифицировали по источнику их получения. Поэтому в XVIII в. различали три химии: «растительную», «животную» и «минеральную». В конце XVIII в. французский химик *А. Лавуазье* показал, что вещества, получаемые из организмов растений и животных (отсюда их название «органические соединения»), содержат, в отличие от минеральных соединений, лишь немногие элементы: *углерод, водород, кислород, азот*, а иногда *фосфор и серу*. Так как углерод непременно присутствует во всех органических соединениях, органическую химию с середины XIX в. часто называют химией соединений углерода.

Способность атомов углерода образовывать длинные неразветвленные и разветвленные цепи, а также кольца и присоединять к ним другие элементы или их группы является причиной разнообразия органических соединений и того, что их существенно больше, чем неорганических соединений. Ныне известно около 10 млн. органических соединений, а неорганических — примерно 200 тыс.

После работ *А. Лавуазье* и до середины XIX в. химики вели интенсивный поиск новых веществ в природных продуктах и разрабатывали новые способы их превращения. Особое внимание уделялось определению элементного состава соединений, выводу их молекулярных формул и установлению зависимости свойств соединений от их состава. Оказалось, что некоторые соединения, обладая одинаковым составом, отличаются по своим свойствам. Такие соединения называли *изомерами* (см. *Изомерия*). Было замечено, что многие соединения в химических реакциях обмениваются остающимися без изменения группами элементов. Эти группы получили наименование радикалов, а учение, пытавшееся представить органические соединения состоящими из таких радикалов, — теории радикалов. В 40—50-х гг. XIX в. предпринимались попытки классифицировать органические соединения по типу неорганических (этиловый спирт C₂H₅—O—H и диэтиловый эфир C₂H₅—O—C₂H₅ относили к типу воды H—O—H). Однако все эти теории, так же как

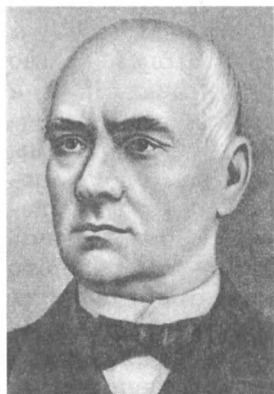
и определение элементного состава и молекулярной массы органических соединений, еще не опирались на твердый фундамент достаточно разработанного атомно-молекулярного учения. Поэтому в органической химии существовал разноречивый в способах записи состава веществ, и даже такое простое соединение, как уксусная кислота, изображалось разными эмпирическими формулами: $C_4H_4O_4$, $C_8H_8O_4$, $C_2H_4O_2$, из которых правильной была лишь последняя.

Только после создания русским ученым А. М. Бутлеровым теории химического строения (1861) органическая химия получила достаточно прочную научную основу, обеспечившую ее стремительное развитие в последующем. Предпосылками для ее создания послужили успехи в разработке атомно-молекулярного учения, представлений о валентно-

сти и химической связи в 50-е гг. XIX в. Эта теория позволила предсказывать существование новых соединений и их свойства. Ученые приступили к систематическому химическому синтезу предсказываемых наукой органических соединений, не встречающихся в природе. Таким образом, органическая химия стала в значительной степени химией искусственных соединений.

В первой половине XIX в. химики-органики занимались получением и исследованием главным образом спиртов, альдегидов, кислот и некоторых других соединений — алициклических и бензоидных (см. Алифатические соединения; Алициклические соединения). Из веществ, не встречающихся в природе, были синтезированы производные хлора, иода и брома, а также первые металлоорганические соединения (см. Элементоор-

АЛЕКСАНДР АБРАМОВИЧ ВОСКРЕСЕНСКИЙ (1809 — 1880)



Русский химик-органик, реформатор химического образования в России, член-корреспондент Петербургской академии наук.

В 1836 г. Воскресенский окончил с золотой медалью физико-математический факультет Главного педагогического института в Петербурге. Вскоре по рекомендации своего учителя Г. И. Гесса Воскресенский был

направлен за границу для совершенствования экспериментальных навыков. Во время научной командировки молодой ученый работал в лаборатории немецкого химика Ю. Либиха в Гисенском университете. Там Воскресенский провел исследование состава и свойств хинной кислоты и ее производных. Ему удалось получить новое вещество — бензохинон, изучить физические и химические свойства этого первого представителя класса хинонов. Впоследствии хиноны стали широко использовать как исходное вещество в промышленности красителей. В наши дни открытый Воскресенским α -бензохинон применяется в производстве красителей (см. Красители и краски) и фотоматериалов (как сырье для получения гидрохинона), как дубящее вещество и окислитель в различных химических превращениях.

Либих высоко оценил исследования Воскресенского, проведенные в Гисене.

В 1841 г. Воскресенский впервые выделил из бобов какао алкалоид теобромин, исследовал его состав и свойства и показал отличие этого вещества от кофеина, содержащегося в кофе и чае. Ученый провел анализ состава русских антрацитов и доказал, что они содержат большее количество углерода, чем многие зарубежные сорта.

В 1843 г. Воскресенский стал профессором химии Петербургского университета, в 1861 г. — деканом физико-математического факультета, а спустя еще 2 года — ректором столичного университета. «Воскресенский старается... удовлетворить всем требованиям, обращенным к нему как к новому русскому химику», — писал Д. И. Менделеев. — Он читает в Университете, в Педагогическом институте, в Институте путей сообщения, в Инженерной академии, в Пажеском корпусе и в Школе гвардейских прапорщиков и удерживает эти места, пока не народится сонм свежих русских сил, могущих его заменить. Плодом такой усиленной педагогической деятельности является то множество русских химиков, которое и дало ему прозвище «дедушки русских химиков».

Воскресенский ввел в русских высших учебных заведениях систематические лабораторные занятия, прививал студентам интерес к самостоятельным исследованиям. Все силы он отдавал воспитанию в стране нового поколения химиков. Среди его учеников — Д. И. Менделеев, Н. А. Меншуткин, Н. Н. Бекетов и другие известные ученые.



Во второй половине XIX в. синтезированы *углеводороды*, спирты, кислоты с разветвленной углеродной цепью, начались изучение строения и синтез соединений, важных в практическом отношении (индиго, изопрен, сахарá). Синтез сахаров (см. *Углеводы*) и мно-

гих других соединений стал возможен после возникновения *стереохимии*, продолжившей развитие теории химического строения. Органическая химия первой половины XIX в. была тесно связана с фармацевцией — наукой о лекарственных веществах.

Во второй половине XIX в. наметился прочный союз органической химии с промышленностью, в первую очередь анилинокрасочной. Перед химиками были поставлены задачи расшифровки строения известных природных красителей (ализарин, индиго и др.), создания новых красителей, а также разработки технически приемлемых способов их синтеза. Так, в 70—80-х гг. XIX в. возникла при-

кладная органическая химия.

Конец XIX — начало XX в. ознаменовались созданием новых направлений в развитии органической химии. В промышленном масштабе стал использоваться богатейший источник органических соединений — нефть, и с этим было связано бурное развитие химии *алициклических соединений* и вообще химии *углеводородов* (см. *Нефтехимия*). Появились практически важные каталитические методы превращения органических соединений, созданные П. Сабатье во Франции, В. Н. Ипатьевым и позднее Н. Д. Зелинским в России (см. *Катализ*). Теория химического строения значительно углубилась в резуль-

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ ЗИНИН (1812 — 1880)



Русский химик-органик, академик Петербургской академии наук.

Закончив в 1833 г. Казанский университет с золотой медалью за работу по астрономии, Зинин три года преподавал физику, механику, гидростатику и гидродинамику. Затем ему поручили также вести курс «чистой химии». Но для того чтобы квалифицированно преподавать химию в университете, надо было научиться работать в лаборатории. Центром по проведению химических экспериментальных и теоретических исследований в 30—40-е гг. XIX в. была лаборатория немецкого ученого Ю. Либиха в Гисенском университете. Получив командировку за границу для совершенствования химических знаний, Зинин большую часть времени проработал в лаборатории Ю. Либиха.

После возвращения на родину он в 1841 г. стал преподавать химическую технологию и органическую химию в Казанском университете, одновременно изучая *ароматические соединения*. В 1842 г. появилось сообщение Зинина о синтезе анилина («бензидама» у Зинина) и α -нафтиламина («нафтилидама»), полученных им при действии сульфида аммония на ароматические нитросоединения — бензола и нафталина. После того как в 1856 г. химики нашли несложный для промышленного осуществле-

ния способ получения красителей при окислении анилина, реакция Зинина приобрела большое значение для создания промышленности синтетических красителей (см. *Красители и краски*). В наши дни область промышленного использования ароматических аминов, и в первую очередь анилина, значительно расширилась: помимо получения красителей она включает также производства лекарственных веществ, пластмасс, ускорителей вулканизации каучука, взрывчатых веществ.

Зинин провел и другие исследования по *органической химии*: им были открыты производные мочевины, используемые в настоящее время как лекарственные препараты, а также некоторые азо- и diaзосоединения, которые сейчас применяются для синтеза красителей. С 1848 по 1864 г. Зинин заведовал кафедрой химии Медико-хирургической академии в Петербурге. Н. Н. Зинин вместе с А. А. Воскресенским создал школу химиков, из которой вышли такие замечательные ученые, как А. М. Бутлеров, В. В. Марковников, А. П. Бородин и др.

Авторитет Зинина среди русских химиков был очень велик. Когда в 1868 г. в России было создано их научное объединение — Русское химическое общество, академика Зинина избрали его президентом. В течение 10 лет ученый руководил работой общества, деятельность которого благотворно влияла на совершенствование химической науки и промышленности в России. После смерти Зинина Русское химическое общество учредило премию имени Н. Н. Зинина и А. А. Воскресенского: «За исследования, сделанные в России, для поощрения дальнейшего развития химии».

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ ИПАТЬЕВ (1867—1952)



«Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. 1900—1933» — так называлась главная книга его жизни. Великий русский химик подводил в ней итог своих исследований в области гетерогенного катализа за 30 с лишним лет. И это была последняя работа, которую в 1936 г. он опубликовал на родине. Так сложилась судьба, что последние десятилетия Ипатьев прожил в США, продолжая творческую

деятельность в лаборатории Нортвэстернского университета в Чикаго.

Один из самых титулованных ученых-химиков XX в., он не получил высшего химического образования. Ему предназначалась военная карьера. Ипатьев окончил Михайловскую артиллерийскую академию в Петербурге и успешно продвигался по служебной лестнице: во время первой мировой войны он уже был в чине генерал-лейтенанта.

Однако еще в гимназии у него возник интерес к химии, и поначалу он постигал основы этой науки главным образом самообразованием. Он штудировал менделеевские «Основы химии» и «Аналитическую химию» *Н. А. Меншуткина*. В Артиллерийской академии курс органической химии читал ученик *А. М. Бутлерова* *А. Е. Фаворский*, который и привил Ипатьеву интерес к этой области химической науки. Будучи командирован за границу, в знаменитой мюнхенской лаборатории, некогда созданной *Ю. Либихом*, Ипатьев выполнил важные работы по синтезу изопрена и установлению его строения. В Париже он встретился с пионером исследований по гетерогенному катализу *П. Сабатье*. Возвратившись на родину, Ипатьев начал собственные исследования в этом новом разделе химии. Всего за несколько лет он достиг выдающихся успехов: те каталитические реакции, которые осуществил ученый, ранее казались принципиально невозможными. В 1908 г. Ипатьев защитил докторскую диссертацию по химии — первую в стенах Артиллерийской академии. Диссертация носила то же название, что и его будущая книга. В 1914 г. Ипатьев стал членом-корреспондентом Петербургской академии наук, а спустя два года — ее действительным членом.

В годы войны он проявил исключительные организаторские способности на посту руководителя Химического комитета Главного артиллерийского управления, ведавшего производством порохов, взрывчатых веществ и лекарств.

После революции Ипатьев оказался перед трудным выбором: продолжать работу в стране или уехать за границу. Любая зарубежная лаборатория

приняла бы его с распростертыми объятиями.

Он принял решение остаться. Более того, он становится одним из руководителей химической промышленности советской России. Когда отмечался его 60-летний юбилей, о нем произносились такие слова: «Начиная с первых послеоктябрьских дней 1917 г. Ипатьев был первым начальником химической промышленности. Все, что было сделано потом, было сделано им... Если мы когда-нибудь поставим химическую промышленность на уровень с западноевропейской, то мы можем смело сказать: это было сделано благодаря трудам Владимира Николаевича». Несмотря на загруженность государственными делами, в 1920-е гг. он выполнил много важных исследований. И поддерживал тесные контакты — научные и деловые — с учеными и промышленниками Германии, Франции, Бельгии, Англии и других стран.

Эти контакты и припомнили ему, когда в СССР началась подготовка к массовым репрессиям. Припомнили и то, что он отказался вступить в партию, полагая, что можно приносить пользу стране и будучи беспартийным. Между тем одного за другим стали арестовывать его ближайших друзей и коллег. Ипатьев понимал, что никакие регалии и заслуги уже не помогут ему. И, уехав в 1930 г. на Международный энергетический конгресс в Берлине, больше не вернулся. Он не думал оставаться на чужбине навсегда, а рассчитывал возвратиться, когда «переменятся обстоятельства». Вскоре Ипатьева лишили советского гражданства, а Академия наук исключила его из своего состава. Его труды изъяли из библиотек. Запрещалось ссылаться на его работы, даже упоминать имя ученого.

До последних дней он продолжал работать в лаборатории. «...Я как старый военный конь, который как услышит военную музыку, тотчас начинает проявлять особую живость, вспоминая прежнюю службу, так и я, пришедши в лабораторию, не могу удержаться от того, чтобы не взять пробирку в руки и не начать проверку новых опытных результатов», — говорил ученый. Его творческое наследие составили около 400 научных статей и несколько десятков книг, более 200 изобретений.

В одном из некрологов его охарактеризовали как «одного из трех гениальных русских химиков». Таковым для XVIII в. называли *М. В. Ломоносова*, для XIX в. — *Д. И. Менделеева*. Век XX соотносился с личностью Ипатьева. Хотя в нашей стране найдется в этом столетии немало химиков, стоящих вровень с ним, в приведенном сравнении нет преувеличения. Кто еще с таким знанием дела и ответственностью заботился о развитии химии в России, как Ипатьев? Как в свое время Ломоносов и Менделеев.

Имя Владимира Николаевича Ипатьева вернулось на родину 38 лет спустя после кончины ученого: в 1990 г. Академия наук восстановила его в звании действительного члена, было снято табу с его имени и работ.

тате открытия электрона и создания электронных представлений о строении *атомов* и *молекул*. Были разработаны мощные методы физико-химических и физических исследований молекул, в первую очередь рентгеноструктурный анализ. Это позволило выяснить строение, а следовательно, понять свойства и облегчить синтез огромного числа органических соединений.

С начала 30-х гг. XX в. в связи с возникновением квантовой механики появились вычислительные методы, позволяющие расчетным путем делать заключения о строении и свойствах органических соединений (см. *Квантовая химия*).

Среди новых направлений химической науки — химия органических производных *фтора*, получивших большое практическое значение. В 50-х гг. XX в. возникла химия ценовых соединений (ферроцен и др.), представляющая своего рода соединительное звено между органической и неорганической химией. В практику химиков-органиков прочно вошло применение *изотопов*. Еще в начале XX в. были открыты свободно существующие органические радикалы (см. *Радикалы свободные*), а впоследствии создана химия неполновалентных органических соединений — ионов карбония, карбанионов, радикалионов, молекулярных ионов (см. *Ионы*). В 60-х гг. были синтезированы совершенно новые типы органических соединений, например катенаны, в которых отдельные циклические молекулы связаны друг с другом, подобно тому как изображают пять переплетенных олимпийских колец.

Органическая химия в XX в. приобрела огромное практическое значение, особенно для переработки нефти, синтеза *полимеров*, синтеза и изучения физиологически активных веществ. В результате из органической химии выделились в самостоятельные дисциплины такие ее направления, как *нефтехимия*, химия *полимеров*, *биоорганическая химия*, *бионеорганическая химия*.

Современная органическая химия имеет сложную структуру. Сердцевину ее составляет *препаративная органическая химия*, занимающаяся выделением из природных продуктов и искусственным приготовлением индивидуальных органических соединений, а также созданием новых методов их получения. Решить эти задачи невозможно без опоры на *аналитическую химию*,

позволяющую судить о степени очистки, гомогенности (однородности) и индивидуальности органических соединений, предоставляющую данные об их составе и строении в изолированном состоянии, а также тогда, когда они выступают в качестве исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов реакции. Для этой цели аналитическая химия использует различные химические, физико-химические и физические методы исследования. Сознательный подход к решению задач, стоящих перед препаративной и аналитической органической химией, обеспечивается опорой их на *теоретическую органическую химию*. Предметом этой науки является дальнейшая разработка теории строения, а также формулирование зависимостей между составом и строением органических соединений и их свойствами, между условиями протекания органических реакций и их скоростью и достижением *химического равновесия*. Объектами теоретической органической химии могут быть как нереагирующие соединения, так и соединения во время их превращений, а также промежуточные, нестойкие образования, возникающие в ходе реакций.

Такая структура органической химии сложилась под влиянием различных факторов, важнейшим из которых были и остаются запросы практики. Именно этим объясняется то, например, обстоятельство, что в современной органической химии ускоренно развивается химия гетероциклических соединений, тесно связанная с таким прикладным направлением, как химия синтетических и природных лекарственных средств.

ОСАЖДЕНИЕ

Осадить вещества из *растворов* можно тремя различными способами: вытеснением, изменением *водородного показателя* (концентрации *ионов* водорода) или путем образования нерастворимых соединений. Если два вещества, растворяющиеся в отдельности в данном растворителе, взаимно трудно-растворимы, то более растворимое из них при соответствующей концентрации будет вытеснять менее растворимое вещество. На этом принципе основаны два метода вытеснения: высаливание с использованием неорганических или органических *солей* в водных рас-

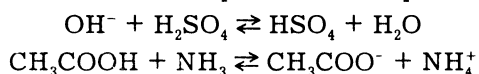
творях и осаждение с использованием двух или более взаимно смешивающихся растворителей.

Для высаливания неорганическую или органическую соль в виде порошка или раствора прибавляют к раствору вещества. При помощи этого метода из водных растворов выделяют растворители, ограниченно смешивающиеся с водой (*спирты, эфиры и др.*), органические *кислоты, аминокислоты, пептиды*. Изменяя природу или количество осадителя, можно осаждать вещества из раствора избирательно, оставляя более растворимые в смеси растворителей.

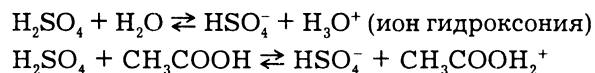
Осаждение растворителями применяется, когда *кристаллизация* невозможна из-за большой чувствительности вещества к повышенной температуре или из-за плохой его кристаллизруемости (осаждение *полимеров*).

ОСНОВАНИЯ

Часто основаниями называют металлсодержащие химические соединения, в которых каждый атом металла связан с одной или несколькими гидроксогруппами, например NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т. п. Однако класс оснований не ограничивается гидроксидами металлов. Понятие «основание» более сложное, оно возникает из рассмотрения кислотно-основных *химических равновесий*. В реакциях:



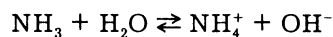
серная и уксусная *кислоты* взаимодействуют с основаниями, отдавая им *протон* H^+ . Вещества (а точнее, частицы, например анион OH^-), стремящиеся принять протон, называются основаниями (классическое определение датского химика Й. Бренстеда, 1923). Согласно такому определению, основные свойства вещества зависят от партнера — кислоты. Чем сильнее кислота, тем легче основание принимает протон (обратное определение также верно). Так, вода или уксусная кислота в присутствии сильных кислот ведут себя как основания:



(равновесие в этих реакциях смещено вправо).

Итак, по Бренстеду, нет основания без кислоты, как нет и кислоты без основания. Сила

основания в каком-либо растворителе измеряется константой основности (K_b), которая прямо пропорциональна константе равновесия (K) реакции переноса протона (протолитической реакции) между основанием и растворителем. Например, константа равновесия для раствора аммиака в воде:



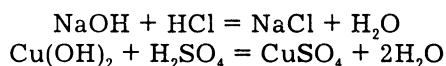
выражается

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{NH}_3]}$$

Поскольку в разбавленных растворах концентрация растворителя постоянна, то ее вводят в константу и получают выражение для константы основности:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

По степени диссоциации (см. *Электролитическая диссоциация*) различают слабые основания, например NH_4OH , и сильные основания, например NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Хорошо растворимые в воде основания называются щелочами. Все основания — растворимые и практически нерастворимые — реагируют с сильными кислотами с образованием соли и воды:



ОТЩЕПЛЕНИЕ

Отщепление (или элиминирование) — один из видов реакций в *органической химии*. При этих реакциях из сравнительно большой молекулы образуются молекулы меньшей молекулярной массы. Иногда те же реакции называют реакциями расщепления, указывая, что в результате того или иного воздействия образуются два и больше различных вещества. Причинами реакций отщепления могут быть внешние воздействия или малая химическая стойкость органических соединений. Типичный пример реакции отщепления — образование на свету пропионовой кислоты из янтарной с отщеплением молекулы углекислого газа:

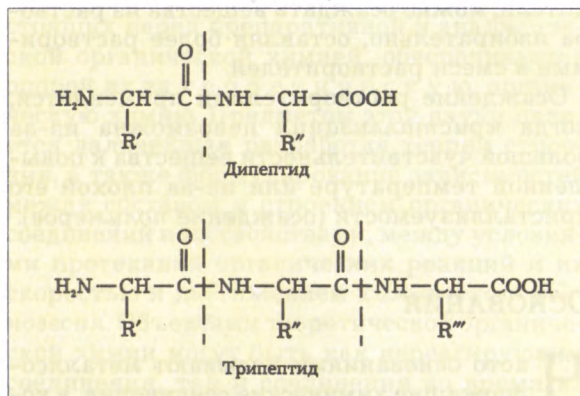


П

ПЕПТИДЫ

Пептидами (от греческого слова «пептос» — «сваренный») называются соединения, состоящие из остатков одинаковых или различных *аминокислот*, соединенных между собой так называемой пептидной связью ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Пептиды, состоящие из двух аминокислотных остатков, называют дипептидами, из трех—трипептидами, из четырех—тетрапептидами, из многих аминокислотных остатков—полипептидами.

Низшие пептиды содержатся в небольших количествах во всех живых клетках. Пептидами являются многие природные биологически активные вещества: некоторые *гормоны*, отдельные *антибиотики*, различные *токсины*—вещества, угнетающие физиологические функции организмов.



Молекула любого пептида—это цепь с аминогруппой ($-\text{NH}_2$) на одном и карбоксильной группой ($-\text{COOH}$) на другом конце.



ЭМИЛЬ ГЕРМАН ФИШЕР
(1852—1919)

Немецкий химик-органик и биохимик, создатель пептидной теории строения белковых веществ.

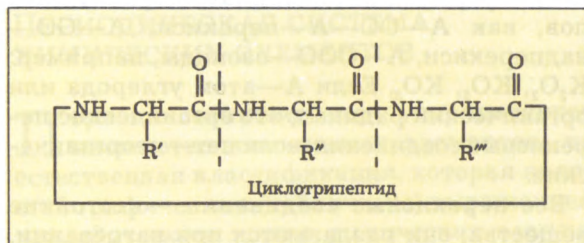
Изучение *углеводов* и *алкалоидов* послужило Э. Фишеру основой для развития ряда основополагающих представлений *стереохимии*. Он исследовал стереоизомерные соединения углеводов, а также *аминокислот*. Знание свойств стереоизомерных соединений позволило Э. Фишеру создать первые методы их синтеза. Он получил углеводы, а затем аминокислоты и *пептиды*—модели природных белков.

Э. Фишер изучал действие *ферментов* на разнообразные, близкие по своему строению вещества. Он открыл, что ферменты обладают исключительной избирательностью действия, и сформулировал важ-

ное положение: «Каждый фермент должен соответствовать субстрату (т. е. разлагаемому ферментом соединению), как ключ замку». Это явление, получившее название специфичности ферментативного действия, стало одним из фундаментальных понятий энзимологии (науки о ферментах) и всей биологической химии в целом.

В результате исследования белковых веществ Э. Фишер попытался решить задачу, ответ на которую не могли получить до него несколько поколений ученых: как устроены белки? Он доказал, что белки построены из аминокислот, соединенных связью $-\text{CO}-\text{NH}-$, названной им пептидной связью. Э. Фишер синтезировал первые пептиды и, самое главное, показал, что встречающиеся в природе аминокислоты образуют бесконечно большое число комбинаций. Этим ученый объяснил огромное разнообразие белков, из которых построены живые организмы (см. *Белки*, *Аминокислоты*).

R' , R'' , R''' —обозначения боковых заместителей в отдельных аминокислотных остатках, отмеченных вертикальным пунктиром. Известны также пептиды циклического строения—циклопептиды.



Многие природные соединения с пептидной связью содержат остатки аминокислот, не встречающихся в белках, в том числе остатки D-аминокислот.

Низшие пептиды—это кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. По физическим и химическим свойствам они близки к аминокислотам. Высшие пептиды аморфны, с водой образуют коллоидные растворы (см. *Коллоидная химия*).

Пептиды обладают амфотерными свойствами (см. *Амфотерность*), хорошо растворимы в кислотах и щелочах.

В живых организмах пептиды образуются из аминокислот под действием *ферментов*. Химическим синтезом получены многие биологически активные природные пептиды и подобные им по строению вещества. Синтетические пептиды—удобные модели для изучения свойств белков. Успехи химии пептидов способствуют решению многих сложных проблем современной биохимии и молекулярной биологии.

ПЕРЕГОНКА

Перегонка—процесс разделения жидкой смеси путем частичного испарения и последующей конденсации паров (перехода их в жидкое состояние). Простейшая лабораторная установка для перегонки хорошо известна. Колба для перегонки должна иметь боковой отросток, нагревать ее следует осторожно, чтобы избежать выброса капель жидкости в холодильник-конденсатор. В холодильник противотоком подается холодная вода из водопроводного крана. Получаемый в результате перегонки продукт называют конденса-

том или дистиллятом, а то, что остается в колбе,—кубовым остатком.

Если смесь состоит из низкокипящего и высококипящего компонентов, то вначале конденсат обогащается низкокипящим веществом. Постепенно температура кипения смеси будет повышаться, и конденсат начнет обогащаться высококипящим компонентом. Можно собирать конденсат в виде отдельных порций с малым интервалом температур кипения, используя набор приемных колбочек. Такая перегонка называется дробной и применяется в лаборатории для разделения сложных смесей.

А если компоненты жидкой смеси разлагаются при температуре кипения? Как их тогда разделить? В этом случае применяют перегонку в вакууме. Температура кипения жидкости понижается с уменьшением внешнего давления, а температура ее разложения практически не связана с давлением. Для того чтобы получить разрежение в установке для перегонки жидкостей, ее через верхнюю часть приемника подсоединяют к роторному вакуум-наосу.

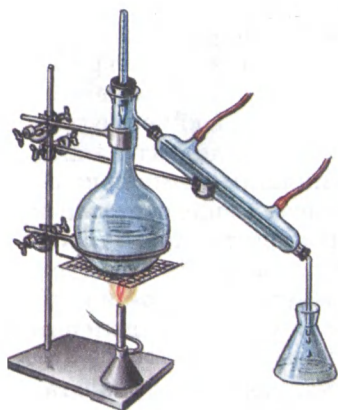
В производственных условиях при перегонке жидкостей создают разрежение порядка 10^4 Па. Если нужно создать большее разрежение, то применяют парозжекционные насосы. В них разрежение создается струей пара, вырывающегося из сопла под давлением. С помощью такого насоса можно понизить давление в аппарате примерно до 10^3 Па.

Особый вид перегонки—перегонка с водяным паром. Ее применяют, когда нужно отогнать органический растворитель от высоковязкого или порошкообразного материала, например от полимера. Тогда через толщу жидкости пропускают («барботируют») водяной пар. Необходимо, чтобы органическая жидкость не смешивалась с водой. В этом случае давление пара над системой равно сумме давлений над водой и органической жидкостью, и смесь будет кипеть при более низкой температуре, чем чистая вода.

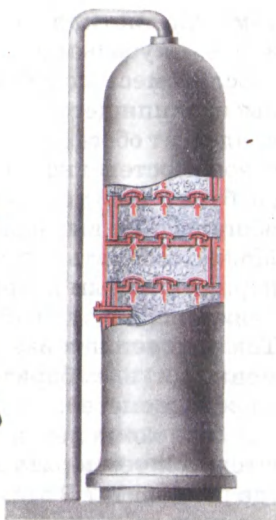
Перегонка с однократным испарением жидкости применяется в тех случаях, когда нужно разделить компоненты, очень сильно отличающиеся по температурам кипения, или отогнать жидкость от твердого вещества. Но иногда бывает необходимо разделить смеси жидкостей с близкими температурами кипения. Даже при очень тщательной перегонке чистые компоненты можно получать, только

ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Аппарат для перегонки.



Ректификационная колонна.



если много раз повторить перегонку каждой фракции (части) конденсата.

Более эффективное разделение компонентов жидкой смеси происходит в ректификационной колонне (см. рисунок). В ней находится множество перегородок, на которых конденсируются пары жидкой смеси и многократно контактируют с новыми порциями паров, поступающих снизу. Колонна работает по принципу противотока. Пар, поднимаясь вверх, непрерывно обогащается более летучим компонентом. Эффективность колонны, т. е. ее разделяющая способность, определяется высотой, диаметром, продолжительностью контакта между жидкостью и паром.

В промышленности используются ректификационные колонны самых различных конструкций. Работают они в большом интервале температур, могут работать под очень глубоким вакуумом или под давлением в десятки тысяч кПа.

Разделение жидкостей по температурам кипения—один из важнейших принципов химической технологии, идет ли речь о разделении компонентов нефти или жидких продуктов химического синтеза, удалении нежелательных примесей или выделении ценного продукта.

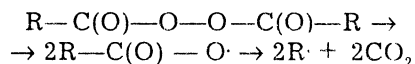
ПЕРЕКИСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В молекулах многих веществ встречаются группировки из нескольких атомов одного и того же элемента, соединенных друг с дру-

гом. Химические соединения, содержащие связанные между собой атомы кислорода, называются перекисными соединениями. Обозначив буквой А атом или группу, с которыми связан кислород, можно изобразить общие формулы этих соединений разных типов, как А—ОО—А—перекиси, А—ОО—надперекиси, А—ООО—озониды, например: K_2O_2 , KO_2 , KO_3 . Если А—атом углерода или органический радикал, это органические перекисные соединения, если нет—неорганические.

Все перекисные соединения—нестойкие вещества, они разлагаются при нагревании, а также под действием ионизирующих излучений и т. д. Очень часто этот процесс сопровождается взрывом. Но даже если разложение идет относительно спокойно, трудно точно указать температурный предел начала процесса и его постоянную скорость. Поэтому для оценки устойчивости перекисных соединений обычно пользуются временем их распада при данной температуре. У органических соединений она, как правило, ниже, чем у неорганических.

Разложение перекисных соединений происходит двояко. Например, пероксид водорода может распадаться по схеме $H_2O_2 \rightarrow 2HO\cdot$, выделяя два гидроксильных радикала—сильных окислителя, или по реакции $H_2O_2 = O_2 + 2H\cdot$ с образованием атомарного водорода—сильного восстановителя. Органические перекисные соединения, в частности типа перекиси бензоила, могут распадаться следующим образом:



Образовавшийся свободный радикал обладает очень высокой реакционной способностью; так, он может активно участвовать в реакции полимеризации.

Разнообразие свойств перекисных соединений определяет и различные пути их технического использования. На практике неорганические перекисные соединения обычно применяют как окислители, отбеливатели, источники кислорода, дезинфицирующие средства; органические перекисные соединения—как инициаторы реакции полимеризации, вулканизирующие агенты (см. *Каучуки и эластомеры*), реактивы при химическом синтезе кислородсодержащих соединений, а также как отбеливатели. Значительную роль

играют перекисные соединения и в процессах горения, и в окислительных биохимических процессах.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодическая система—упорядоченное множество химических элементов, их естественная классификация, которая является графическим (табличным) выражением периодического закона химических элементов. Структура ее, во многом сходная с современной, разработана Д. И. Менделеевым на основе периодического закона в 1869—1871 гг.

Прообразом периодической системы был «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве», составленный Д. И. Менделеевым 1 марта 1869 г. На протяжении двух с половиной лет ученый непрерывно совершенствовал «Опыт системы», он ввел представление о группах, рядах и периодах элементов. В результате структура периодической системы приобрела во многом современные очертания.

Важным для ее эволюции стало понятие о месте элемента в системе, определяемом номерами группы и периода. Опираясь на это понятие, Менделеев пришел к выводу, что необходимо изменить атомные массы некоторых элементов: *урана*, *индия*, *церия* и его спутников. Это было первое практическое применение периодической системы. Менделеев также впервые предсказал существование и свойства нескольких неизвестных элементов. Ученый подробно описал важнейшие свойства экаалюминия (будущего *галлия*), экабора (*скандия*) и экасилиция (*германия*). Кроме того, он предсказал существование аналогов *марганца* (будущих *технеция* и *рений*), *теллура* (*полония*), *иода* (*астата*), *цезия* (*франция*), *бария* (*радия*), *тантала* (протактиния). Однако прогнозы ученого в отношении данных элементов носили общий характер.

На протяжении более 40 лет периодическая система во многом представляла лишь эмпирическое обобщение. Ведь был неясен физический смысл периодического закона, отсутствовало объяснение причин периодического изменения свойств элементов в зависимости от возрастания атомных масс. В связи с

этим оставались нерешенными многие проблемы. Имеет ли периодическая система четкие определенные границы? Можно ли назвать точное количество существующих элементов? Оставалась неясной структура шестого периода—сколько же на самом деле *редкоземельных элементов*? Было неизвестно, существуют ли элементы между *водородом* и *литием*, какова структура первого периода. Поэтому вплоть до физического обоснования периодического закона и разработки теории периодической системы перед ней не раз возникали серьезные трудности. Неожиданным было открытие в 1894—1898 гг. пяти *инертных газов*, которым, казалось, не находилось места в периодической системе. Эта трудность была устранена благодаря идее включить в структуру периодической системы самостоятельную нулевую группу. Массовое открытие радиоэлементов на стыке XIX и XX вв. (к 1910 г. их число составило около 40) привело к резкому противоречию между необходимостью их размещения в периодической системе и ее сложившейся структурой. Для них было только 7 вакантных мест в шестом и седьмом периодах. Эта проблема была решена в результате установления правил сдвига и открытия *изотопов*.

Одна из главных причин невозможности объяснить физический смысл периодического закона и структуру периодической системы состояла в том, что было неизвестно, как устроен атом (см. *Атом*). Важнейшей вехой на пути развития периодической системы явилось открытие *электрона* (1897) и создание атомной модели Э. Резерфордом (1911). На ее основе голландский ученый А. Ван ден Брук (1913) высказал предположение, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен заряду ядра его атома (Z). Это экспериментально подтвердил английский ученый Г. Мозли (1913). Периодический закон получил физическое обоснование: периодичность изменения свойств элементов стала рассматриваться в зависимости от Z —заряда ядра атома элемента, а не от атомной массы (см. *Периодический закон химических элементов*).

В результате структура периодической системы значительно упрочилась. Была установлена нижняя граница системы. Это *водород*—элемент с минимальным $Z = 1$. Стало возможным точно оценить количество элементов между *водородом* и *ураном*. Были определены

«пробелы» в периодической системе, соответствовавшие неизвестным элементам с $Z = 43$, 61, 72, 75, 85, 87. Однако оставались неясными вопросы о точном количестве редкоземельных элементов и, что особенно важно, не были вскрыты причины периодичности изменения свойств элементов в зависимости от Z .

Опираясь на сложившуюся структуру периодической системы и результаты изучения атомных спектров, датский ученый Н. Бор в 1918—1921 гг. развил представления о последовательности построения электронных оболочек и подоболочек в атомах. Ученый пришел к выводу, что сходные типы электронных конфигураций внешних оболочек атомов периодически повторяются. Таким образом, было показано, что периодичность изменения свойств химических элементов объясняется существованием периодичности в построении электронных оболочек и подоболочек атомов.

В настоящее время можно говорить о 112 элементах, охватываемых периодической системой. Из них все *трансурановые элементы* ($Z = 93—112$), а также элементы с $Z = 43$ (*технеций*), 61 (*прометий*), 85 (*астат*) получены искусственно. За всю историю существования периодической системы было предложено очень большое количество (> 500) вариантов ее графического изображения, преимущественно в виде таблиц, а также различных геометрических фигур (пространственных и плоскостных), аналитических кривых (спиралей и пр.) и т. д. Наибольшее распространение получили короткая, полудлинная, длинная и лестничная формы таблиц (см. форзацы). В настоящее время предпочтение отдается короткой форме.

Фундаментальным принципом построения периодической системы является ее подразделение на группы и периоды. Менделеевское понятие рядов элементов ныне не употребляется, поскольку лишено физического смысла. Группы, в свою очередь, подразделяются на главную (а) и побочную (b) подгруппы. В каждой подгруппе содержатся элементы—химические аналоги. Элементы а- и b-подгрупп в большинстве групп также обнаруживают между собой определенное сходство, главным образом в высших степенях окисления, которые, как правило, равны номеру группы. Периодом называется совокупность элементов, которая начинается *щелочным металлом* и заканчивается *инертным газом* (особый случай—первый период,

в котором первым элементом является газообразный неметалл водород). Каждый период содержит строго определенное количество элементов. Периодическая система состоит из восьми групп и семи периодов, причем седьмой период не завершен.

Особенность первого периода заключается в том, что он содержит всего 2 газообразных элемента: *водород* и *гелий*. Место водорода в системе неоднозначно. Поскольку он проявляет свойства, общие со *щелочными металлами* и с *галогенами*, то его помещают либо в Ia-, либо в VIIa-подгруппу, либо в обе одновременно, заключая в одной из подгрупп символ в скобки. Гелий—первый представитель VIIIa-подгруппы. Долгое время гелий и все инертные газы выделяли в самостоятельную нулевую группу. Это положение потребовало пересмотра после синтеза химических соединений криптона, ксенона и радона. В результате инертные газы и элементы бывшей VIII группы (железо, кобальт, никель и платиновые металлы) были объединены в рамках одной группы.

Второй период содержит 8 элементов. Он начинается щелочным металлом *литием*, единственная степень окисления которого +1. Далее следует *бериллий* (металл, степень окисления +2). Бор проявляет уже слабо выраженный металлический характер и является неметаллом (степень окисления +3). Следующий за бором *углерод*—типичный неметалл, который проявляет степени окисления как +4, так и -4. *Азот*, *кислород*, *фтор* и *неон*—все неметаллы, причем у азота высшая степень окисления +5 соответствует номеру группы. Кислород и фтор относятся к самым активным неметаллам. Инертный газ неон завершает период.

Третий период (*натрий*—аргон) также содержит 8 элементов. Характер изменения их свойств во многом аналогичен тому, который наблюдался для элементов второго периода. Но здесь есть и своя специфика. Так, *магний*, в отличие от бериллия, более металлический, так же как и *алюминий* по сравнению с бором. *Кремний*, *фосфор*, *сера*, *хлор*, *аргон*—все это типичные неметаллы. И все они, кроме аргона, проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы.

Как видим, в обоих периодах по мере увеличения Z наблюдается отчетливое ослабление металлических и усиление неметаллических свойств элементов. Д. И. Менделеев на-

зывает элементы второго и третьего периодов (по его определению, малых) типическими. Элементы малых периодов принадлежат к числу самых распространенных в природе. Углерод, азот и кислород (наряду с водородом)—органогены, т. е. основные элементы органической материи.

Все элементы первого—третьего периодов размещаются в *a*-подгруппах.

Четвертый период (*калий* — *криптон*) содержит 18 элементов. По Менделееву, это первый большой период. После щелочного металла *калия* и щелочноземельного металла *кальция* следует ряд элементов, состоящих из 10 так называемых переходных металлов (*скандий* — *цинк*). Все они входят в *b*-подгруппы. Большинство переходных металлов проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы, кроме *железа*, *кобальта* и *никеля*. Элементы, начиная с *галлия* и кончая *криптоном*, принадлежат к *a*-подгруппам. Для *криптона* известно несколько химических соединений.

Пятый период (*рубидий* — *ксенон*) по своему построению аналогичен четвертому. В нем также содержится вставка из 10 переходных металлов (*иттрий* — *кадмий*). У элементов этого периода есть свои особенности. В триаде *рутений*—*родий*—*палладий* для *рутения* известны соединения, где он имеет степень окисления +8. Все элементы *a*-подгрупп проявляют высшие степени окисления, равные номеру группы. Особенности изменения свойств у элементов четвертого и пятого периодов по мере роста *Z* имеют по сравнению со вторым и третьим периодами более сложный характер. Для *ксенона* получено большое число соединений.

Шестой период (*цезий* — *радон*) включает 32 элемента. В этом периоде кроме 10 переходных металлов (*лантан*, *гафний* — *ртуть*) содержится еще и совокупность из 14 *лантаноидов*—от *церия* до *лютеция*. Элементы от *церия* до *лютеция* химически очень похожи и входят в семейство *редкоземельных элементов*. В короткой форме периодической системы ряд *лантаноидов* включают в клетку *лантана* и расшифровку этого ряда дают внизу таблицы (см. *Лантаноиды*).

В чем состоит специфика элементов шестого периода? В триаде *осмий* — *иридий* — *платина* для *осмия* известна степень окисления +8. *Астат* имеет достаточно выраженный металлический характер. *Радон* обладает наи-

большей реакционной способностью из всех инертных газов. К сожалению, из-за того, что он сильно радиоактивен, его химия мало изучена (см. *Радиоактивные элементы*).

Седьмой период начинается с *франция*. Подобно шестому, он также должен содержать 32 элемента, но из них пока в той или иной степени известны 26. *Франций* и *радий* соответственно являются элементами *Ia*- и *IIa*-подгрупп, *актиний* принадлежит к *IIIb*-подгруппе. Далее следует семейство *актиноидов*, которое включает элементы от *тория* до *лоуренсия* и размещается аналогично *лантаноидам*. Расшифровка этого ряда элементов также дается внизу таблицы.

Теперь посмотрим, как изменяются свойства химических элементов в подгруппах периодической системы. Основная закономерность изменения заключается в усилении металлического характера элементов по мере роста *Z*. Особенно отчетливо эта закономерность проявляется в *IIIa* — *VIIa*-подгруппах. Для металлов *Ia* — *IIIa*-подгрупп наблюдается рост химической активности. У элементов *IVa* — *VIIa*-подгрупп по мере увеличения *Z* наблюдается ослабление химической активности элементов. У элементов *b*-подгрупп характер изменения химической активности более сложен.

Теория периодической системы была разработана датским физиком Н. Бором и другими учеными в 20-х гг. XX в. и основана на реальной схеме формирования электронных конфигураций атомов (см. *Атом*). Согласно этой теории, по мере роста *Z* заполнение электронных оболочек и подоболочек в атомах элементов, входящих в периоды периодической системы, происходит в следующей последовательности:

Номера периодов							
1	2	3	4	5	6	7	
1s	2s2p	3s3p	4s3d4p	5s4d5p	6s4f5d6p	7s5f6d7p	

На основании теории периодической системы можно дать следующее определение периода: период есть совокупность элементов, начинающаяся элементом со значением *n*, равным номеру периода, и *l* = 0 (*s*-элементы) и заканчивающаяся элементом с тем же значением *n* и *l* = 1 (*p*-элементы); *n* и *l* — главное и орбитальное квантовые числа (см. *Атом*). Исключение составляет первый период, содержащий только *1s*-элементы. Из теории периодической системы следуют чис-

ла элементов в последовательных периодах: 2, 8, 8, 18, 18, 32...

В приведенных таблицах символы элементов каждого типа (*s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы) изображены на определенном цветовом фоне: *s*-элементы—на красном, *p*-элементы—на оранжевом, *d*-элементы—на синем, *f*-элементы—на зеленом. В короткой форме таблицы (см. первый форзац) для каждого элемента приводятся атомные номера, атомные массы (или массовые числа наиболее долгоживущих изотопов *радиоактивных элементов*), числа электронов в оболочках и электронные конфигурации внешних оболочек.

Из теории периодической системы следует, что к *a*-подгруппам относятся элементы с *n*, равным номеру периода, и *l*=0 и 1. К *b*-подгруппам относятся те элементы, в атомах которых происходит достройка оболочек, ранее оставшихся незавершенными. Именно поэтому первый, второй и третий периоды не содержат элементов *b*-подгрупп.

Структура периодической системы элементов тесно связана со строением атомов химических элементов. По мере роста *Z* периодически повторяются сходные типы конфигурации внешних электронных оболочек. А именно они определяют основные особенности химического поведения элементов. Эти особенности по-разному проявляются для элементов *a*-подгрупп (*s*- и *p*-элементы), для элементов *b*-подгрупп (переходные *d*-элементы) и элементов *f*-семейств — *лантаноидов* и *актиноидов*. Особый случай представляют элементы первого периода — водород и гелий. Для водорода характерна высокая химическая активность, потому что его единственный *1s*-электрон легко отщепляется. В то же время конфигурация *гелия* (*1s*²) весьма устойчива, что обуславливает его химическую бездеятельность.

У элементов *a*-подгрупп происходит заполнение внешних электронных оболочек атомов (с *n*, равным номеру периода), поэтому свойства этих элементов заметно изменяются по мере роста *Z*. Так, во втором периоде *литий* (конфигурация *2s*)—активный металл, легко теряющий единственный валентный электрон; *бериллий* (*2s*²)—также металл, но менее активный вследствие того, что его внешние электроны более прочно связаны с ядром. Далее, *бор* (*2s*²*p*) имеет слабо выраженный металлический характер, а все последующие элементы второго периода, у которых происходит построение *2p*-подоболочки, являются

уже неметаллами. Восьмиелектронная конфигурация внешней оболочки неона (*2s*²*p*⁶) — *инертного газа* — очень прочна.

Химические свойства элементов второго периода объясняются стремлением их атомов приобрести электронную конфигурацию ближайшего инертного газа (конфигурацию *гелия* — для элементов от *лития* до *углерода* или конфигурацию неона — для элементов от *углерода* до *фтора*). Вот почему, например, *кислород* не может проявлять высшей степени окисления, равной номеру группы: ведь ему легче достичь конфигурации неона путем приобретения дополнительных электронов. Такой же характер изменения свойств проявляется у элементов третьего периода и у *s*- и *p*-элементов всех последующих периодов. В то же время ослабление прочности связи внешних электронов с ядром в *a*-подгруппах по мере роста *Z* проявляется в свойствах соответствующих элементов. Так, для *s*-элементов отмечается заметный рост химической активности по мере роста *Z*, а для *p*-элементов — нарастание металлических свойств.

В атомах переходных *d*-элементов достраиваются не завершенные ранее оболочки со значением главного квантового числа *n*, на единицу меньшим номера периода. За отдельными исключениями, конфигурация внешних электронных оболочек атомов переходных элементов — *ns*². Поэтому все *d*-элементы являются металлами, и именно поэтому изменения свойств *d*-элементов по мере роста *Z* не так резки, как это наблюдается у *s*- и *p*-элементов. В высших степенях окисления *d*-элементы проявляют определенное сходство с *p*-элементами соответствующих групп периодической системы.

Особенности свойств элементов триад (VIII *b*-подгруппа) объясняются тем, что *b*-подоболочки близки к завершению. Вот почему *железо*, *кобальт*, *никель* и *платиновые металлы*, как правило, не склонны давать соединения высших степеней окисления. Исключения составляют лишь *рутения* и *осмий*, дающие оксиды *RuO*₄ и *OsO*₄. У элементов *Ib*- и *IIb*-подгрупп *d*-подоболочка фактически оканчивается завершенной. Поэтому они проявляют степени окисления, равные номеру группы.

В атомах *лантаноидов* и *актиноидов* (все они *металлы*) происходит достройка ранее незавершенных электронных оболочек со значением главного квантового числа *n* на две единицы меньше номера периода. В атомах этих эле-

ментов конфигурация внешней электронной оболочки (ns^2) сохраняется неизменной, а у лантаноидов заполняется третья снаружи N -оболочка $4f$ -электронами. Вот почему эти элементы так похожи по химическим свойствам.

У *актиноидов* дело обстоит сложнее. В атомах элементов с $Z = 90$ — 95 электроны $6d$ и $5f$ могут принимать участие в химических взаимодействиях. Поэтому актиноиды имеют гораздо больше степеней окисления. Например, для *нептуния*, *плутония* и *америдия* известны соединения, где эти элементы вы-

ступают в семивалентном состоянии. Только у элементов, начиная с юрия ($Z = 96$), становится достаточно устойчивым трехвалентное состояние, но и здесь есть свои особенности (у самых тяжелых актиноидов с $Z = 100$ —102 оказываются стабильными степени окисления +2 и +1). Таким образом, свойства актиноидов значительно отличаются от свойств лантаноидов, и оба семейства поэтому нельзя считать подобными.

Семейство актиноидов заканчивается элементом с $Z = 103$ (лоуренсий). Оценка хими-

ДМИТРИЙ ИВАНОВИЧ МЕНДЕЛЕЕВ (1834—1907)



Великий русский ученый-энциклопедист, один из наиболее выдающихся химиков XIX в.

В 1955 г. американские физики во главе с Г. Сиборгом синтезировали химический элемент с порядковым номером 101. Они дали ему название «менделевий» — в знак признания заслуг выдающегося русского ученого.

Периодический закон и периодическая система стали важнейшим вкладом Д. И. Менделеева в развитие естествознания. Но они составляют лишь часть огромного творческого наследия ученого. Полное собрание его сочинений — 25 объемистых томов, настоящая энциклопедия знаний.

Менделеев привнес в систему разрозненные сведения об *изоморфизме*, и это сыграло свою роль в развитии *геохимии*. Он открыл критическую температуру кипения, выше которой вещество не может находиться в жидком состоянии, разработал гидратную теорию *растворов* и поэтому по праву считается выдающимся физико-химиком. Ученый провел глубокие исследования свойств разреженных газов, показав себя прекрасным физиком-экспериментатором. Менделеев предложил теорию неорганического происхождения нефти, до сих пор имеющую приверженцев, разработал процесс приготовления бездымного пороха, изучал воздухоплавание, метеорологию, совершенствовал технику измерений. Будучи управляющим Главной палаты мер и весов, много сделал для развития науки об измерениях — метрологии. За свои научные заслуги Менделеев был

избран членом более 70 академий и научных обществ разных стран мира.

В научной деятельности ученый видел, по его словам, свою «первую службу Родине».

Вторая служба — педагогическая деятельность. Менделеев был автором учебника «Основы химии», который при его жизни выдержал 8 изданий и не раз переводился на иностранные языки. Менделеев преподавал во многих учебных заведениях Петербурга. «Из тысяч моих учеников много теперь повсюду видных деятелей, и, встречая их, всегда слышал, что доброе в них семя полагал, а не простую отбывал повинность», — писал ученый на склоне лет...

Многогранной и полезной была «третья служба Родине» — на ниве промышленности и сельского хозяйства. Здесь Менделеев проявил себя подлинным патриотом, заботившимся о развитии и будущем России. В своем имении Боблово он ставил «опыты по разведению хлебов». Детально изучал способы добычи нефти и дал много ценных рекомендаций по их усовершенствованию. Он постоянно вникал в насущные нужды промышленности, посещал фабрики и заводы, рудники и шахты. Авторитет Менделеева был настолько высок, что его регулярно приглашали экспертом для решения сложных экономических проблем. Незадолго до смерти он опубликовал книгу «К познанию России», в которой наметил обширную программу развития производительных сил страны.

«Посев научный взойдет для жатвы народной» — таков был девиз всей деятельности ученого.

Менделеев был одним из культурнейших людей своего времени. Он глубоко интересовался литературой и искусством, собрал огромную коллекцию репродукций картин художников разных стран и народов. На его квартире часто происходили встречи выдающихся деятелей русской науки и культуры.

ческих свойств элементов с $Z = 104$ и с $Z = 105$ показывает, что эти элементы должны быть аналогами соответственно *гафния* и *тантала*. Поэтому ученые полагают, что после семейства актиноидов в атомах начинается систематическое заполнение $6d$ -подоболочки. Оценка химической природы элементов с $Z = 107$ — 112 экспериментально не проводилась.

Конечное число элементов, которое охватывает периодическая система, неизвестно. Проблема ее верхней границы—это, пожалуй, основная неразгаданная загадка периодической системы. Наиболее тяжелый элемент, который удалось обнаружить в природе,— это *плутоний* ($Z = 94$). Достигнутый предел искусственного ядерного синтеза— элемент с порядковым номером 112. Остается открытым вопрос: удастся ли получить элементы с большими порядковыми номерами, какие и сколько? На него нельзя пока ответить определенно.

С помощью сложнейших расчетов, выполненных на электронных вычислительных машинах, ученые попытались определить строение атомов и оценить важнейшие свойства «сверхэлементов», вплоть до огромных порядковых номеров ($Z = 172$ и даже $Z = 184$). Полученные результаты оказались весьма неожиданными. Например, в атоме элемента с $Z = 121$ предполагается появление $8p$ -электрона; это после того, как в атомах с $Z = 119$ и 120 завершилось формирование $8s$ -подоболочки. А ведь появление p -электронов вслед за s -электронами наблюдается только в атомах элементов второго и третьего периодов. Расчеты показывают также, что у элементов гипотетического восьмого периода заполнение электронных оболочек и подоболочек атомов происходит в очень сложной и своеобразной последовательности. Поэтому оценить свойства соответствующих элементов—проблема весьма сложная. Казалось бы, восьмой период должен содержать 50 элементов ($Z = 119$ — 168), но, согласно расчетам, он должен завершаться у элемента с $Z = 164$, т. е. на 4 порядковых номера раньше. А «экзотический» девятый период, оказывается, должен состоять из 8 элементов. Вот его «электронная» запись: $9s^2 8p^4 9p^2$. Иными словами, он содержал бы всего 8 элементов, как второй и третий периоды.

Трудно сказать, насколько соответствовали бы истине расчеты, проделанные с помощью ЭВМ. Однако если бы они были подтвер-

ждены, то пришлось бы серьезно пересмотреть закономерности, лежащие в основе периодической системы элементов и ее структуры.

Периодическая система сыграла и продолжает играть огромную роль в развитии различных областей естествознания. Она — важнейшее достижение *атомно-молекулярного учения*, система способствовала появлению современного понятия «химический элемент» и уточнению представлений о простых веществах и соединениях.

Закономерности, вскрытые периодической системой, оказали существенное влияние на разработку теории строения атомов, открытие *изотопов*, появление представлений о ядерной периодичности. С периодической системой связана постановка проблемы прогнозирования в химии. Это проявилось в предсказании существования и свойств неизвестных элементов и новых особенностей химического поведения элементов уже открытых. Ныне периодическая система представляет фундамент химии, в первую очередь неорганической, существенно помогая решению задачи химического синтеза веществ с заранее заданными свойствами, разработке новых полупроводниковых материалов, подбору специфических катализаторов для различных химических процессов и т. д. И наконец, периодическая система лежит в основе преподавания химии.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Периодический закон химических элементов — фундаментальный закон природы, устанавливающий периодичность изменения свойств химических элементов по мере увеличения зарядов ядер их атомов. Датой открытия закона считается 1 марта (17 февраля по старому стилю) 1869 г., когда Д. И. Менделеев завершил разработку «Опыта системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве». Однако сам термин «периодический закон» («закон периодичности») ученый впервые употребил в конце 1870 г. По словам Менделеева, открытию периодического закона способствовали «три рода данных». Во-первых, наличие достаточно большого числа уже известных элементов (63); во-вторых, удовлетворительная изученность свойств большинства из них; в-третьих, то, что атомные веса многих элементов

были определены с хорошей точностью, благодаря чему химические элементы можно было расположить в естественный ряд соответственно увеличению их атомных весов. Решающим условием открытия закона Менделеев считал сравнение всех элементов по величинам атомных весов (ранее сравнивались лишь химически сходные элементы).

Классическая формулировка периодического закона, данная Менделеевым в июле 1871 г., гласила: «Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от их атомного веса». Эта формулировка сохраняла силу на протяжении более 40 лет, но периодический закон оставался лишь констатацией фактов и не имел физического обоснования. Оно стало возможным лишь в середине 1910-х гг., когда была разработана ядерно-планетарная модель атома (см. *Атом*) и установлено, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен заряду ядра его атома. В итоге стала возможной физическая формулировка периодического закона: «Свойства элементов и образуемых ими простых и сложных веществ находятся в периодической зависимости от величин зарядов ядер (Z) их атомов». Она широко используется до сих пор. Сущность периодического закона может быть выражена и другими словами: «Конфигурации внешних электронных оболочек атомов периодически повторяются по мере роста Z »; это своеобразная «электронная» формулировка закона.

Существенная особенность периодического закона заключается в том, что, в отличие от некоторых других фундаментальных законов природы (например, закона всемирного тяготения или закона эквивалентности массы и энергии), он не имеет количественного выражения, т. е. не может быть записан в виде какой-либо математической формулы или уравнения. Между тем и сам Менделеев, и другие ученые пытались искать математическое выражение закона. В виде формул и уравнений могут быть выражены различные закономерности построения электронных конфигураций атомов в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел. Что же касается периодического закона, то он имеет наглядное графическое отражение в виде периодической системы химических элементов, представленной главным образом различными видами таблиц.

Периодический закон — универсальный закон для всей Вселенной, проявляющийся везде, где существуют материальные структуры атомного типа. Однако периодически изменяются по мере роста Z не только конфигурации атомов. Оказалось, что строение и свойства атомных ядер также изменяются периодически, хотя сам характер периодического изменения здесь много сложнее, чем в случае атомов: в ядрах происходит закономерное построение протонных и нейтронных оболочек. Ядра, в которых эти оболочки заполнены (в них содержится 2, 8, 20, 50, 82, 126 протонов или нейтронов), получили название магических и рассматриваются как своеобразные границы периодов периодической системы атомных ядер.

ПЕСТИЦИДЫ

Точный перевод этого слова с латыни — «убивающие заразу» — не совсем верно отражает его суть. Правильнее звучит вольный перевод — «химические средства борьбы с вредителями, паразитами, сорняками и болезнями растений». Для защиты от множества разнообразных вредителей в наши дни применяется более 20 типов пестицидов, различающихся по объектам и механизмам воздействия. К их числу относят *гербициды*, *инсектициды*, *зооциды*, *фунгициды*, *репелленты* (отпугивающие насекомых) и *аттрактанты* (привлекающие их), всевозможные протравы для семян, хемотрепеллизаторы, дефолианты, регуляторы роста и т. д. Ныне известно более 1500 химических соединений с пестицидной активностью (из них свыше 500 использует практика).

Состав и структура пестицидов чрезвычайно разнообразны. Можно выделить наиболее распространенные группы веществ: галоидопроизводные циклических органических соединений, триазины, карбаматы, фосфорорганические соединения, нитрилы и др. Большинство этих веществ могут оказывать вредное действие также на организмы теплокровных животных и человека, поэтому производство и применение пестицидов строго регламентируются. Существует несколько различных классификаций пестицидов: по составу и назначению, по способам их проникновения в организм насекомых, по токсичности, по скорости разложения в природных условиях и т. д.

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

Пластмассы — это материалы на основе *высокомолекулярных соединений (полимеров)*. При нагревании им можно придавать различную форму. На этом свойстве основано производство разнообразных изделий из них. Как правило, пластмасса — смесь нескольких веществ; полимер — лишь одно из них, но самое важное. Он связывает остальные компоненты в единую, более или менее однородную массу, поэтому полимер часто называют связующим. Первоначально пластмассы получали на основе природных полимеров — производных целлюлозы, каучука, молочного белка казеина и др.; потом в качестве связующих стали применять и синтетические полимеры — фенолформальдегидные смолы, полиакрилаты, полиэфиры и др. Общее для всех пластмасс — то, что во время формирования изделий их полимерсвязующее находится в вязкотекучем состоянии, а при эксплуатации — в стеклообразном или кристаллическом.

На начальных стадиях формования изделия из пластмассы молекулы полимера практически всегда имеют линейную или разветвленную структуру. Если эта структура сохраняется и после формования, пластмасса может многократно при нагревании возвращаться в вязкотекучее состояние. Материалы, обладающие этим свойством, называют термопластичными (*термопластами*). К их числу относятся такие известные пластики, как полиэтилен, полистирол, полиамиды и поликарбонаты. Если же в процессе формования изделия происходит сшивка макромолекул и полимер, твердея, приобретает сетчатое строение, то такую пластмассу уже нельзя вернуть в вязкотекучее состояние нагреванием или растворением. Эти пластмассы называются термореактивными (*реактопластами*). Среди них — пластики на основе фенолформальдегидных, алкидных, эпоксидных смол.

Сейчас 3/4 мирового производства пластмасс приходится на термопласты. Наиболее широко пластмассы используются в машиностроении, электротехнике, легкой и пищевой промышленности, строительной индустрии.

Особенно быстро растет потребление наполненных пластмасс — как реактопластов, так и термопластов, хотя наполнение последних и встречает некоторые технические

трудности. Наполнители — чаще всего в виде порошка или волокна — вводят в пластмассы, решая тем самым и экономические, и технические задачи. Введение наполнителя обычно значительно удешевляет пластики и расширяет сырьевую базу их производства. В то же время наполнением можно придать пластмассе многие специфические свойства. Например, полимеры с наполнителем в виде алмазной и карборундовой пыли — отличный шлифовальный материал.

В состав пластических масс часто вводят добавки разного назначения: противостарители, красители, пластификаторы.

Изделия из пластмасс очень легкие (имеют малую плотность), большинство пластмасс почти не проводят электрического тока и тепла, многие устойчивы к коррозии в агрессивных средах, некоторые не теряют своих прочностных свойств даже при значительном изменении температуры. Из пластических масс можно получать при помощи формования изделия разнообразной конфигурации, заменять ими металлические детали в промышленном производстве. Поэтому пластмассы находят очень широкое применение во многих областях человеческой деятельности.

Многие современные пластмассы превосходят по своим свойствам большинство природных материалов. Некоторые из них имеют столь ценные свойства, что в природе вообще нет им аналогов. Производство пластмасс развивается быстрее, чем производство металлов.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Платиновые металлы — общее название химических элементов рутения, родия, палладия, осмия, иридия и платины. Все они размещаются в VIII b-подгруппе периодической системы, причем первая триада (Ru—Rh—Pd) — в пятом, а вторая (Os—Ir—Pt) — в шестом ее периодах.

В природе они встречаются главным образом в самородном состоянии — в виде небольших примесей к другим рудам и минералам. Крупные самородки находят редко; вес наи-

44	45	46
Ru	Rh	Pd
76	77	78
Os	Ir	Pt

большого из них не превышает 1 кг.

За свой красивый внешний вид, стойкость к различным химическим реагентам, высокие температуры плавления платина, ее спутники, а также золото и серебро получили название благородных металлов.

Хотя платиновые металлы встречаются на Земле в самородном виде даже чаще, чем золото, они не были обнаружены в древности, подобно серебру и золоту. Причина — большая рассеянность платиновых металлов по разным рудам и минералам. Правда, есть сведения, что платину использовали в древнем мире. Но достоверно она была описана лишь в 1748 г., а ее название в переводе с испанского буквально означает «серебришко». Палладий открыл в 1803 г. английский химик У. Волластон. Он же в 1804 г. открыл родий, а его соотечественник С. Теннант — осмий и иридий. Родий (от греч. «родон» — «роза») и иридий (от греч. «ириозйес» — «радужный») получили названия из-за цвета их солей, осмий — в связи с резким запахом его оксида (от греч. «осмэ» — «запах»). Имя же палладия «астрономическое», дано в честь астероида Паллады. Последний представитель платинового семейства был обнаружен русским химиком К. К. Клаусом в 1844 г. и назван рутением (латинское название России). Клаус был крупнейшим специалистом по платиновым металлам середины прошлого века, создателем отечественной школы по химии платины и ее спутников. Первый специальный Институт платины и других благородных металлов был создан в нашей стране в 1918 г.

Важные особенности платиновых металлов выясняются при сопоставлении их свойств по горизонтали (в каждой из триад) и по вертикали (последовательные элементы различных триад). Так, химическая активность элементов в триадах возрастает слева направо, поэтому самыми реакционноспособными оказываются палладий и платина. Парные элементы по вертикали более сходны, чем соседи по горизонтали. Например, рутений и осмий состоят в большем родстве, чем рутений и родий или осмий и иридий. Характерная черта всех платиновых металлов — редкая устойчивость по отношению к кислотам; лишь палладий уступает горячей азотной кислоте, медленно растворяясь в ней.

При действии кислорода на поверхности платиновых металлов образуется тонкая и

прочная оксидная пленка, причем известны оксиды, соответствующие разным степеням окисления — от +2 до +6. И только рутений и осмий дают восьмивалентные производные RuO_4 и OsO_4 — очень своеобразные соединения с резким запахом. Устойчивее других элементов по отношению к кислороду платина; зато рутений труднее других платиновых металлов реагирует с серой, иридий — с хлором, родий — со фтором. Почему это так, химики четко объяснить пока не могут. И подобных «тонкостей» немало в химии платиновых металлов.

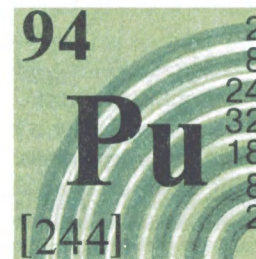
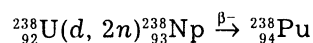
Платина (в особенности) и ее спутники — прекрасные комплексообразователи. Получение и изучение комплексных соединений платиновых металлов сыграли огромную роль в создании современной химии *координационных соединений*, способствовали познанию ее важнейших закономерностей.

Если сравнить свойства платиновых металлов и триады железа ($\text{Fe} - \text{Co} - \text{Ni}$), то в них можно отыскать много общего, хотя железо, кобальт и никель сильнее отличаются друг от друга. Элементы VIII b-подгруппы являются как бы переходными между элементами подгрупп марганца, технеция, рения и меди, серебра, золота.

Несмотря на то что платиновые металлы — драгоценные металлы, они широко используются в технике и промышленности, в том числе и в химии, где их применяют как катализаторы, а также для изготовления различных приборов и лабораторной посуды.

ПЛУТОНИЙ

Плутоний (лат. Plutonium) — искусственно синтезированный химический элемент с атомным номером 94; относится к *актиноидам*. Открыт группой американских физиков во главе с Г. Сиборгом зимой 1940 — 41 гг. Названный по наименованию планеты Плутон, элемент был получен согласно ядерной реакции:



Этот первый изотоп плутония — $^{238}_{94}\text{Pu}$ — характеризовался периодом полураспада ($T_{1/2}$) 86,4 года. Определяющую роль в изучении свойств элемента сыграл другой его изотоп с $T_{1/2} = 24\,400$ лет, синтезированный под руководством Сиборга весной 1941 г. Существенная особенность этого изотопа состоит в том, что он является высокоэффективным ядерным горючим. Эта особенность способствовала всестороннему изучению химических свойств плутония, который ныне по праву считается одним из наиболее изученных элементов периодической системы. Плутоний также использовался в качестве мишени в синтезе некоторых более тяжелых трансурановых элементов. Сейчас известно 15 изотопов плутония с массовыми числами 232 — 246, причем наиболее долгоживущий среди них ^{244}Pu с периодом полураспада $7,5 \cdot 10^7$ лет; его следы были обнаружены в природе.

Плутоний — хрупкий серебристо-белый металл, плотность $19,8 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 640^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3350^\circ \text{C}$. Принадлежит к семейству актиноидов. В химических реакциях проявляет большой диапазон степеней окисления — от +2 до +7 (наиболее устойчивая степень окисления +4).

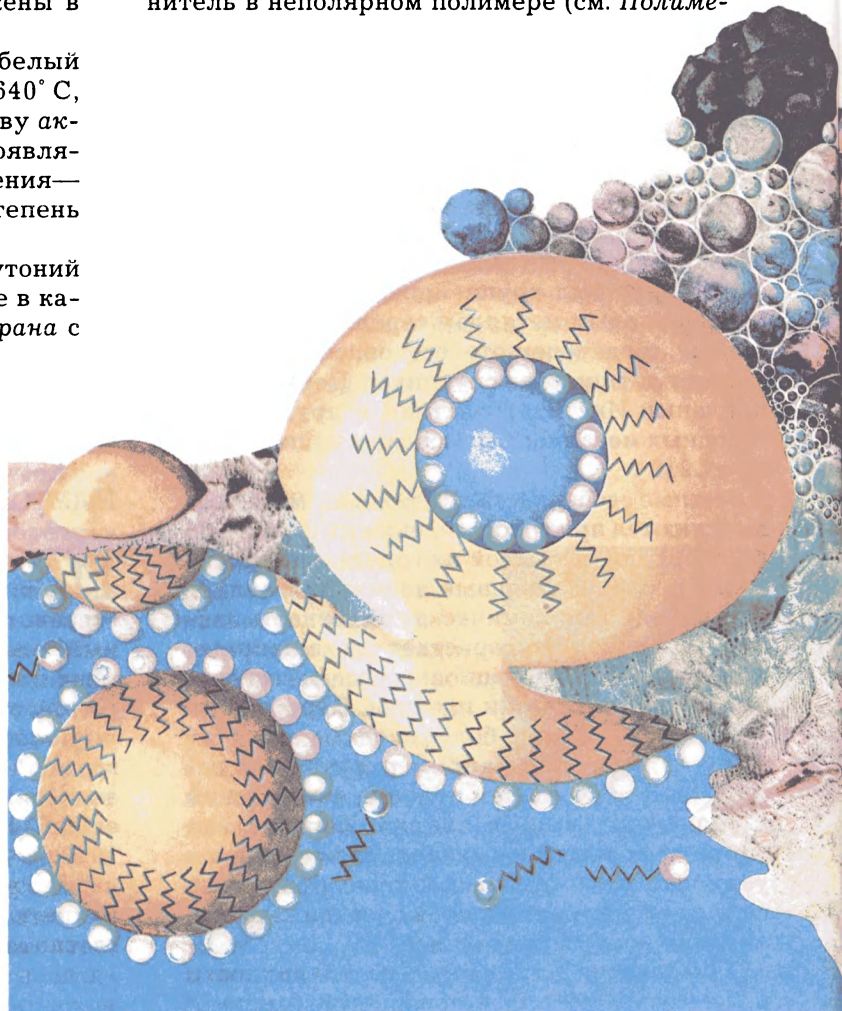
В очень небольших количествах плутоний (как и нептуний) образуется в природе в качестве продуктов ядерных реакций урана с нейтронами.

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Как смешать несмешиваемое, например воду с маслом? Чтобы соединить несоединяемое, нужен посредник. Ему совсем не обязательно глубоко проникать в массу того и другого вещества, достаточно распределиться равномерным, хотя бы мономолекулярным слоем на поверхности их соприкосновения. Такие посредники, вещества, способные накапливаться на межфазной поверхности соприкосновения двух тел, называются поверхностно-активными.

Стирка — самый наглядный пример применения поверхностно-активных веществ. Но еще шире используются они в промышленности. Приготовить смазку из разнородных компонентов, распределить полярный наполнитель в неполярном полимере (см. Полиме-

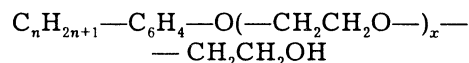
Молекулы мыла — стеарата натрия — не дают капелькам масла в воде или капелькам воды в масле сливаться друг с другом, удерживают их во взвешенном состоянии и тем самым стабилизируют смесь масла с водой. Метод флотации — эффективный способ обогащения полезных ископаемых — основан на действии поверхностно-активных веществ. Пена выносит наверх частички ценного минерала, прилипающие к пузырькам воздуха, а частички пустой породы, смачиваемые водой, опускаются на дно. Этот метод позволяет использовать бедные руды для получения редких металлов: железа, меди, золота.



ры), отделить ценную руду от пустой породы — ни одну из этих технических задач не удалось бы решить, если бы люди не умели пользоваться поверхностно-активными веществами.

Простейшее из таких веществ — обычное мыло, т. е. натриевые и калиевые соли высших карбоновых кислот, например стеариновой $C_{17}H_{35}COOH$ или олеиновой $C_{17}H_{33}COOH$; их получают гидролизом (омылением) природных жиров под действием водных растворов щелочей. Уже давно научились получать моющие средства (они же — поверхностно-активные вещества) действием серной кислоты на природные масла. Французский химик Э. Фреми первым при-

готовил такие препараты в 1831 г. из оливкового и миндального масел. В 1912—1914 гг. русский химик Г. С. Петров действием серной кислоты на продукты переработки нефти получил поверхностно-активные вещества — алкилсульфонаты, которые широко применяются и по сей день. И наконец, в середине XX в. к списку основных поверхностно-активных добавились органические вещества с общей формулой:



Для всех применяемых сейчас поверхностно-активных веществ характерно дифильное строение молекул: в каждой молекуле содержатся атомные группы, сильно различающиеся по характеру взаимодействия с окружающей средой (обычно гидрофильные и



Вам, наверное, известен этот опыт из занимательной физики с иголкой, лежащей на поверхности воды. Вода как будто покрыта тонкой пленкой из другого вещества, гораздо более прочного, чем она сама. По этой пленке некоторые насекомые могут бегать, как по льду. Силами поверхностного натяжения объясняются рост кристаллов и их совершенная форма.

Чрезвычайно важна роль поверхностных явлений в живой природе. По мнению современной науки, жизнь могла возникнуть либо на поверхности раздела фаз, либо на поверхности взвешенных в воде частичек ила, либо в поверхностном слое самой воды. Все самые сложные процессы, происходящие в живой клетке, идут на поверхности оболочек — мембран, которые как бы сортируют вещества, проникающие в клетку, какие пропустить, какие — нет.

гидрофобные). Так, один или несколько углеводородных радикалов в молекуле имеют химическое сродство к углеводородам и маслам, т. е. отличаются олеофильностью. Другая часть молекулы имеет сродство к воде, т. е. характеризуется гидрофильностью. Слабо взаимодействующие с водой олеофильные группы определяют стремление молекулы к переходу из водной (полярной) среды в углеводородную (неполярную). Гидрофильные группы атомов, наоборот, удерживают молекулу в полярной среде. Именно поэтому такого рода вещества и могут играть, напри-

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

мер, роль посредников между водой и маслом (см. рис. на с. 210—211).

По типу гидрофильных групп поверхностно-активные вещества делят на ионные, или ионогенные, и неионные, или неионогенные. Ионные поверхностно-активные вещества распадаются в воде на *ионы*, одни из которых обладают поверхностной активностью, другие — неактивны. Если активны анионы, поверхностно-активные вещества называют анионными; если активны катионы, эти вещества называются катионными. Анионные поверхностно-активные вещества — это органические кислоты и их соли; катионные — основания и их соли.

В зависимости от назначения и химического состава поверхностно-активные вещества выпускают в виде твердых продуктов (кусков, хлопьев, гранул, порошков), жидкостей и полужидких веществ (паст, *гелей*).

Важнейшие области применения поверхностно-активных веществ: производство мыл и моющих средств, текстильно-вспомогательных веществ, используемых для обработки тканей, лакокрасочной продукции. Поверхностно-активные вещества используются во многих технологических процессах химической, нефтехимической, химико-фармацевтической, пищевой промышленности.

Общую теорию действия поверхностно-активных веществ разработал отечественный физико-химик академик П. А. Ребиндер (см. *Коллоидная химия*).

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Там, где проходит граница раздела *фаз* на поверхности твердого тела или жидкости, молекулы вещества обретают особые, удивительные свойства. Как выяснил в конце XIX в. американский физико-химик Дж. У. Гиббс, молекулы, расположенные в тончайшем поверхностном слое любого вещества, имеют избыток свободной энергии. Любая капля жидкости как бы заключена в оболочку из таких молекул с избытком свободной энергии, отсюда и явления поверхностного натяжения, смачивания или отталкивания жидкостей и т. д. В твердых телах существует такой же поверхностный слой, от его структуры и состава зависят, например, раз-

ческом сопротивлении, *сорбционные процессы* и др.

Иногда свойства поверхностного слоя вредны. Так, существование поверхностного слоя усиливает *коррозию металлов*, способствует сорбции газов, отравляющих полупроводники. В то же время использование свойств поверхностного слоя позволяет отделять руды металлов от пустой породы; очищать воздух от вредных газов адсорбентами (веществами, которые поглощают газы своим поверхностным слоем); применять катализаторы для ускорения тех химических реакций, которые обычно идут слишком медленно. Особое значение поверхностные явления имеют для устойчивости коллоидных систем (см. *Коллоидная химия*), в частности, при эмульсионной *полимеризации* и в биологии, где большинство процессов протекают в поверхностных слоях (дыхание, питание и др.).

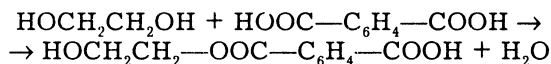
Поверхностные явления используются в производственной деятельности человека. Они в значительной мере определяют пути получения и долговечности важнейших строительных и конструкционных материалов, полимерных материалов, эффективность добычи и обогащения полезных ископаемых, качество и свойства продукции, выпускаемой химической, текстильной, пищевой, химико-фармацевтической и другими отраслями промышленности. Изучение поверхностных явлений в медицине и биологии позволяет сознательно влиять на биологические процессы.

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

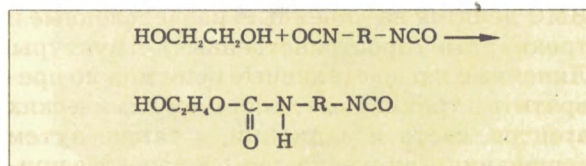
Есть два типа *химических реакций*, приводящих к превращению *мономеров* в *полимеры*: *поликонденсация* и *полимеризация*. Они отличаются химическим строением мономеров, закономерностями протекания процесса и, как правило, свойствами получаемых продуктов.

Для поликонденсации необходимы момеры, содержащие в каждой молекуле не менее двух реакционно-способных групп, например гликоли $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$, *аминокислоты* $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$, диизоцианаты $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ и т. д. Ход процесса поликонденсации многостадийный. Одна активная группа одной молекулы мономера реагирует с одной группой другой молекулы — образуется димер опять с двумя активными группами. На-

пример, химический синтез полиэфирного волокна лавсана из терефталевой кислоты и этиленгликоля начинается с такой реакции:



Димер реагирует далее с мономером или с димером, давая тример или тетрамер, и т. д. Иногда при таких процессах выделяются низкомолекулярные продукты (вода, аммиак и т. д.), иногда—нет. Прежде выделение побочных низкомолекулярных веществ считали обязательным признаком реакции поликонденсации, но синтез *высокомолекулярных соединений*—полиуретанов показывает, что этот признак совсем не обязательный:



Если реакцию вести достаточно долго, то теоретически все молекулы, находящиеся в реакционной среде, должны сконденсироваться в одну сверхгигантскую макромолекулу. В действительности так не происходит. Рост молекул прекращается значительно раньше. Причины различны: небольшой избыток одного мономера, наличие примесей, повышение вязкости среды и т. д. Немаловажную роль играет и то, что многие реакции поликонденсации обратимы (см. *Обратимые реакции*).

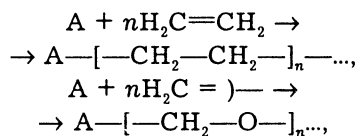
Проходя через стадии ди-, три-, тетрамеров и т. д., молекулярная масса продукта нарастает медленно, и высокомолекулярные соединения — полимеры — обычно образуются лишь к концу процесса, при общем превращении 95—99% мономеров. Но зато химики могут приостановить процесс на промежуточной стадии и сформовать изделие сначала из легкоплавких олигомеров, а затем довести реакцию поликонденсации до конца и получить прочный, теплостойкий и нерастворимый продукт (особенно если в синтезе участвуют мономеры с тремя и более функциональными группами). Эта особенность поликонденсации широко используется в промышленности, например при синтезе и формовании пенополиуретанов, фенолформальдегидных смол и других материалов, на основе которых получают *пластические массы* и т. п.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Полимеризация—один из двух основных (наряду с *поликонденсацией*) процессов образования *полимеров*. Характерные особенности этой реакции в том, что прежде всего вступают в нее только *мономеры*, содержащие в молекуле двойную связь $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ или $\text{C}=\text{O}$, тройную связь либо циклическую группировку, способную раскрываться. Для того чтобы мономер вступил в реакцию полимеризации, к нему надо добавить (или создать в его среде) иницирующий активный центр: *свободный радикал*, активный *ион* или активный координационный комплекс. И наконец, еще одна специфическая особенность реакций полимеризации состоит в том, что присоединение молекул мономера к активному центру происходит медленнее, чем последующее наращивание полимерной цепи присоединением молекул мономера друг к другу. В результате после введения активных центров в массу мономера, прервав реакцию в любой момент, можно найти там большее или меньшее количество непрореагировавшего мономера и какое-то количество высокомолекулярного полимера. Выделить из такой смеси ди-, три-, тетрамеры и прочие промежуточные продукты полимеризации обычно невозможно—их нет. Такие процессы называются *цепными реакциями*.

Хотя впервые полимеризация была описана еще в XIX в. как побочный процесс смолообразования при выделении некоторых органических веществ (стирола, формальдегида и др.), теоретическое объяснение ее механизма стало возможно лишь в 30-х гг. нашего столетия, на основе созданной *Н. Н. Семеновым* и английским ученым *С. Хиншелвудом* теории цепных процессов.

Есть и еще одно отличие полимеризации от поликонденсации: обычно полимеризационным путем получают полимеры из мономеров, содержащих лишь одну реакционноспособную группу: одну $\text{C}=\text{C}$ связь, одну $\text{C}=\text{O}$ группу и т. д. Типичные примеры—химические синтезы полиэтилена и полиформальдегида:



где A — иницирующий активный центр, а n — число мономерных звеньев, образующих макромолекулу (обычно превышает несколько тысяч).

Для каждого мономера химикам приходится подбирать специальные иницирующие активные агенты: *перекисные соединения*, окислительно-восстановительные катализаторы и т. д.; определять условия проведения процесса: в массе мономера, в растворе, в эмульсии, в газовой фазе, в монокристаллах и т. д. При этом концентрации иницирующих веществ обычно ничтожно малы — сотые доли процента, а условия могут очень резко отличаться друг от друга — от глубокого вакуума до давления в тысячи атмосфер, от температуры жидкого гелия — $272,1^\circ\text{C}$ (твердофазная полимеризация формальдегида) до $+200\text{—}300^\circ\text{C}$ (полимеризация этилена при высоком давлении) и т. д.

Сейчас синтетические полимеры, выпускаемые в мире, примерно на 75% состоят из продуктов полимеризации. Применяются они в строительстве и радиоэлектронике, машиностроении и производстве бытовых изделий.

Химические формулы синтетических полимеров обычно записывают, приводя в квадратных скобках химическую структуру повторяющегося звена, например: полистирол: $[\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—}]_n$; поливинилхлорид: $[\text{CH}_2\text{—CHCl}]_n$; полиизопрен: $[\text{—CH}_2\text{—CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—}]_n$, и при этом не указывают, что же стоит на концах цепи. На одном конце, как ясно из сказанного выше, стоит остаток иницировавшего активного центра. А на другом? Оказывается, туда попала какая-то примесь, которая оборвала процесс роста полимерной цепи. Химики выяснили, что чем чище исходный мономер, тем длиннее цепи, тем больше число мономерных звеньев, тем выше качество полимеров. Очевидно, в этом также состоит специфическая особенность реакции полимеризации: она очень чувствительна к чистоте мономера, требует высокой культуры производства.

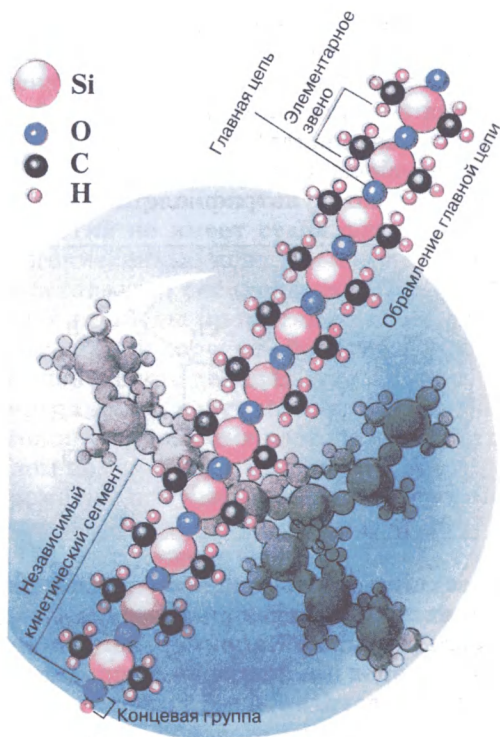
ПОЛИМЕРЫ

Полимеры — высокомолекулярные соединения (ВМС), вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), в которых атомы, соединенные химическими связями, образуют

линейные или разветвленные цепи, а также пространственные трехмерные структуры. К полимерам относятся многочисленные природные соединения: *белки*, *нуклеиновые кислоты*, *целлюлоза*, *крахмал*, *каучук* и другие органические вещества. Большое число ВМС получают синтетическим путем на основе простейших соединений и элементов (см. *Мономеры*) нефтяного, углехимического, лесохимического и минерального происхождения в результате реакций *полимеризации*, *поликонденсации* и химических превращений одних полимеров (природных и синтетических) в другие. Особую группу составляют неорганические полимеры (пластичная сера, *силикаты* и др.).

В зависимости от строения основной цепи ВМС делятся на линейные, разветвленные и трехмерные (пространственные) структуры. Линейные и разветвленные цепи можно превратить в трехмерные действием химических агентов, света и радиации, а также путем «сшивания» (вулканизации). В качестве примеров приведем вулканизацию каучука, отверждение фенолформальдегидных, эпоксидных и полиэфирных смол, образование прочных пленок и покрытий из высыхающих масел, природных смол, эпоксидов и др. Линейные ВМС могут иметь как кристаллическую, так и аморфную (стеклообразную) структуру. Разветвленные и трехмерные полимеры, как правило, являются аморфными. При нагревании они переходят в высокоэластическое состояние подобно каучуку, резине и другим эластомерам (см. *Каучуки и эластомеры*). При действии высоких температур, окислителей, кислот и щелочей органические и элементоорганические ВМС подвергаются постепенному разложению, образуя газообразные, жидкие и твердые (кокс) соединения.

Физико-механические свойства линейных и разветвленных полимеров во многом связаны с межмолекулярным взаимодействием за счет сил побочных валентностей. Так, например, молекулы целлюлозы взаимодействуют между собой по всей длине молекул, и это явление обеспечивает высокую прочность целлюлозных волокон. А разветвленные молекулы крахмала взаимодействуют лишь отдельными участками, поэтому не способны образовывать прочные волокна. Особенно прочные волокна дают многие синтетические полимеры (полиамиды, полиэферы, полипро-



Строение макромолекулы полидиметилсилоксана. На рисунке показаны атомы главной цепи, ее обрамления, строение элементарного звена и концевых групп. Особое значение имеют величина и строение независимого кинетического сегмента, состоящего в данном случае из четырех элементарных звеньев. Серым цветом изображены положения, которые может принимать этот сегмент, и ограничена та сфера, в любой точке которой может оказаться концевое звено сегмента

пилен и др.), линейные молекулы которых расположены вдоль оси растяжения. Трехмерные структуры могут лишь временно деформироваться при растяжении, если они имеют сравнительно редкую сетку (подобно резине), а при наличии густой пространственной сетки они бывают упругими или хрупкими в зависимости от строения.

ВМС делятся на две большие группы: гомоцепные, если цепь состоит из одинаковых атомов (в том числе углеводородных, состоящие только из углеродных атомов), и гетероцепные, когда цепь включает атомы разных элементов. Внутри этих групп полимеры подразделяются на классы в соответствии с принятыми в химической науке принципами.

Так, если в основную или боковые цепи входят металлы, сера, фосфор, кремний и др., полимеры относят к *элементоорганическим соединениям*.

Изучение ВМС началось лишь в XIX в., а принципы их строения были установлены в 20—30-х гг. XX в. В 1920 г. немецкий ученый Г. Штаудингер, основываясь на *теории химического строения* органических веществ, высказал гипотезу о «макромолекулярном» строении полимеров и связал с этим их физико-химические свойства (например, вязкость растворов). В дальнейшем разработка этой гипотезы привела к созданию теории строения макромолекул, на основе которой стал производиться синтез все новых и новых классов полимеров с заданными свойствами.

Полимерные материалы делят на три основные группы: *пластические массы*, *каучуки*, *волокна химические*. Они широко применяются во многих областях человеческой деятельности, удовлетворяя потребности различных отраслей промышленности, сельского хозяйства, медицины, культуры и быта.

ПОЛОНИЙ

Полоний (лат. Polonium)—радиоактивный химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 84

84	6
	18
Po	32
	18
	8
[209]	2

Полоний стал первым радиоактивным элементом, выделенным из урановых руд. О его открытии П. Кюри и М. Склодовская-Кюри сообщили 18 июля 1898 г. на заседании Парижской академии наук. Элемент назвали в честь Польши—родины М. Склодовской-Кюри. Ученые имели дело с изотопами ^{210}Po , период полураспада которого составляет 138,3 суток.

В природе полоний встречается в чрезвычайно малых количествах— $2 \cdot 10^{-14}\%$; его примерно в 5000 раз меньше, чем *радия*. Весь земной полоний—радиогенный, порожденный радиоактивным распадом долгоживущих *изотопов урана и тория*.

Все изотопы полония короткоживущи. Период полураспада самого устойчивого из них—искусственного ^{209}Po —103 года. Изучать свойства полония пришлось на ничтожных количествах элемента. Металлический

ПРИСОЕДИНЕНИЕ

полоний впервые удалось приготовить только в 1946 г. В наши дни полоний получают путем ядерного синтеза из изотопов *висмута*.

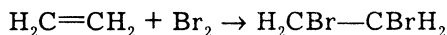
В свободном виде полоний — мягкий серебристо-белый металл; плотность его $9,4 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 254^\circ \text{С}$, $t_{\text{кип}} 962^\circ \text{С}$. В химических соединениях полоний проявляет степени окисления -2, +2, +4 и +6. Полоний высокотоксичен.

Полоний-210 применяют в изотопных источниках тока.

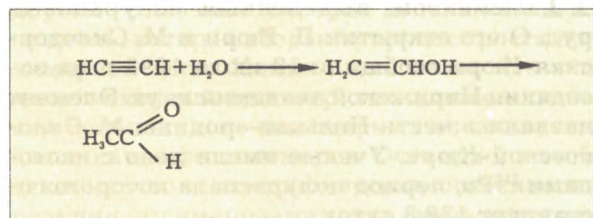
Хотя работа с полонием сложна, химики хорошо изучили его свойства. Полоний, соответственно его месту в таблице Менделеева, похож на *теллур* и *селен*, в меньшей степени — на *серу*. В то же время он проявляет некоторое сходство с *висмутом* и *свинцом*. Многие свойства полония правильно предсказал в 1870 г. *Д. И. Менделеев*, называвший его «двителиуром».

ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Присоединение — реакция, в результате которой из двух или более молекул исходных веществ образуется одна более сложная молекула нового соединения. В *органической химии* такие реакции характерны для молекул с двойными и тройными связями. Примеры — присоединение брома к этилену:

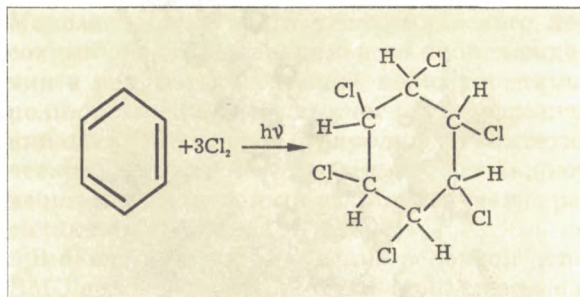


или же реакция гидратации ацетилена (реакция Кучерова):

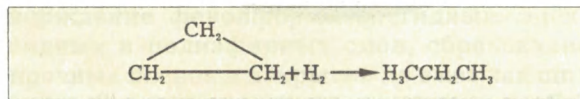


(образующийся в этой реакции спирт быстро превращается в ацетальдегид, см. *Альдегиды*). В реакцию присоединения вступают и другие группы, содержащие двойные или тройные связи, в частности карбонильная $>\text{C}=\text{O}$, нитрильная — $\text{C}\equiv\text{N}$ и т. д. Причина легкости присоединения молекул реагента к ненасыщенным (непредельным) соединениям заключается в меньшей прочности второй и третьей связей.

В *бензоле* и других *ароматических соединениях* система связей настолько прочна, что они легче вступают в реакции *замещения*. В реакциях же присоединения они участвуют лишь под воздействием больших энергий. Например, бензол присоединяет хлор только при облучении ультрафиолетовым светом:



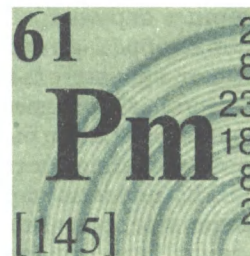
В реакцию присоединения также легко вступают циклические органические молекулы с малым циклом. Например, легко присоединяет водород циклопропан, превращаясь в линейный углеводород:



В таких соединениях связи, образующие цикл, намного слабее одинарных связей линейных молекул.

ПРОМЕТИЙ

Прометий (лат. Promethium) — искусственно синтезированный радиоактивный химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 61; относится к *лантаноидам*.



Этот элемент назван по имени мифологического титана Прометея. По времени своего открытия (1945) прометий оказался последним из лантаноидов. Его выделили американские ученые Дж. Маринский, Л. Гленденин и Ч. Кориэлл из продуктов деления *урана* нейтронами в ядерном реакто-

ре. Попытки синтезировать элемент № 61 предпринимались еще в конце 30-х гг.

Облучение неодима дейтронами приводило к образованию радиоактивных продуктов, которые лишь предположительно могли быть изотопами прометия, но их химическую природу тогда определить не удалось.

Прометий не имеет стабильных изотопов, и многочисленные попытки найти его в природе оставались бесплодными. Только в конце 60-х гг. следы прометия удалось обнаружить в земной коре: он образуется в результате спонтанного деления урана. Сейчас синтезировано 15 изотопов прометия. Самый долгоживущий из этих изотопов — ^{145}Pm с периодом полураспада 18 лет.

Прометий получен в металлическом виде. Он имеет плотность, равную $7,26 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 1170^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}}$ около 3000°C .

По своим химическим свойствам прометий весьма сходен с неодимом и другими лантаноидами.

В соединениях прометий трехвалентен. Образует хлорид PmCl_3 желтого цвета, нитрат $\text{Pm}(\text{NO}_3)_3$ розового цвета и ряд других химических соединений. Но известны и его двухвалентные производные.

В наши дни прометий получают в значительных количествах, достигающих килограммов. Прометий-147 используется в изотопных источниках электрического тока — атомных батарейках и для изготовления светящихся составов длительного действия.

ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Простое вещество — форма существования химического элемента в свободном виде. Подавляющее большинство элементов, содержащихся в природных объектах, выделено в виде простых веществ. Даже многие элементы, синтезированные с помощью ядерных реакций (технеций, прометий, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний), были получены в металлическом виде.

Ученые долгое время не могли провести четкого различия между элементами и простыми веществами. Это различие впервые с полной определенностью установил Д. И. Менделеев, указавший, что «простые тела суть вещества, содержащие только один

какой-нибудь элемент...», и периодическая система относится именно к элементам, а не к простым веществам.

Простых веществ значительно больше, чем химических элементов (простых веществ известно ныне более 400). Многие элементы образуют несколько простых веществ, называемых аллотропическими модификациями (см. Аллотропия).

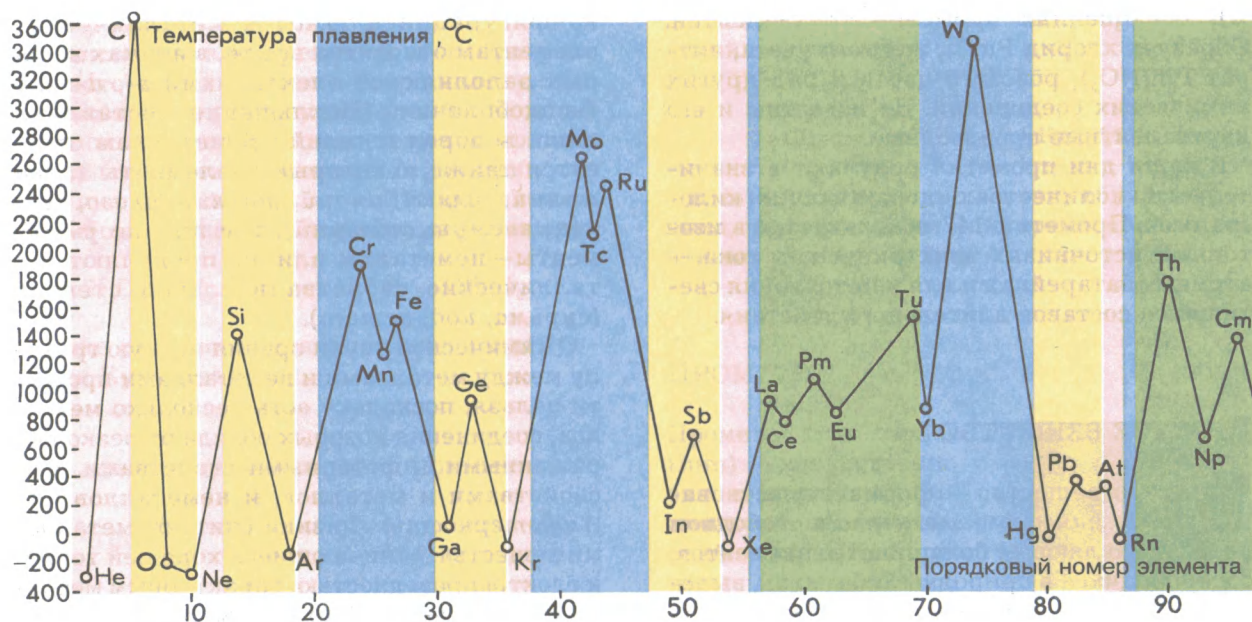
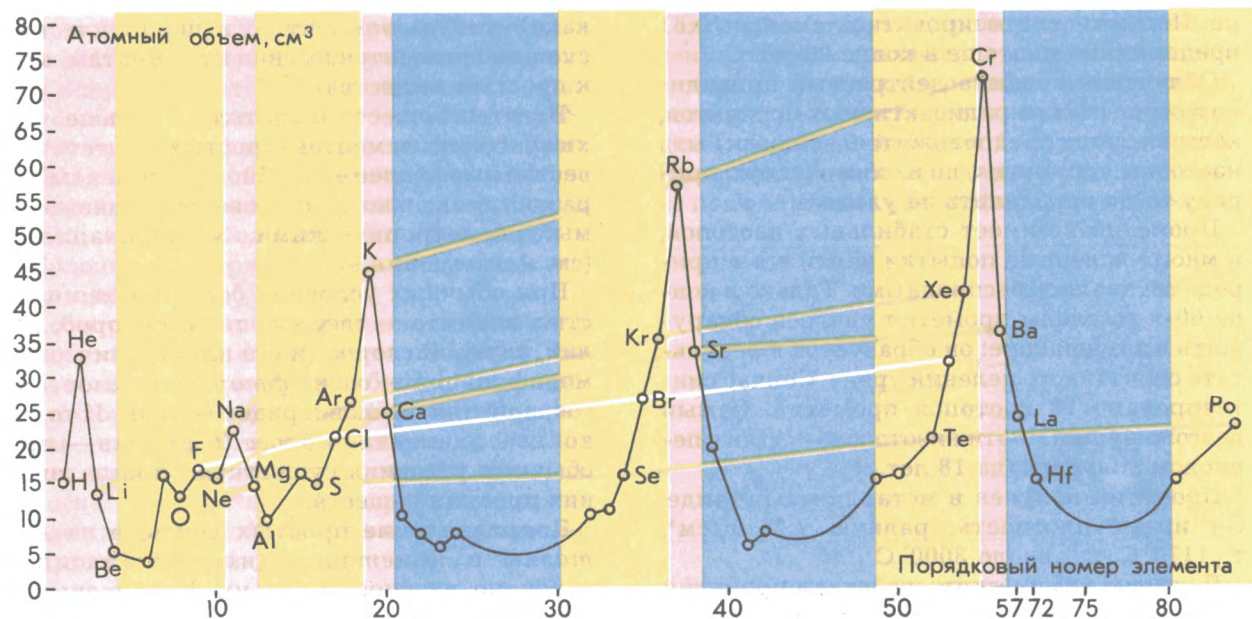
При обычных условиях большинство простых веществ — твердые тела. Водород, гелий, азот, кислород (и его аллотропическая модификация — озон), фтор, неон, хлор, аргон, криптон, ксенон и радон — газы. И только два элемента — бром и ртуть — при обычных условиях существуют в виде жидких простых веществ.

Подразделение простых веществ на металлы и неметаллы (или металлоиды) основано на специфике их физических и химических свойств. Металлов значительно больше. С точки зрения электронных конфигураций атомов к металлическим элементам относятся все те, в атомах которых заполняются электронами s -, d - или f -подоболочки. (Исключение составляют лишь водород и гелий.) К металлам относятся также некоторые p -элементы (алюминий, галлий, индий, таллий, олово, свинец, висмут, полоний); все прочие p -элементы — неметаллы или же проявляют металлические свойства в слабой степени (сурьма, иод, астат).

С химической точки зрения четкую границу между металлами и неметаллами провести нельзя, поскольку есть несколько металлов, соединения которых обладают резко выраженными амфотерными свойствами, т. е. свойствами и металлов, и неметаллов (см. Амфотерность). Физики считают металлами вещества, отличающиеся хорошей тепло- и электропроводностью, характерным металлическим блеском (хотя такие свойства присущи и некоторым неметаллам). При очень высоких давлениях все неметаллы, по-видимому, могут быть переведены в металлическое состояние.

То, что называют физическими свойствами элементов, — в значительной степени свойства соответствующих простых веществ, и эти свойства очень разнообразны, в особенности для металлов. Если говорить о плотности, то самым легким металлом является литий ($0,53 \text{ г/см}^3$), а самым тяжелым — осмий

ПРОСТОЕ ВЕЩЕСТВО



Кривые атомных объемов (вверху) и температур плавления простых веществ.

($22,6 \text{ г/см}^3$). Наиболее легкоплавка *ртуть* ($-38,9^{\circ}\text{C}$), труднее всего расплавить *вольфрам* (3410°C).

Наинизшая температура кипения характерна для ртути ($357,25^{\circ}\text{C}$), а наивысшая— для вольфрама (5900°C).

Свойства простых веществ находятся в за-

висимости от порядковых номеров элементов в периодической системе. Однако эта зависимость достаточно сложна и далеко не всегда линейна. Для примера рассмотрим зависимость температур плавления простых веществ от атомного номера (заряда ядра Z). Элемент, которым начинается каждый период системы элементов, является простым веществом с низкой температурой плавления (*щелочные металлы*). По мере роста Z тем-

температура плавления растет, проходит через один или несколько максимумов и достигает минимума в конце периодов (*инертные газы*). В малых периодах (второй и третий) высшие точки плавления приходятся на *углерод* и *кремний* (элементы IVa-подгруппы), в больших (четвертый—шестой)—на *хром*, *молибден* и *вольфрам* (элементы VIb-подгруппы). Таким образом, кривая температур плавления простых веществ также обнаруживает периодический характер (см. ил. на с. 218).

Хорошей иллюстрацией периодической зависимости свойств простых веществ от атомного номера служит кривая атомных объемов (атомный объем—частное от деления атомной массы на плотность), показанная на рисунке. Максимальные значения атомных объемов—у щелочных металлов, тогда как минимумы приходятся на элементы, располагающиеся в середине периодов. Кривая атомных объемов впервые была предложена немецким ученым Л. Мейером в 1870 г.

ПРОТОН

Протон (от греческого «протос»—«первый») представляет собой стабильную положительно заряженную частицу, которая является ядром атома *водорода* (H^+). Масса протона $m_p = 1,6726425 \cdot 10^{-24}$ г, в 1836 раз больше массы *электрона*, а заряд по величине равен электронному. Вместе с нейтронами протоны образуют атомные ядра всех *химических элементов*. Число протонов в ядре определяет атомный номер элемента и тем самым его место в периодической системе. Теоретики предполагают, что в принципе протон может быть способен к распаду, хотя время его жизни оценивается астрономической величиной — 10^{32} лет (!).

Это время огромно, оно во много раз больше времени существования Вселенной ($2 \cdot 10^{10}$ лет). Стабильность протона сделала возмож-

ными образование химических элементов и в итоге появление разумной жизни.

Первые представления о протоне появились в начале 10-х гг. В 1919—1920 гг. английский физик Э. Резерфорд экспериментально исследовал ядра водорода, выбитые α -частицами из ядер различных элементов; им же в начале 20-х гг. был введен термин «протон».

Протон участвует в каждом из фундаментальных взаимодействий природы (см. *Атом*). Так, сильные взаимодействия связывают протоны и нейтроны в ядрах, электромагнитные взаимодействия — протоны и электроны в атомах. В качестве примера слабых взаимодействий можно привести β -распад нейтрона (см. *Нейтрон*).

Малые размеры протона ($r_p \approx 1,5 \cdot 10^{-15}$ м) по сравнению с размерами атомов ($r_{ат} \approx 10^{-10}$ м) и малый заряд приводят к тому, что протон обладает уникальной способностью деформировать электронные оболочки атомов и молекул, оттягивая на себя электронную плотность. Особенно велика роль протона в водных растворах, где он существует в виде гидратированного катиона H_3O^+ , или $H(H_2O)_n^+$. Многие из распространенных в химии определений кислот и оснований сформулированы исходя из поведения протона в растворе (см. *Кислоты*, *Основания*). Важнейшая характеристика растворов—их кислотность, определяемая величиной pH, характеризует концентрацию гидратированных протонов в растворе (см. *Водородный показатель*).

Кроме того, в химических реакциях протон часто может выступать в роли катализатора (кислотный катализ). Примером служит, в частности, реакция *этерификации*.

И наконец, при исследовании строения химических соединений в настоящее время широко используется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), одной из наиболее распространенных разновидностей которого является ЯМР на ядрах атома водорода—так называемый протонный магнитный резонанс.

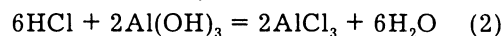
Р

РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКОЕ

Можно ли держать в одной колбе вместе *основание и кислоту*? Ответ на этот вопрос не так прост, как может показаться: нельзя, потому что в результате начавшейся реакции сразу же образуются *соль и вода*. Но бывают случаи, когда свободное основание и свободная кислота могут мирно сосуществовать в одной колбе. Возьмем соль, например хлорид алюминия, и попытаемся растворить ее в воде. Конечно, произойдет *гидролиз* по уравнению:



Но эта реакция обратимая:



Сколько бы мы ни выдерживали смесь, как бы ее ни перемешивали — она останется мутноватой, будет содержать студенистый осадок амфотерного гидроксида алюминия, в данной системе выступающего как основание (см. *Амфотерность*). А значит, там же всегда будет находиться и какое-то количество соляной кислоты. Основание и кислота в од-



Клод Луи БЕРТОЛЛЕ
(1748—1822)

Французский химик, академик Парижской академии наук, создатель теории химического сродства веществ, первым начал систематические исследования химических равновесий (см. *Равновесие химическое*).

Наиболее важные исследования Бертолле были связаны с решением чисто практических задач. Так была создана первая теория химических равновесных процессов. Во время своего пребывания в Египте с войсками Наполеона Бертолле заинтересовался составом воды соляных озер и условиями образования соды в этих естественных «фабриках солей». Изучение образования растворов привело его к выводу, что условия химического превращения (особенно масса и «сродство») реагентов, а также температура сильно влияют на протекание реакций. При этом в зависимости от различных условий процесса из одних и тех же исходных веществ могут образовываться соединения различного состава. Против этого вывода резко выступил его соотечественник Ж. Л. Пруст. На основании опытов с различными веществами Пруст пришел к выводу, что состав одного и того же соединения постоянен, каким бы путем оно ни было

получено. Дискуссия между двумя учеными, длившаяся с 1801 по 1808 г., окончилась открытием одного из основополагающих законов химии — закона постоянства состава соединений. Спустя сто лет Н. С. Курнаков открыл соединения переменного состава, назвав их бертоллидами, и показал, что идеи Бертолле позволяют понять более глубокие закономерности образования веществ (см. *Стехиометрия*).

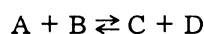
Важные открытия Бертолле сделал после того, как стал первым среди химиков последователем антифлогистонной теории А. Л. Лавуазье (с 1785 г.): правильно установил состав аммиака, синильной кислоты, сероводорода. Изучение свойств двух последних соединений привело его к выводу о возможности существования бескислородных кислот.

В середине 1780-х гг. Бертолле разработал способ беления полотна, воска, бумажной массы хлором, нашедший широкое распространение в Европе. В это же время он получил соли хлорноватистой и хлорной кислот. Среди этих солей наиболее известна KClO_3 — хлорат калия. Позднее это вещество стали называть бертолетовой солью.

Бертолле много сделал для развития науки и высшего образования во Франции: основал знаменитые учебные заведения — Нормальную и Политехническую школы в Париже, создал крупнейший научный журнал «Анналы химии»

ной колбе. Почему они могут сосуществовать? Потому что в той же колбе есть еще избыток воды и хлорид алюминия, способные реагировать друг с другом. Одновременно идут с одинаковой скоростью реакции (1) и (2). При этом в единицу времени образуется столько же новых веществ, сколько расходуется начальных соединений. Такое состояние системы называется химическим равновесием.

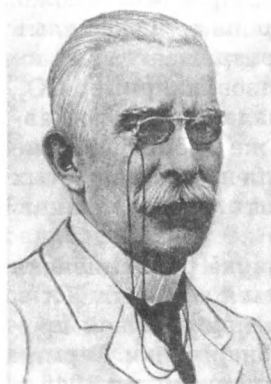
Смешаем в газовой фазе или в разбавленном растворе два вещества — А и В, которые могут реагировать друг с другом с образованием продуктов реакции С и D. Допустим, что это обратимая реакция; большинство химических реакций обратимы, т. е. при взаимодействии веществ С и D вновь образуются А и В:



В самом начале реакции, когда веществ А и В много, а С и D еще мало, скорость прямой реакции v_1 велика:

$$v_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B],$$

где K_1 — константа скорости прямой реакции, а $[A]$ и $[B]$ — концентрации исходных реагентов.



АНРИ ЛУИ ЛЕ ШАТЕЛЬЕ
(1850—1936)

Французский физико-химик и металлург, член Парижской академии наук

В 1884 г. Ле Шателье впервые сформулировал общий закон смещения термодинамического равновесия в химических реакциях под влиянием внешних факторов — тем-

пературы, давления и др. «Если в системе, находящейся в равновесии, изменить один из факторов равновесия, например увеличить давление, — писал Ле Шателье, — то произойдет реакция, сопровождающаяся уменьшением объема, и наоборот. Если же такие реакции происходят без изменения объема, изменение внешнего давления не будет влиять на равновесие». Ле Шателье считал, что подавляющее большинство реакций обратимо. До конца идут лишь реакции, при которых происходит выделение из реакционной системы одного из продуктов в виде осадка, газа и т. д. Сейчас закон Ле Шателье формулируется в общем виде следующим образом: внешнее воздействие, которое выводит систему из

Через некоторое время часть молекул А и В прореагирует и концентрация их упадет; скорость прямой реакции уменьшится. В то же время возрастут концентрации продуктов реакции (С и D) и скорость взаимодействия между ними v_2 . Она определяется по аналогичной формуле:

$$v_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

В какой-то момент скорости прямой и обратной реакций сравняются, установится динамическое равновесие, постоянное для данной системы при данных условиях. Вывести систему из равновесия можно, только меняя условия, по принципу *Ле Шателье*. Какими бы ни были исходные концентрации, равновесные концентрации реагентов и продуктов реакции строго связаны между собой законом *действия масс*, и их можно рассчитать, определив значение константы равновесия K_p .

$$\text{При } v_1 = v_2 \quad K_p = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}$$

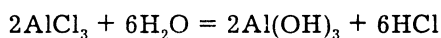
термодинамического равновесия, вызывает в этой системе процессы, направленные на ослабление результатов такого влияния.

Этот закон нашел широкое применение при проведении разнообразных лабораторных и особенно промышленных процессов, где от направленного получения полезного продукта зависит экономическая эффективность технологического процесса. Изменяя условия протекания процесса, можно добиться резкого увеличения выхода необходимого продукта.

Всю жизнь Ле Шателье посвятил исследованиям, важным для развития промышленности. Среди его работ — проведение синтеза аммиака, создание новых способов получения взрывчатых веществ, совершенствование выплавки металлов, производства цемента, стекла и других веществ.

Многие приборы и методы анализа, разработанные Ле Шателье, используются в различных областях науки и техники. Термоэлектрический пирометр и платиновородиевая термopара необходимы для измерения температур свыше 600°C. Металлографический микроскоп дает возможность судить о структуре металлов и сплавов.

Определив константу равновесия в лабораторных опытах, нетрудно рассчитать состав равновесной смеси. Но и это еще не всё. Воздействуя на равновесную смесь тем или иным способом, например создавая в ней избыток одного из исходных реагентов (на практике для этого чаще всего берут самый дешевый из них), можно смещать равновесие и получать больше самых нужных, или, как говорят химики, целевых, продуктов. Например, в реакции гидролиза хлорида алюминия:



взвесь $\text{Al}(\text{OH})_3$ можно удалить, предусмотрев в установке устройство для *фильтрации* жидкости. Удалив гидроксид алюминия из системы, мы тем самым ускорим гидролиз AlCl_3 . На практике иногда удается смещать равновесие реакций, связывая один из продуктов реакции в комплексное соединение. Так поступают, в частности, при умягчении воды с помощью комплексообразующих соединений.

Понятие о химическом равновесии объясняет и эмпирическое правило, гласящее, что реакция идет до конца, если один из ее продуктов выпадает в осадок или улетучивается в виде газа. Теперь мы знаем, что с осадком и газом часть вещества оказалась выведенной из реакции. Это повлияло на соотношение (концентрации) реагентов и сместило химическое равновесие. Все произошло в соответствии с положениями закона действия масс.

В отдельных случаях, когда проведение экспериментальных исследований затруднительно, константы равновесия химических реакций рассчитывают с помощью методов *химической термодинамики*. При этом иногда удается определить не только состав реакционной смеси и выход продуктов реакции, но и способы увеличения выхода целевого продукта: давление, нагрев (подвод энергии извне) или, наоборот, быстрое охлаждение...

Катализаторы не влияют на положение равновесия. В равной мере ускоряя и обратную реакцию, они помогают скорее достичь равновесия, но не сдвинуть его в какую-либо сторону.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Это область химии, которая изучает химические превращения, происходящие в веществе под действием ионизирующих излу-

чений. Способностью ионизировать вещества обладают рентгеновские и γ -лучи, α - и β -частицы, осколки ядер, образующиеся при реакциях деления, ускоренные заряженные частицы.

Возникновение радиационной химии непосредственно связано с открытием явления *радиоактивности*. В 1899 г. П. Кюри и М. Склодовская-Кюри в одной из своих статей описали превращение кислорода в озон под действием лучей радия. Протеканием радиационно-химической реакции $\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_3$ объясняется быстрое окисление облучаемых металлических поверхностей и ухудшение свойств смазочных материалов, находящихся вблизи источника ионизирующего излучения. В 1902 г. было обнаружено, что вода под действием лучей радия разлагается на водород и кислород, причем одновременно образуется пероксид водорода H_2O_2 . Механизм радиолиза воды объяснил в 1913 г. французский химик А. Дебьерн. Обычное стекло в местах соприкосновения с препаратом радия темнеет и покрывается сетью микротрещин.

Ионизирующее излучение способствует переходу менее устойчивых кристаллических аллотропических модификаций в более устойчивые (см. *Аллотропия*). Так, белый фосфор при облучении превращается в красный. Молекулы многих газов, например CO_2 , SO_2 , H_2S , HCl , NH_3 , распадаются на составляющие элементы. В то же время действие ионизирующего излучения на смесь простых веществ может приводить к образованию сложных молекул.

Как самостоятельная наука радиационная химия начала складываться в 40-х гг. XX в. в связи с бурным развитием атомной промышленности и атомной энергетики. Термин «радиационная химия» предложил в 1945 г. американский химик М. Бэртон.

Все процессы, протекающие в облучаемой среде, условно можно разделить на три стадии. На первой, физической, стадии быстрая заряженная частица сталкивается с молекулами среды и передает им свою избыточную энергию. В результате молекулы переходят в возбужденное состояние. На второй, физико-химической, стадии возбужденные молекулы испускают электроны, распадаются или взаимодействуют с окружающими молекулами, передавая им избыточную энергию. В результате этих процессов образуются *ионы*,

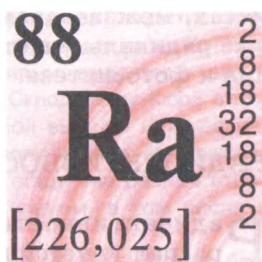
отдельные атомы и свободные радикалы, обладающие исключительно высокой реакционной способностью. На третьей, химической, стадии такие ионы, атомы, радикалы взаимодействуют друг с другом и с окружающими молекулами. Образуются конечные продукты радиационно-химической реакции. Все три стадии протекают за миллионные доли секунды.

Изучение радиационно-химических реакций имеет большое практическое значение. Способность ионизирующих излучений вызывать химические превращения при сравнительно низких температурах легла в основу технологического процесса окисления углеводородов кислородом воздуха. Многие соединения с двойными и тройными связями под действием ионизирующих излучений полимеризуются. Радиационная полимеризация используется для получения полибутилена, полиизоамилена, поливинилциклогексана и других ценных материалов. Перспективным оказался радиационный способ получения резины из каучука без использования серы.

С помощью ионизирующих излучений удалось усовершенствовать многие химико-технологические процессы. Широко используется метод облучения веществ тяжелыми многоядерными ионами.

РАДИЙ

Радий (лат. Radium) — радиоактивный химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 88; массовое число самого долгоживущего изотопа 226.



Изучая лучи, испускаемые ураном, французские ученые П. Кюри и М. Склодовская-Кюри обнаружили, что некоторые урановые минералы более активны, чем сам металл или его соединения. Возникло предположение: в минералах содержатся еще не известные радиоактивные элементы. Этому предположению суждено было дважды подтвердиться в 1898 г. 18 июля супруги Кюри

сообщили об открытии полония, а 26 декабря стал днем рождения радия — одного из самых замечательных элементов в истории человечества.

П. Кюри и М. Склодовская-Кюри считали радий аналогом бария в периодической системе. Это требовало доказательств. Надежные аргументы можно было получить, лишь работая с весовыми количествами радия. Более 45 месяцев ученые потратили на то, чтобы из нескольких тонн урановой руды выделить концентрат, содержащий всего 0,1 г RaCl_2 . Только тогда удалось точно определить атомную массу радия и изучить его спектр. В 1910 г. М. Склодовская-Кюри и ее сотрудник А. Дебьерн впервые получили металлический радий. Радий — серебристо-белый металл, плотность около $6,0 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 960^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}}$ около 1500°C .

По сравнению со стабильными элементами радия в земной коре очень мало — $1 \cdot 10^{-10} \%$ по массе. Из 1 т урановой смолки (богатой радием руды) можно извлечь лишь 400 мг Ra. Зато на фоне своих радиоактивных соседей по периодической системе радий выделяется большей распространенностью. Это объясняется сравнительно большим периодом полураспада наиболее долгоживущего изотопа — около 1620 лет. Как продукт распада урана радий может накапливаться в довольно значительных количествах.

Изучение этого элемента имело большое значение для науки. На примере радия была доказана естественная превращаемость одного химического элемента в другой. Испускаемая α -частицу, атом радия превращается в атом радона. Эта естественная ядерная реакция — ${}^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$ — позволила Э. Резерфорду и Ф. Содди разработать теорию радиоактивных распадов. Радий непрерывно выделяет тепловую энергию (1 г радия выделяет в течение часа более 400 Дж). Работа с радиевыми препаратами положила начало новой науке — радиохимии.

Радий первым из радиоактивных элементов стали применять в практических целях, главным образом в медицине — для лечения опухолей и других заболеваний. Соли радия включали в состав светящихся красок. Позднее нашли широкое использование радий-бериллиевые источники нейтронов.

П. Кюри и М. Склодовская-Кюри обнаружили новое вещество по его излучению. Поистине символично название элемента, про-

РАДИКАЛЫ СВОБОДНЫЕ

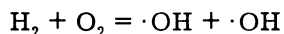
исходящее от латинского слова «радиус» — «луч». Открытие «лучистого» элемента завершило цепь великих физических открытий конца XIX в., стало предвестником будущей атомной эры.

РАДИКАЛЫ СВОБОДНЫЕ

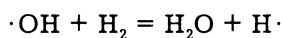
Обычно молекулу можно расчленить двояко: либо пара электронов, образовавшая связь, остается у одного осколка (тогда мы получаем два иона), либо электронная пара поделилась между осколками. Такие осколки, частицы, обладающие свободными валентностями, т. е. имеющие неспаренные электроны на внешних орбиталях, называются свободными радикалами. Большинство из них нестабильны (неустойчивы) и могут существовать лишь доли секунды. Эти радикалы «живут» так недолго потому, что они очень реакционноспособны. Они могут вновь объединяться — рекомбинироваться. Один может оторвать у другого, например, атом водорода — это называется диспропорционированием. Но чаще всего свободные радикалы присоединяются к другим молекулам.

Если молекула имела четное число электронов, то после присоединения к ней свободного радикала образуется новый радикал, который будет реагировать дальше и дальше. Такие реакции называются *цепными*. Они протекают с участием активных центров — атомов, ионов или свободных радикалов, обладающих неспаренными электронами и поэтому проявляющих большую реакционную активность. Свободные радикалы обозначают, ставя точки у тех атомов, где имеется неспаренный электрон. Роль активных центров могут играть атомы H·, · $\dot{\text{O}}$: группы атомов ·OH и др.

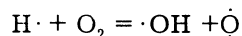
К разветвленным цепным реакциям относится образование воды из смеси водорода с кислородом при нагревании или пропускании электрического заряда. Молекулы этих газов взаимодействуют с образованием двух гидроксильных радикалов:



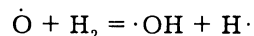
Радикалы ·OH реагируют с молекулой водорода:



Свободный атом водорода H· вступает в реакцию с молекулой O₂, давая уже две новые активные частицы:



Атом кислорода, реагируя с молекулой H₂, также порождает два новых активных центра:

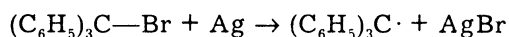


Так увеличивается число активных частиц и возрастает скорость цепной реакции.

Характерный пример цепных реакций — *полимеризация*. Свободные радикалы обычно участвуют также в реакциях пиролиза, горения, взрыва.

Изучение свободных радикалов сыграло важную роль в расширении теоретических представлений химической науки.

Кроме высокоактивных существуют и стабильные (устойчивые) свободные радикалы. Первый из них (трифенилметил) был получен американским химиком М. Гомбергом в 1900 г.:



В середине XX в. были найдены и другие стабильные радикалы — феноксильные, иминоксильные, гидразильные и пр. Формулы их сложны, а свойства удивительны. Свободные радикалы и их соли оказались активными катализаторами химических реакций, некоторые из них обладают полупроводниковыми свойствами, другие могут защищать полимеры от старения. И все они служат отличными объектами для изучения тонкостей строения вещества и химических реакций. Они обнаружены на Солнце, звездах, в кометах, межзвездном пространстве. Свободные радикалы участвуют в процессах дыхания и фотосинтеза.

РАДИОАКТИВНОСТЬ

Радиоактивность — самопроизвольный распад неустойчивых атомных ядер. Он сопровождается испусканием элементарных частиц, ядер гелия (α-частиц) или некоторых более тяжелых ядер и превращением изотопа одного элемента в изотоп другого.

Французский ученый Антуан Беккерель летом 1835 г. в Венеции наблюдал исключительную по красоте фосфоресценцию Адриатического моря. Спустя 61 год это явление послужило одной из путеводных нитей, позволивших его внуку Анри Беккерелю открыть явление радиоактивности. Лучи, обна-

руженные В. Рентгеном в 1895 г., также привлекли внимание Анри Беккереля тем, что они вызывали фосфоресценцию различных веществ. Возникло предположение, что фосфоресценция, в свою очередь, сопровождается испусканием рентгеновских лучей. Желая проверить это предположение, Анри Беккерель исследовал двойной сульфат уранила и калия—сильно фосфоресцирующее соединение. Оказалось, что оно и без предварительного освещения испускает лучи ранее неизвестной природы.

Это наблюдение Анри Беккерель сделал 1 марта 1896 г. В мае он выяснил: ответственным за испускание новых лучей является

элемент *уран*—в то время последний элемент *периодической системы химических элементов*.

М. Склодовская-Кюри назвала лучи радиоактивными, а само явление их испускания—радиоактивностью. Она же обнаружила это явление у *тория* и вместе с мужем П. Кюри выделила из урановых минералов два новых радиоактивных элемента—*полоний* и *радий*. Начиная с 1899 г. различные ученые стали обнаруживать новые радиоактивные вещества все в больших количествах, например актиний, эманации (см. *Радон*) и др. Как правило, эти вещества имели очень короткие периоды полураспада (время, за которое рас-

МАРИЯ СКЛОДОВСКАЯ-КЮРИ (1867—1934)



Она была среди пионеров исследования *радиоактивности*. За эту работу она (вместе с мужем Пьером Кюри и первооткрывателем радиоактивности А. Беккерелем) 10 декабря 1903 г. была удостоена Нобелевской премии по физике. Спустя 8 лет последовала вторая Нобелевская премия, на сей раз по химии—«за открытие элементов радия и полония,

за выяснение природы радия и выделение его в металлическом виде». Так М. Склодовская-Кюри стала первой женщиной, удостоенной высшей научной награды, и первым ученым, получившим ее дважды. Многие академии и научные общества разных стран мира избрали ее почетным членом, в том числе и Академия наук СССР.

Вся жизнь Марии Склодовской-Кюри—подвиг, беззаветный труд во имя науки. Работа по изучению радиоактивных веществ началась в темной, плохо оборудованной лаборатории, где супруги Кюри в течение почти 4 лет перерабатывали тонны урансодержащих отходов. Им удалось выделить ничтожные следы не известных ранее элементов—*радия* и *полония*. Только в 1902 г. они получили около дециграмма хлорида радия. Научный мир с нетерпением ожидал новые статьи о радиоактивности, подписанные М и П. Кюри, каждая из них несла крупицу новой истины.

19 апреля 1906 г. произошло трагическое событие: в результате несчастного случая погиб Пьер

Кюри. Но горе не сломило Марию. Упорная работа приносила новые плоды. В 1910 г. она вместе с А. Дебьерном (последнего считают автором открытия актиния) впервые выделила небольшие количества чистого металлического радия. Позднее это событие включили в число семи наиболее крупных научных достижений первой четверти XX в. М. Склодовская-Кюри стала первой женщиной-профессором во Франции. Курс лекций по радиоактивности, прочитанный ею, лег в основу фундаментального труда «Радиоактивность», который много раз переиздавался на разных языках, в том числе и на русском. М. Склодовская-Кюри стала инициатором создания в Париже Института радия. Он был построен накануне первой мировой войны, и М. Склодовская-Кюри вплоть до последних дней жизни возглавляла физико-химический отдел этого института, находившегося на улице, носящей имя П. и М. Кюри.

Человек большой и щедрой души—такой она была всю жизнь. Она первой организовала широкое применение излучений в медицинских целях, обучила во время войны более 150 человек работе на рентгеновских установках. Вторую Нобелевскую премию М. Склодовская-Кюри внесла в фонд помощи раненым. Она подарила Институту радия в Варшаве, открывшемуся в 1932 г., грамм очень дорогого радия, внимательно относилась к молодым ученым, которые съезжались в ее лабораторию со всего света... Польша по национальности, она никогда не забывала своей родины.

Мария Склодовская-Кюри погибла от лучевой болезни. И до сих пор ее лабораторные тетради, в которых она делала записи в процессе открытия и извлечения радия, обнаруживают высокий уровень радиации.

падает половина любого радиоактивного вещества), и потому ученые даже сомневались, являются ли эти вещества *химическими элементами* в обычном понимании. Тем более что число свободных мест в периодической системе между *висмутом* и *ураном* было весьма ограничено.

Огромный вклад в изучение радиоактивности внес знаменитый физик Э. Резерфорд. Вместе с радиохимиком Ф. Содди он доказал, что радиоактивность сопровождается самопроизвольной превращаемостью химических элементов. Например, радий, испуская α -частицу, превращается в радон. К 1913 г. обилие радиоактивных веществ (около 40) было сведено в три радиоактивных семейства, представляющих собой цепочки последовательных превращаемостей родоначальников рядов (урана-238, урана-235 и тория-232) в стабильный свинец (см. *Радиоактивные элементы*). Среди радиоактивных веществ оказалось несколько групп веществ, химически неразличимых, но разных по массе. Они были названы *изотопами*. Открытие радиоактивных элементов фактически стало открытием отдельных естественных радиоактивных изотопов: ведь все члены радиоактивных семейств являются изотопами урана, тория, протактиния, актиния, радия, радона, полония, свинца. В то же время все стабильные элементы были первоначально открыты как природные смеси изотопов.

Существует несколько видов радиоактивных превращаемостей. Это α -распад (испускание α -частицы), β -распад (испускание электрона) и спонтанное деление ядер. Испускание γ -лучей не является видом радиоактивного распада (при этом не происходит превращаемостей элементов), а представляет собой электромагнитное излучение малых длин волн. Эти виды наблюдаются в природе.

В 1934 г. супруги И. и Ф. Жолио-Кюри обнаружили явление искусственной радиоактивности. В результате *ядерных реакций* могут быть получены искусственные радиоактивные изотопы всех элементов периодической системы. Их известно теперь более 1800. Изучение искусственных радиоизотопов позволило обнаружить новые виды радиоактивных превращаемостей: испускание позитрона, или β^+ -распад, и K -захват (поглощение ядром электрона с ближайшей электронной K -оболочки) (см. *Атом*). Предсказана и доказана возможность протонной (испус-

кание *протона*) и двупротонной (испускание двух протонов одновременно) радиоактивности.

Дальнейшее изучение радиоактивности ознаменовалось новыми успехами. В 1982 г. американские ученые экспериментально доказали, что некоторые ядра способны сразу испускать два протона. Это так называемая двупротонная радиоактивность, которая была предсказана еще в 1960 г. российским физиком В. И. Гольданским. А в конце 1983 г. английские физики Г. Роуз и Г. Джонс обнаружили совершенно удивительный вид радиоактивности—испускание ядрами изотопа ^{223}Ra тяжелых частиц—ядер ^{14}C . Это открытие вызвало огромный интерес и породило обширный цикл исследований в разных странах, в том числе и в России. Оказалось, что помимо «углеродной» радиоактивности существует и «неоновая»: ядра некоторых изотопов протактиния и урана кроме обычной, присущей им α -активности способны испускать ядра неона. Новый вид радиоактивности именуют фрагментарным или кластерным. Ныне известно около двадцати изотопов, испускающих ядра углерода, неона или других элементов. Эксперименты в этой области стремительно развиваются. Теоретики пока не пришли к единой точке зрения в объяснении столь редкого, но чрезвычайно интересного вида радиоактивного распада. Вероятно, в арсенале природы хранится большее число способов радиоактивных распадов, чем мы себе представляем в настоящее время.

Явление радиоактивности характеризуется тремя факторами: 1) скоростью радиоактивного распада; 2) видом испускаемых частиц и 3) их энергией. Скорость распада выражается простой математической формулой:

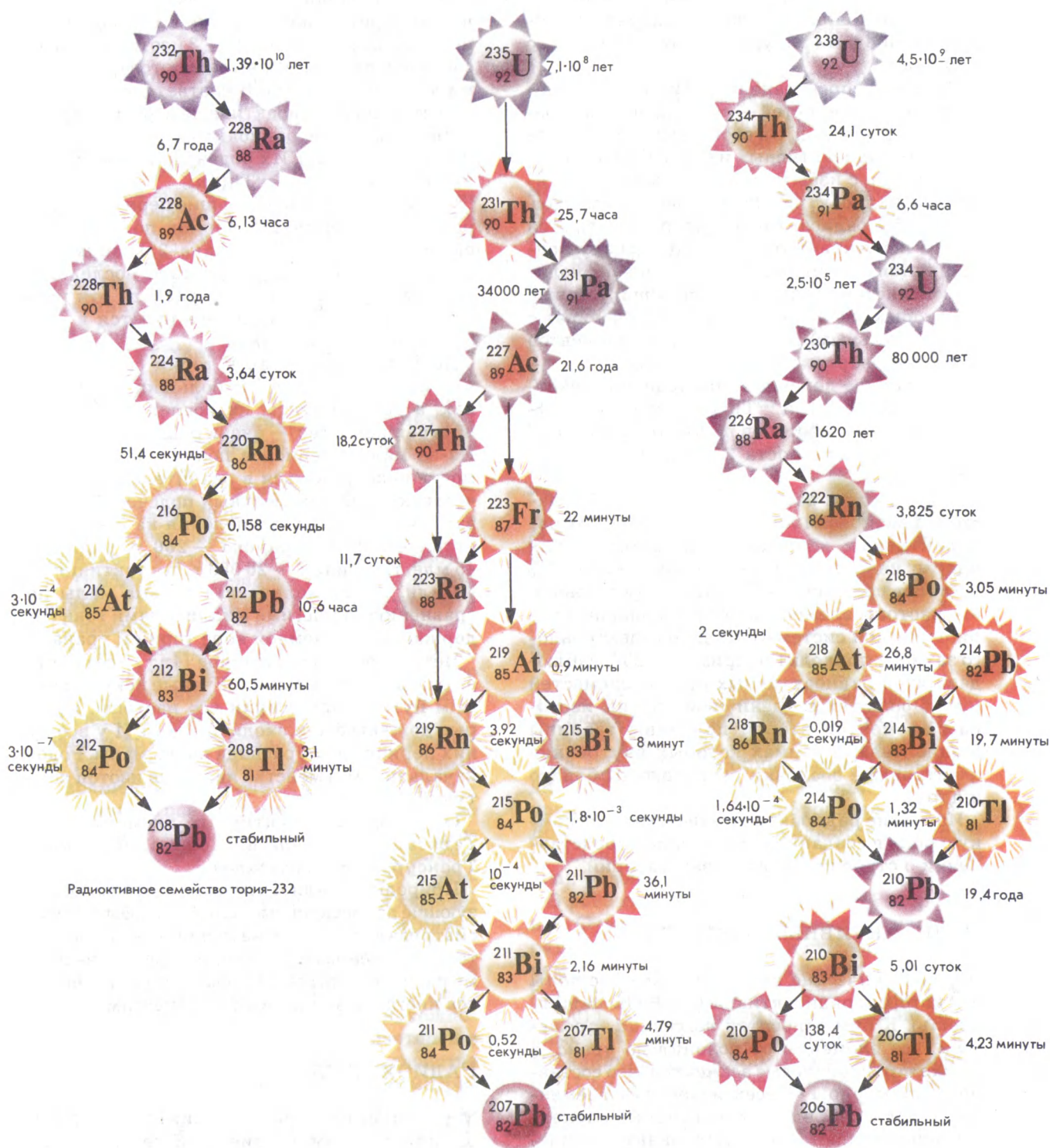
$$N_t = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

В ней N_t — число атомов радиоактивного элемента в момент времени t ; N_0 — число атомов в начальный момент времени ($t = 0$), e — основание натуральных логарифмов, а λ — это так называемая постоянная радиоактивного распада. Она связана с периодом полураспада T соотношением:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T}$$

Величины периодов полураспада известных радиоактивных изотопов заключаются в очень широком временном интервале — от

РАДИОАКТИВНОСТЬ



Радиоактивное семейство урана-235
Радиоактивное семейство урана-238

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

тысячных долей секунды до миллиардов лет. Однако большинство изотопов характеризуется периодами полураспада от 30 секунд до 10 дней.

Самый распространенный вид радиоактивных превращаемостей — испускание электронов, или β^- -распад. Он свойствен 45% всех известных радиоактивных изотопов и наблюдается у ядер с избытком *нейтронов*, т. е. у тяжелых радиоактивных изотопов элементов. Более 15% радиоактивных ядер распадаются путем испускания α -частиц; α -распаду подвергаются изотопы элементов конца периодической системы (начиная с *висмута*), а также некоторых элементов ее середины (начиная с *редкоземельных*). Для более легких элементов α -распад энергетически невозможен.

Спонтанное деление в природе встречается у изотопов ^{238}U и ^{232}Th ; оно становится существенным у изотопов *трансурановых элементов* по мере роста Z —заряда атомного ядра.

Позитронный распад и K -захват наблюдаются фактически лишь у искусственных радиоактивных изотопов и характерны для ядер с недостатком нейтронов. Около 10% изотопов подвержены β^+ -распаду (в основном это изотопы элементов первой половины периодической системы). На долю электронного захвата приходится примерно 25% наблюдавшихся радиоактивных превращаемостей (они в большей степени свойственны изотопам элементов второй половины таблицы Менделеева, в атомах которых внутренние электронные оболочки расположены близко к ядру).

Изучение радиоактивности сыграло огромную роль в создании современных представлений о строении и свойствах материи.

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Это *химические элементы*, все изотопы которых радиоактивны (см. *Радиоактивность*). К ним относятся *технеций*, *прометий*, все элементы от *полония* до *урана*, а также *трансурановые элементы*, что составляет примерно 1/4 всех известных элементов. В свою очередь радиоактивные элементы подразделяются на естественные — существующие в природе и искусственные — синтезированные с помощью *ядерных реакций*.

Естественных радиоактивных элементов

немного: *полоний*, *радон*, *радий*, *актиний*, *торий*, *протактиний* и *уран*. Каждый из них представлен в природе 2 — 3 изотопами, массовые числа которых выражаются формулами $4n$, $4n+2$ и $4n+3$. В соответствии с этим естественные радиоактивные изотопы сгруппированы в три радиоактивных семейства (см. рис. на с. 227). Их родоначальниками являются изотопы $^{232}\text{Th}(4n)$, $^{238}\text{U}(4n+2)$ и $^{235}\text{U}(4n+3)$, имеющие большие периоды полураспада. У тория-232 период полураспада около 14 млрд. лет, у урана-238 примерно в 3 раза меньше. В результате последовательных процессов α - и β^- -распада эти изотопы в конце концов превращаются в стабильные изотопы *свинца*.

Долгоживущие уран и торий содержатся в природе в достаточно больших количествах, а все продукты их последовательных превращаемостей — очень редкие элементы. Из-за малых периодов полураспада они не могут накапливаться в значительных количествах. Приблизительный подсчет показывает, что содержание полония на Земле составляет 9600 т, радона — 260 т, радия — 45 млн. т, актиния — 26 000 т, протактиния — 40 млн. т. Эти количества весьма малы по сравнению со многими миллиардами тонн содержащихся в земной коре тория и урана.

Четвертое радиоактивное $(4n+1)$ -семейство оказалось вымершим. Ученые искусственным путем приготовили все изотопы, которые должны были входить в него. И у всех у них периоды полураспада очень малы. Родоначальником семейства является изотоп нептуний-237 (^{237}Np).

О других радиоактивных элементах см. *Технеций*, *Прометий*, *Астат*, *Франций*, *Трансурановые элементы*.

Природные радиоактивные изотопы, образующие радиоактивные семейства, обычно рассматривались при их изучении как самостоятельные элементы. Их вместе с искусственными радиоактивными изотопами других элементов иногда называют радиоэлементами.

РАДИОХИМИЯ

Радиохимия — раздел химии, который изучает химические свойства радиоактивных веществ, законы их физико-химического поведения, разрабатывает методы их выделения, концентрирования и очистки. Ра-

диохимия возникла в самом конце XIX в. в ходе изучения явления *радиоактивности* и открытия новых *радиоактивных элементов*, прежде всего *полония* и *радия*. Термин «радиохимия» предложил в 1910 г. английский химик А. Камерон. Для радиохимии характерно постепенное расширение предмета изучения: от естественных радиоэлементов до искусственных радиоактивных *изотопов* фактически всех *химических элементов*.

Основная особенность радиохимических методов исследования заключается в том, что приходится, как правило, иметь дело с очень малыми количествами веществ. Контроль за протеканием различных химических превращений осуществляется путем измерения радиоактивных характеристик (вид радиоактивных распадов, интенсивность радиоактивных излучений, величина периода полураспада). Все это обуславливает специфику радиохимии на фоне других химических методов исследования.

В современной радиохимии можно выделить несколько основных направлений. Одно из них изучает радиоактивные элементы, не имеющие достаточно долгоживущих изотопов (*прометий, астат, полоний, радон, франций, радий, актиний, протактиний* и большинство *трансурановых элементов*). Поскольку некоторые из этих элементов ныне можно получить в весовых количествах, то стало возможным их изучение обычными химическими методами.

Задача другого направления — исследование продуктов различных радиоактивных превращений и *ядерных реакций*. Это направление играет огромную роль в синтезе новых искусственных радиоактивных изотопов, в частности в синтезе и изучении свойств трансурановых элементов. Кроме того, в рамках данного направления изучаются химические изменения, вызываемые радиоактивными распадами и ядерными реакциями.

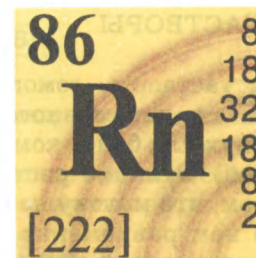
Более общими проблемами занимается третье направление радиохимии. Сюда относится изучение поведения и форм нахождения радиоактивных элементов и изотопов в различных средах (исследуются их свойства при очень малых концентрациях; рассматриваются процессы распределения радиоактивных веществ между соприкасающимися фазами, например жидкой и твердой). Данное направление имеет большое практическое значение, поскольку в его рамках были раз-

работаны способы выделения природных радиоактивных элементов в достаточно больших количествах и установлены важные теоретические закономерности.

Наконец, можно назвать еще и прикладную радиохимию. Ее основные задачи: выделение радиоактивных изотопов различных элементов в достаточно чистом виде; получение соединений и препаратов радиоактивных элементов и изотопов; применение меченых атомов с целью изучения химических реакций и строения химических соединений. Прикладная радиохимия сыграла решающую роль в технологии производства и переработки *ядерного горючего*.

РАДОН

Радон (лат. Radonum) — радиоактивный химический элемент VIII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 86; массовое число самого долгоживущего изотопа 222; относится к *инертным газам*.



Радон — единственный газообразный радиоактивный химический элемент. Представлен в природе тремя *изотопами*: ^{220}Rn , ^{222}Rn , ^{219}Rn , которые принадлежат разным радиоактивным семействам — ториевому ($4n$), урановому ($4n+2$) и актиноурановому ($4n+3$). До сих пор иногда употребляются их первоначальные самостоятельные названия: торон (Tn), радон (Rn) и актинон (An).

В 1899 г. английские ученые Э. Резерфорд и Р. Оуэнс обнаружили первый из изотопов радона — торон. Эта дата и считается временем открытия самого тяжелого инертного газа. Несколько позже были открыты Rn (1900) и An (1902). Три одинаковых по своей химической природе газообразных вещества объединяли под общим названием — эманации. Самой долгоживущей эманацией оказался радон (период полураспада 3,823 дня), поэтому он в конечном счете дал окончательное имя элементу с порядковым номером 86. Открытие и изучение эманаций сыграло огромную роль в познании явления *радиоак-*

тивности, в частности способствовало разработке теории радиоактивных распадов.

Радон—элемент очень редкий, его содержание составляет $7 \cdot 10^{-16}\%$ от общей массы земной коры. Этот газ чаще всего встречается там, где много радиоактивных руд.

Радон химически активнее других инертных газов—своих аналогов по подгруппе. Но развитию его химии препятствует чрезвычайная редкость этого элемента, а также сильная радиоактивность. В настоящее время приготовлены фториды и оксид радона.

На практике радон применяется довольно широко, прежде всего для изучения физико-химических свойств твердых тел. Радон «работает» также в источниках нейтронов, его применяют в медицине (радоновые ванны).

РАСТВОРЫ

Растворы—гомогенные (однородные) смеси переменного состава, состоящие из двух или более компонентов (составных частей). Отличие раствора от других смесей в том, что молекулы веществ распределяются в нем равномерно и в любом микрообъеме смеси состав ее одинаков. На языке *химической термодинамики* такая смесь называется однофазной. Как и индивидуальные (чистые) вещества, растворы могут быть в жидкой, твердой или газовой фазе (см. *Фазы*). Например, воздух представляет собой раствор различных газов — азота, кислорода, водорода, углекислого газа, паров воды и др. В то же время частицы пыли, капельки жидкости (туман) не являются компонентами газового раствора, так как внутри пылинки мы нашли бы только твердое вещество, а внутри капельки тумана — только жидкость, воду. Таким образом, и пыль и туман — это твердая и жидкая фазы, рассеянные (диспергированные) в растворе газов. Отличие раствора от чистого вещества состоит в том, что индивидуальное вещество имеет определенные физические константы, например температуры плавления и кипения, конкретный химический состав, в то время как физические константы и состав растворов зависят от соотношения их компонентов. Так, плотность раствора соли в воде растет, а температура замораживания падает с увеличением содержания соли.

Чистые вещества при изменении их фазового состояния не изменяют своего химиче-

ского состава, а при возвращении в исходное фазовое состояние приобретают исходные характеристики. Компоненты же растворов могут разделиться при изменении фазового состояния системы. Так, испарение воды из солевого раствора (операция, издавна применяемая при добыче соли) приводит, с одной стороны, к увеличению содержания (концентрации) соли в оставшемся растворе, а с другой, сконденсировавшаяся вода представляет собой чистое вещество. Дальнейшее испарение воды приведет к выпадению твердой фазы — кристаллов соли.

Процесс образования раствора — растворение — заключается в разрушении взаимодействия между молекулами индивидуальных веществ и образовании новых межмолекулярных связей компонентов раствора. Растворение возможно только тогда, когда энергия взаимодействия между компонентами раствора больше суммы энергий взаимодействий в исходных веществах. При растворении ионного кристалла поваренной соли в воде полярные молекулы растворителя покрывают ионы как бы шубой диполей (электрических зарядов, равных по величине и противоположных по знаку). Эта так называемая сольватная оболочка полностью разделяет ионы. Общее название такого взаимодействия с растворителем — *сольватация*. Сольватация приводит к образованию разнообразных связей между молекулами в растворе: ион-дипольной, которая описана выше, диполь-дипольной (диполи хлороформа CHCl_3 взаимодействуют с диполями этанола $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) или образованию водородных связей (см. *Химическая связь*). Последнее взаимодействие является одним из самых сильных и играет большую роль при растворении органических и неорганических веществ.

Растворению органических веществ друг в друге способствует схожесть их структур. Старинное химическое правило — подобное растворяется в подобном — объясняется тем, что в этом случае взаимодействия между различными молекулами похожи по типу и близки по энергии к взаимодействиям в исходных веществах. Так, образование водородных связей между молекулами воды и спирта легко компенсирует разрушение водородных связей в исходных веществах при смешении этих жидкостей. Неполярные же молекулы *углеводородов* не могут внедрить-

ся между молекулами воды, соединенными водородными связями, что и исключает их растворение. Часто растворение не полностью разрушает межмолекулярные связи внутри индивидуальных веществ, и они остаются частично связанными (ассоциированными). Например, органические кислоты по большей части присутствуют в органических неполярных растворителях в виде димеров, связанных водородными связями. Такие ассоциаты разрушаются при дальнейшем разбавлении. При концентрировании раствора ассоциация становится все сильнее, а молекул растворителя не хватает для разделения молекул или ионов растворенного вещества. При этом внутри раствора образуется система межмолекулярных связей исходного индивидуального вещества, которое выделяется в отдельную фазу. Оставшийся раствор, находящийся в равновесии с выделившимся компонентом, называют **насыщенным**. Повысив температуру, можно разрушить ассоциацию и перенести выпавший компонент в раствор. Однако это не всегда удается сделать.

Неорганические вещества с повышением температуры могут и снижать свою способность к растворению (растворимость). Растворимость твердых веществ в жидкости определяется теплотой растворения, которая может быть положительной (теплота при растворении выделяется, и с повышением температуры вещество растворяется хуже) или отрицательной (теплота при растворении поглощается, и растворимость с повышением температуры растет). Поскольку в газах межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, их способность к взаимному растворению неограниченна. Растворимость же их в жидкостях с повышением температуры падает, так как ослабляются межмолекулярные взаимодействия молекул газа с растворителем.

В природе существуют также твердые растворы. Это в основном *сплавы металлов*. Физическая причина такого растворения — внедрение атомов одного металла в кристаллическую решетку другого и построение общей кристаллической решетки.

Способы выражения состава растворов

Состав растворов количественно принято выражать через безразмерные относительные величины—доли (массовую, объемную,

молярную) и размерные величины—концентрации. Концентрация показывает отношение массы или количества растворенного вещества к объему раствора.

Молярная концентрация—отношение количества растворенного вещества B к объему раствора:

$$c(B) = \frac{m(B)}{V}.$$

Единица молярной концентрации — моль/м³ или моль/л (последняя встречается намного чаще). Для обозначения единицы молярной концентрации обычно используют символ M , например: $1M$ — одномолярный раствор ($c = 1$ моль/л); $0,01M$ — сантимольный раствор ($c = 0,01$ моль/л).

Массовая концентрация—отношение массы растворенного вещества B к объему раствора:

$$\rho(B) = \frac{m(B)}{V}.$$

Единицами массовой концентрации являются кг/м³, г/л, г/мл.

Массовая доля — отношение массы растворенного вещества B к массе раствора:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(B) + m(P)},$$

где $m(P)$ — масса растворителя. Массовая доля выражается в долях единицы (она — безразмерная величина). Можно выражать массовую долю в процентах. Например, массовая доля равна 0,03, или 3%.

Объемная доля — отношение объема компонента раствора B к объему раствора:

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{V}.$$

Молярная доля—отношение количества вещества компонента раствора B к сумме количеств веществ всех компонентов раствора:

$$\chi(B) = \frac{n(B)}{n},$$

где $n = n(A) + n(B) + \dots$; $A, B, \dots$ — компоненты раствора.

Объемная доля и молярная доля выражаются в долях единицы или в процентах.

РЕАКТИВЫ ХИМИЧЕСКИЕ

В химии этот термин употребляется в нескольких значениях. Чаще всего реактивом называют индивидуальное вещество известной степени чистоты, применяемое в лабораторной практике. В нашей стране принята следующая классификация чистоты реактивов: технические (технич.), очищенные (очищ.), чистые (ч.), чистые для анализа (ч. д. а.), химически чистые (х. ч.), особой чистоты (о. ч.) и высшей очистки (в. оч.). Для реактивов каждого класса определяется максимально допустимое содержание примесей.

Несколько другой смысл имеет термин «реактив» в *аналитической химии*. Обычно его применяют с предлогами «на» и «для»: реактив Чугаева на присутствие в растворе ионов никеля; реактив Фишера для определения содержания воды в различных химических соединениях и веществах и т. д. Первый реактив — раствор диметилглиоксима в водном растворе аммиака, а второй — раствор иода и оксида серы (IV) в смеси пиридина (органическое вещество, получаемое, в частности, из каменноугольной смолы) и метанола. Они, как правило, используются для того, чтобы определить, в каком количестве присутствует в смеси тот или иной ион или вещество.

Кроме таких, «именных» реактивов в аналитической химии применяется много селективных (избирательного действия) и групповых реактивов, каждый — для *качественного* или *количественного анализа* смесей различных веществ. Хорошо известны групповые реактивы: на ионы *галогенов* — раствор нитрата серебра, на сульфат-ионы — раствор хлорида бария. К реактивам такого рода следует отнести и *индикаторы*, которые служат для определения в растворах ионов гидроксония H_3O^+ .

В *органической химии* химическими реактивами называют такие вещества, которые позволяют обнаруживать присутствие в молекулах органических веществ тех или иных функциональных групп. Например, фенилизоцианат — реактив на гидроксильную (ОН) и аминогруппу (NH_2), динитрофенилгидразин — реактив на карбонильную группу (СО) и т. д.

Многие химические реактивы ядовиты, огнеопасны, взрывоопасны. В связи с этим

при работе с ними необходимо соблюдать меры предосторожности (см. *Техника безопасности в лаборатории*).

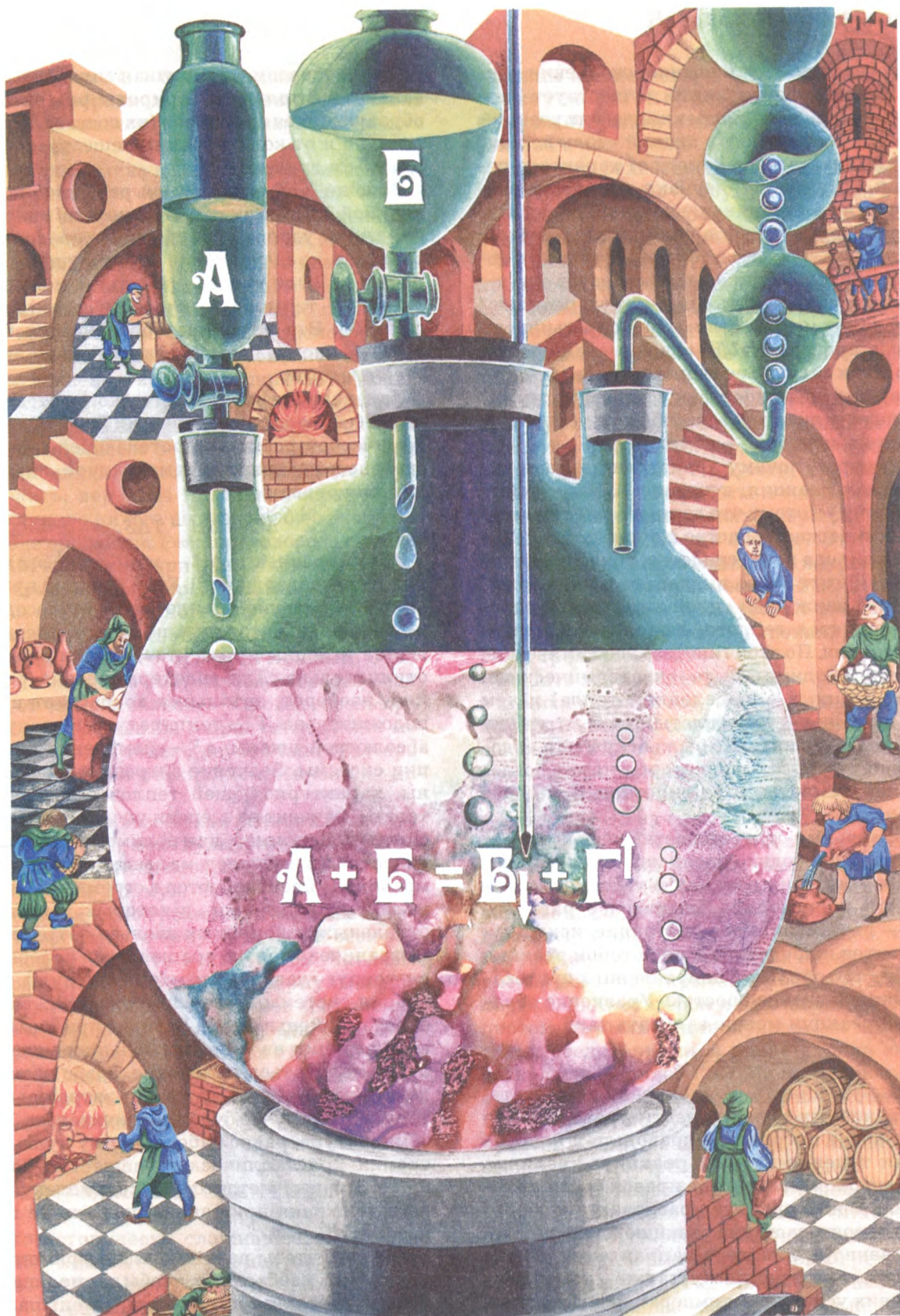
РЕАКЦИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

В переводе с латыни «реакция» означает «противодействие», «отпор», «ответное действие». Следовательно, термин «химическая реакция» можно понимать как ответное действие вещества на воздействие извне других веществ и физических факторов — тепла, давления, излучения... Но под такое определение попадают и физические процессы: плавление, кипение, замерзание и др. Поэтому следует уточнить, что химическая реакция — это такое изменение вещества, при котором разрываются существующие и образуются новые связи между атомами.

Химические реакции непрерывно происходят как вокруг нас в природе, так и в клетках нашего организма. Некоторыми химическими реакциями человек овладел тысячи лет назад, когда научился выплавлять металлы из руд, обжигать глину, дубить кожу. Но объяснить суть происходящих при этом химических превращений древние мастера не могли. Прошли многие века, в результате наблюдений были накоплены тысячи фактов, ученые систематизировали эти факты, сформулировали идеи и теории. Так с развитием познания человечество от эмпирического знания перешло к научному исследованию.

Важное значение для понимания сущности химических превращений имеют *атомно-молекулярное учение*, идеи о химической связи между атомами, об энергии, которую нужно затратить для разрыва связей или получить при образовании новых связей. В химической науке накоплены знания о многих тысячах химических реакций. Целая армия исследователей в лабораториях всех стран продолжает их расширять и углублять. В школьном курсе химии рассказывается о некоторых типах химических реакций: реакциях разложе-

Перед вами условная, вымышленная химическая реакция. Исходные жидкие вещества А и Б смешиваются в реакционном объеме, и в результате их взаимодействия образуется твердое вещество В, выпадающее в осадок, и газообразное вещество Г, которое улетучивается



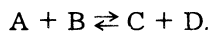
ния, соединения, замещения, окисления и др. В каждой области химии существует своя классификация по типам химических реакций.

Сумма накопленных знаний столь велика, что химикам в зависимости от характера реакций, которые они изучают, пришлось разделиться на органиков, неоргаников, аналитиков, специалистов в области химического синтеза, катализа, высокомолекулярных соединений, биохимиков, фармацевтов и т. д.

Что значит изучать химическую реакцию? Это значит искать ответы на вопросы: почему она происходит? Каков ее механизм? От чего и как зависят ее скорость и степень превращения исходных веществ в продукты? Какие катализаторы способны ее ускорить и какие ингибиторы — замедлить?

На вопрос, почему происходит данная химическая реакция, в начале XIX в. ученые отвечали: «Потому что данные вещества имеют химическое сродство друг к другу». Какова природа этого сродства, точно не знали. В 60—70-х гг. было высказано предположение, что движущей силой химической реакции является теплота, выделяемая при ее протекании. По этой гипотезе все химические реакции должны быть экзотермическими (проходящими с выделением тепла) и чем больше выделяется теплоты, тем быстрее они должны протекать. Но были открыты и эндотермические реакции, которые идут с поглощением теплоты, и от гипотезы пришлось отказаться.

Правильный ответ на поставленный вопрос был получен только после изучения обратимых химических реакций в условиях химического равновесия. Химическое равновесие — это устойчивое состояние исходных реагентов и продуктов, при котором реакция в прямом и обратном направлениях протекает с одинаковой скоростью. Уравнение обратимой реакции можно записать так:



Если увеличить концентрацию веществ, обозначенных в левой части уравнения, то равновесие сместится вправо или в направлении течения прямой реакции. Увеличив концентрацию веществ в правой части уравнения, можно сдвинуть равновесие в обратную сторону, заставив реакцию идти преимущественно в обратном направлении. Сдвиг равновесия вызывает также изменение внешних условий — температуры, давления.

Таким образом, «движущая сила» реакции зависит не только от природы реагентов и образующихся продуктов (их состава, строения), но и от концентраций веществ, температуры и давления.

В конце XIX в. благодаря развитию новой научной дисциплины — *химической термодинамики* удалось сформулировать количественное представление о движущей силе реакции. Было введено понятие о новой величине — термодинамическом потенциале системы. Эта величина обозначается буквой G и иногда называется свободной энергией системы.

Изменение термодинамического потенциала ΔG (так называемой энергии Гиббса) в ходе химической реакции, протекающей при постоянных давлении и температуре, определяется уравнением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

В этом уравнении ΔH — изменение энтальпии (теплосодержания). Если реакция протекает с выделением теплоты, то теплосодержание ее продуктов меньше, чем теплосодержание исходных реагентов, и величина ΔH отрицательна. Для эндотермических реакций, наоборот, энтальпия возрастает и ΔH положительна. T — температура в градусах абсолютной шкалы. ΔS — изменение энтропии системы. Значение энтропии — величины, характеризующей тепловое состояние тела, — зависит от степени упорядоченности системы. Например, при полимеризации хаотически движущиеся маленькие молекулы мономеров превращаются в огромные макромолекулы полимеров, в которых движение отдельных мономерных звеньев затруднено и ограничено только вращением и колебанием вокруг главной оси макромолекулы. Энтропия системы при полимеризации, таким образом, уменьшается. Если же при химической реакции из сложных больших молекул будут получаться маленькие, слабо взаимодействующие друг с другом, то энтропия системы в этом случае будет увеличиваться. При температуре, равной абсолютному нулю, энтропия кристаллического вещества равна нулю. Это означает, что никакого молекулярного движения при таких условиях не происходит.

Для того чтобы реакция шла в прямом направлении, необходимо, чтобы термодинамический потенциал системы уменьшался:

$\Delta G < 0$. Если $\Delta G > 0$, то реакция может идти только в обратном направлении. Значение $\Delta G = 0$ соответствует условию химического равновесия.

Термодинамика дала в руки химиков мощное оружие для оценки возможных и невозможных направлений химических реакций. Если расчет показывает, что для планируемой реакции $\Delta G > 0$, то химик изменяет ее условия таким образом, чтобы обеспечить уменьшение термодинамического потенциала в ходе реакции. Способы воздействия могут быть самые разные: изменение температуры, давления, концентрации реагирующих веществ. Учитывают также влияние растворителей, соединений, способных образовывать комплексы с реагентами и продуктами.

Термодинамические расчеты помогают установить, вероятна ли данная химическая реакция, но ничего не говорят о ее скорости, выходе продуктов. Реакция водорода с кислородом, например, при комнатной температуре термодинамически возможна, но в замкнутом сосуде в темноте смесь названных газов можно держать годы: выход продукта их реакции — воды — будет ничтожным. Ответы на вопросы о том, какова скорость реакции, от чего она зависит и какова степень превращения реагентов в продукты, химик может получить, только изучив кинетику протекания данной реакции (см. *Кинетика химическая*).

Для записи химических реакций используют уравнения, молекулы реагирующих веществ и продуктов изображаются с помощью химических формул. Чтобы записать уравнение химической реакции, нужно знать точные химические формулы молекул всех реагирующих веществ и продуктов. Числовые коэффициенты для каждой формулы подбираются так, чтобы число атомов всех элементов в левой части уравнения было равно числу атомов этих же элементов в правой части.

По уравнениям химических реакций можно рассчитать массы реагирующих веществ и продукты реакции.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Это исторически сложившееся название 15 химических элементов: лантана $Z = 57$ и 14 лантоноидов (от Ce, $Z = 58$ до Lu, $Z = 71$), расположенных в шестом периоде

таблицы Менделеева. К РЗЭ иногда относят также скандий ($Z = 21$) и иттрий ($Z = 39$), история открытия и изучения которых тесно связана с историей РЗЭ.

В природе редкоземельные элементы обычно сопутствуют друг другу. Их нельзя относить к классическим редким элементам. Ныне известно 250 редкоземельных минералов.

В XIX — начале XX в. провозглашались открытия более 100 новых РЗЭ, но подавляющее большинство этих открытий оказались ошибочными. И никто не мог с достоверностью сказать, сколько же РЗЭ существует на самом деле.

Это была первая проблема. Вторая состояла в удивительном химическом сходстве РЗЭ. Известны случаи, когда, для того чтобы выделить один РЗЭ от другого, требовались годы напряженной работы и многие тысячи однообразных химических операций разделения. Почему РЗЭ так сходны? Этого тоже никто долго не мог объяснить. И наконец, третья проблема: как разместить РЗЭ в периодической системе химических элементов, тем более что все они в соединениях, как правило, трехвалентны?

Решить эти проблемы удалось физикам, но и химики сделали все, что было в их возможностях. Во всяком случае они правильно расположили РЗЭ в ряд (по увеличению их атомных масс) и ориентировочно оценили количество этих элементов.

История РЗЭ началась в 1794 г., когда финский химик Ю. Гадолин выделил иттриевую «землю» — оксид иттрия. Важно заметить, что ни один из РЗЭ не был сразу получен в виде металла, а все они первоначально выделялись в виде «земель» — оксидов. «Иттриевая земля» Гадолина, так же как и «цериновая земля», открытая в 1803 г. Й. Берцелиусом, В. Хизингером и независимо М. Клапротом, не были индивидуальными химическими соединениями, а представляли смесь нескольких оксидов РЗЭ. Из последовательного разделения таких смесей на составляющие состоит, по существу, вся история открытия РЗЭ. А разделить очень близкие по свойствам РЗЭ чрезвычайно трудно.

Во многих названиях РЗЭ отразилась история их открытия. Так, название «иттербий» дано в честь Иттербю — маленькой шведской деревушки, где был найден первый редкоземельный минерал. Гадолиний был назван в честь Ю. Гадолина. «Диспрозий» в переводе

РЕНИЙ

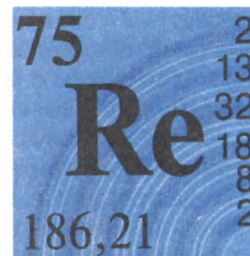
с греческого означает «труднодоступный». Название «самарий» происходит от минерала самарскита, из которого был выделен этот элемент; «лантан» в переводе с греческого означает «скрытый». Дидим («близнец») долгое время признавался самостоятельным элементом, но, как оказалось, он является смесью неодима («новый близнец») и празеодима («зеленый близнец» — по цвету его солей). Несколько названий носят географический характер: скандий (в честь Скандинавии), гольмий (от Гольмиа — старого названия Стокгольма) и лютеций (от старого романского названия Парижа), тулий назван в честь легендарной страны Туле, будто бы расположенной на краю земли. Одно название — астрономическое: церий (в честь астероида Церера). Лишь один РЗЭ пропущен в перечне: это искусственно синтезированный *прометий* (от имени мифологического героя Прометея). Существование «пробела» между неодимом и самарием в ряду РЗЭ, которое и занял прометий, было установлено на основании закона Мозли. Н. Бор, исходя из своей теории построения электронных оболочек атомов, доказал, что последним РЗЭ является лютеций ($Z = 71$). Так разрешилась первая проблема РЗЭ — окончательно выяснилось их точное количество. Бор разобрался и со второй: в атомах *лантаноидов* заполняется 14 $4f$ -электронами глубинная N -оболочка, ранее остававшаяся недостроенной. Будучи третьей снаружи, она почти не влияет на химические свойства, а потому лантаноиды очень похожи на лантан и имеют много общего со скандием и иттрием. Ведь эти два элемента — непосредственные химические аналоги лантана в периодической системе, а по величинам своих атомных радиусов они оказываются внутри ряда лантаноидов. И только третья проблема время от времени вызывает споры: размещение лантаноидов в периодической системе. Общепринятый вариант — в одной клетке с лантаном, пожалуй, наиболее удачный.

РЗЭ составляют 1/6 часть всех известных элементов и более 1/4 существующих на Земле *металлов*. Но долгое время практическое применение этих элементов было весьма ограниченным. Положение в корне изменилось в 60 — 70-х гг. нашего века. Ныне диапазон использования РЗЭ чрезвычайно широк. Чистые редкоземельные металлы (а многие из них удалось получить только после второй

мировой войны) обладают весьма интересными специфическими свойствами и при этом заметно отличаются друг от друга. Это очевидный парадокс в истории РЗЭ, которые считались уныло однообразными из-за своего химического подобия в трехвалентном состоянии. В действительности однообразие обернулось не менее удивительным многообразием.

РЕНИЙ

Рений (лат. Rhenium) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 75, атомная масса 186,21.

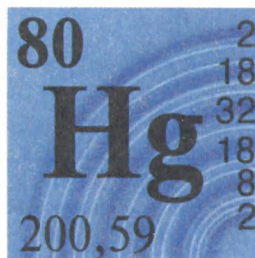


Открытие этого элемента датируется 1925 г. и связано с именами немецких ученых В. и И. Ноддаков и О. Берга. На основе периодической системы они детально предсказали основные свойства элемента № 75 и минералы, в которых его следовало искать. Казалось, рентгеноспектральный анализ помог ученым доказать присутствие нового элемента в платиновых рудах. Его называли рением в честь реки Рейн. Однако рений не только один из самых редких элементов (содержание в земной коре $7 \cdot 10^{-8}\%$ по массе), но к тому же и крайне рассеянный. Только в начале 1928 г. ученые получили первые миллиграммы нового элемента из молибденита — самого богатого рением минерала. Чистый рений — серебристый металл, плотность 21,30 г/см³.

Рений плавится при 3190° С и уступает по тугоплавкости только вольфраму, а кипит при 5900° С. Он стоек к коррозии, жаропрочен. Изделия из рения и его сплавов сохраняют свои свойства и форму в самых трудных условиях эксплуатации. Их применяют в атомной, авиационной и космической технике. Элемент № 75 стал незаменимым в приборостроении, электронной и электротехнической промышленности. Его используют и как катализатор в нефтехимическом синтезе.

РТУТЬ

Ртуть (лат. Hydrargyrum) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 80, атомная масса 200,59.



Ртуть — элемент редкий и рассеянный, его содержание примерно $4,5 \cdot 10^{-6}\%$ от массы земной коры. Тем не менее известна она с глубокой древности. Скорее всего, человек познакомился с ртутью, выделив ее при нагревании главного минерала ртути — ярко-красной киновари HgS . Иногда встречается в природе и самородная ртуть, образовавшаяся, по-видимому, из той же киновари.

Ртуть — тяжелый (плотность $13,52 \text{ г/см}^3$) металл серебристо-белого цвета, единственный металл, жидкий при обычных условиях. Затвердевает ртуть при $-38,9^\circ \text{C}$, закипает — при $+357,25^\circ \text{C}$. При нагревании ртуть довольно сильно (всего в 1,5 раза меньше воды) расширяется, плохо проводит электрический ток и тепло — в 50 раз хуже серебра. Многие металлы хорошо растворяются в ртути с образованием амальгамы.

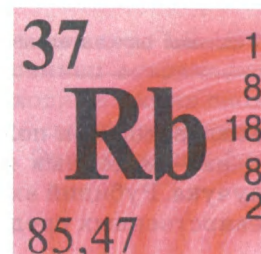
Как и благородные металлы, ртуть на воздухе не изменяется — не окисляется кислородом, не реагирует с другими компонентами атмосферы. Реакция с кислородом заметно идет лишь при температурах, близких к температуре кипения ртути, причем многие примеси, например аналог ртути по подгруппе — цинк, заметно ускоряют окисление. С галогенами ртуть реагирует легче, чем с кислородом; взаимодействует с азотной кислотой, а при нагревании и с серной. В соединениях ртуть всегда двухвалентна. Известны, правда, соединения одновалентной ртути — оксид (I) Hg_2O и каломель Hg_2Cl_2 . Но в этих соединениях ртуть всегда лишь формально одновалентна. Состав каломели точнее отражает формула Hg_2Cl_2 , или $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Cl}$. Каломель, как и другой хлорид ртути — сулема HgCl_2 , используется в качестве антисептика.

Соединения ртути весьма ядовиты. Работа с ними требует не меньшей осторожности, чем с самой ртутью.

В промышленности и в технике ртуть используют очень широко и разнообразно. Каждый из нас держал в руках ртутный термометр. Ртуть работает и в других приборах — барометрах, ареометрах, расходомерах. Важны ртутные катоды в производстве хлора и едкого натра, щелочных и щелочно-земельных металлов, известны ртутные выпрямители переменного тока, ртутные лампы.

РУБИДИЙ

Рубидий (лат. Rubidium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 37, атомная масса 85,47; относится к щелочным металлам.



Открыт рубидий по характерным линиям в длинноволновой области спектра в 1861 г. немецкими учеными Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом. Цвет этих линий определил и название элемента. По-латыни «рубидис» — «темно-красный». В 1863 г. Бунзен получил рубидий в чистом виде.

Рубидия в земной коре содержится $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ по массе. Рубидий не принадлежит к числу редких элементов, но он очень рассеян и не имеет собственных минералов. Как примесь он входит в минералы калия, цезия и лития.

Рубидий — серебристо-белый, очень мягкий, легкий (плотность $1,52 \text{ г/см}^3$) и легкоплавкий металл, $t_{\text{пл}}$ — всего $39,5^\circ \text{C}$, $t_{\text{кип}} = 685^\circ \text{C}$. Наиболее характерные свойства рубидия — высокая химическая активность и низкая для металла электропроводность. Он более химически активен, чем натрий и калий. С водой он реагирует со взрывом, бурно взаимодействует с кислородом и большинством кислот, непосредственно соединяется со многими неметаллами.

Рубидий — один из немногих химических элементов, ресурсы и возможности добычи которого больше, чем нынешние потребности в нем. Применяют его (только в виде соединений) весьма ограниченно: как катализатор некоторых нефтехимических процессов и как

Ряд НАПРЯЖЕНИЙ

← Усиление восстановительной способности											
$-n\bar{e}$	Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	$+n\bar{e}$
	-3,01	-3,01	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	-0,76	-0,74	
	Li ⁺	Cs ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Cr ³⁺	
Усиление окислительной способности →											
← Усиление восстановительной способности											
$-n\bar{e}$	Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Au	$+n\bar{e}$	
	-0,44	-0,25	-0,14	-0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50		
	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺		
Усиление окислительной способности →											

катализатор при получении стирола и бутадиена — исходных веществ синтетического каучука. Рубидий входит в состав некоторых лекарственных средств.

Ряд НАПРЯЖЕНИЙ

Ряд напряжений *металлов*, или электрохимический ряд напряжений металлов, более точно называется рядом стандартных электродных потенциалов металлов. В нем металлы и их *ионы* расположены в порядке возрастания стандартных электродных потенциалов, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого принят за нуль. Поэтому в данный ряд включается и *водород* как своего рода точка отсчета.

Такой ряд наиболее распространенных металлов представлен на схеме (см.).

Ряд стандартных электродных потенциалов характеризует химические свойства металлов.

Он используется при рассмотрении их общих свойств и последовательности разделения ионов при электролизе (см. *Электрохимия*). Величины стандартных электродных

Ряд напряжений металлов

потенциалов дают количественную характеристику восстановительной способности металлов и окислительной способности их ионов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность его ионов. Так, металлический *литий* — самый сильный восстановитель, а *золото* — самый слабый. И наоборот, ион золота Au³⁺ самый сильный окислитель, а ион лития Li⁺ самый слабый (в таблице возрастание этих свойств указано стрелками).

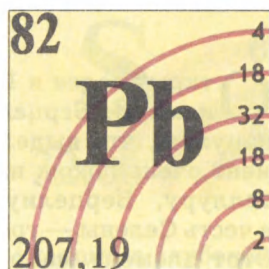
Каждый металл ряда обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из *растворов их солей*. Наконец, все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы, вытесняют водород из разбавленных *кислот* (типа HCl или H₂SO₄) и при этом растворяются в них.

Приведенный ряд составлен применительно к водным растворам (при температуре 298° К, давлении 98066,5 Па). Однако если изменить условия или взять другой растворитель, то последовательность расположения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов может быть иной.

С

СВИНЕЦ

Свинец (лат. Plumbum) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 82, атомная масса 207,19.



Вместе с золотом, серебром, медью, оловом, железом и ртутью свинец входит в число 7 металлов, известных людям с незапамятных времен. Это синевато-серый мягкий и тяжелый металл, один из важнейших цветных металлов.

Содержание свинца в земной коре $1,6 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. Самородный свинец встречается крайне редко. Элемент входит в состав около 80 минералов. Чаще всего свинец встречается в виде сульфида PbS. Этот хрупкий бле-



Свойства свинца — легкоплавкость и способность точно заполнять литейную форму — определили и его применение. С середины XIV в. из свинца стали отливать пули для огнестрельного оружия. В XV в. И. Гутенберг в Германии приготовил типографский сплав сурьмы, свинца и олова, или гарт, и положил начало книгопечатанию. Этот сплав применяется в полиграфии и до сих пор.

СЕЛЕН

стящий минерал серого цвета называют галенитом или свинцовым блеском.

Плавится свинец при температуре $327,4^{\circ}\text{C}$, а кипит — при 1745°C . Плотность его $11,34\text{ г/см}^3$. Свинец — пластичный, мягкий металл: он режется ножом, царапается ногтем.

Изделия из свинца обычно тусклы, так как на воздухе он быстро покрывается тонким слоем оксида PbO . Разбавленные соляная и серная кислоты на свинец почти не действуют, но он растворяется в концентрированных серной и азотной кислотах. В соединениях этот элемент обычно проявляет степени окисления $+2$ и $+4$. Более устойчивы и характерны соединения со степенью окисления $+2$.

Легкоплавкий, удобный в переработке, свинец широко применяется в наши дни. Свинцовые аккумуляторы, свинцовая оболочка кабеля, кислотостойкая, изнутри покрытая свинцом аппаратура химических производств... Свинец хорошо поглощает рентгеновское и радиоактивное излучения, и его используют для защиты от излучения.

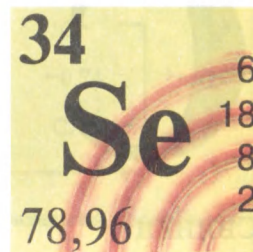
Радиоактивные семейства (см. *Радиоактивные элементы*) заканчиваются стабильными изотопами свинца.

Не утратили значения краски на основе соединений свинца. Свинцовые белила — это смешанная с олифой свинцовая соль, состав которой обычно выражают формулой $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Одна из самых важных красных красок — сурик Pb_3O_4 . Ядовитый, но пока еще распространенный антидетонатор для моторных топлив — тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ — одно из инициирующих взрывчатых веществ. Оксид свинца (II) PbO обязательно входит в состав шихты для варки хрусталя.

Соединения свинца, как и других тяжелых металлов, токсичны, однако некоторые из них (в соответствующих дозах) применяются в качестве лекарств. Вспомните, например, о свинцовой примочке, которой пользуются при ушибах. При некоторых заболеваниях кожи врачи иногда назначают свинцовый пластырь, в котором антисептиком служит оксид свинца (IV) PbO_2 .

СЕЛЕН

Селен (лат. Selenium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 34, атомная масса 78,96.



Открыт селен в 1817 г. шведскими химиками Й. Берцелиусом и Г. Ганом. Обнаружив, что выделенный ими новый элемент очень похож на *теллур* и сопутствует теллуру, Берцелиус назвал его селеном в честь Селены — греческого названия Луны. Этот элемент мало распространен в природе ($5 \cdot 10^{-6}\%$ от массы земной коры). Встречается в основном в виде примеси к сульфидным минералам — природным соединениям *серы с металлами* (PbS , CuFeS_2 и др.).

Селен — серое кристаллическое вещество (плотность $4,807\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 217^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 685,3^{\circ}\text{C}$), по своим свойствам похожее на серу. Как и сера, сгорая, он превращается в оксид (IV) SeO_2 , который при взаимодействии с водой образует сравнительно слабую селенистую кислоту H_2SeO_3 , аналог сернистой. Селеновая кислота H_2SeO_4 — аналог серной кислоты. Как и сера, селен может существовать в виде разных аллотропических модификаций: есть амфорный красный селен — красно-бурый порошок, а есть кристаллический серый — наиболее устойчивая модификация (см. *Аллотропия*).

На практике селен применяется довольно широко. Серый селен обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света электропроводность селена сильно возрастает, поэтому его используют в фотоэлементах и фотозэкспонетрах.

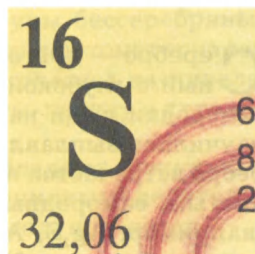
Селениды *цинка, кадмия* и многих других металлов обладают полупроводниковыми свойствами.

Значительна биологическая роль селена. В микроколичествах селен обнаружен в сетчатке глаз человека, животных и птиц. У отличающихся остротой зрения орлов содержание селена в сетчатке в сто раз больше, чем

у человека. Селенит натрия Na_2SeO_3 применяется в микродозах при лечении животных. В больших дозах селен и его соединения ядовиты.

СЕРА

Сера (лат. Sulfur) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 16, атомная масса 32,06.



Серой человечество знакомо с глубокой древности. Серу и продукт ее горения оксид (IV) SO_2 издавна употребляли для отбеливания тканей и изготовления лекарственных средств, чернения оружия и приготовления черного пороха. В странах древнейших цивилизаций самородная сера была достаточно распространена; сицилийские месторождения этого горючего, с резким запахом, желтого минерала разрабатывались еще древними римлянами. Русское название серы происходит от древнеиндусского «сира», означавшего «светло-желтый». Но не всегда сера — светло-желтая. Цвет ее зависит от того, в какой из аллотропических модификаций находится (наиболее известны ромбическая и моноклинная сера), а также от температуры. Погруженная в жидкий воздух, сера становится почти белой (см. *Аллотропия*).

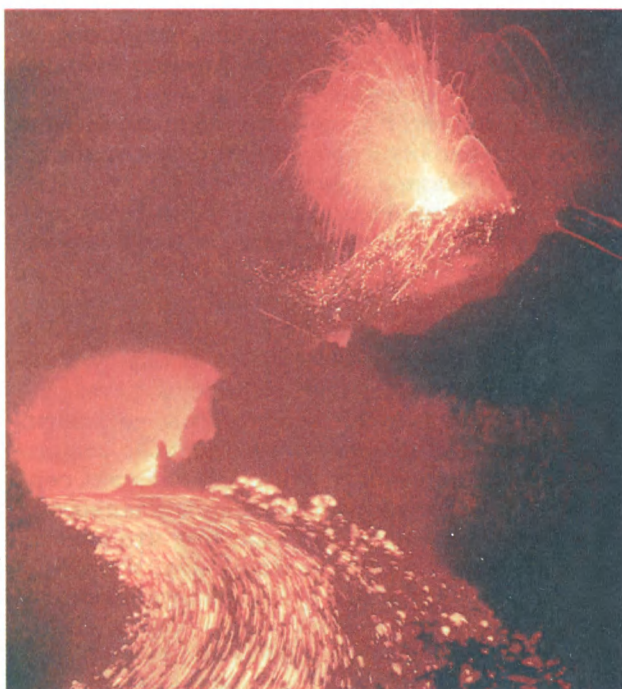
Сера принадлежит к числу довольно распространенных на нашей планете химических элементов, составляя примерно 0,05% от массы земной коры. Встречается самородная сера, но большая часть ее запасов находится в виде соединений — сульфидов и сульфатов. Основные из них — пирит FeS_2 , цинковая обманка ZnS , медный колчедан FeCuS_2 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полагают, что большая часть земной серы сосредоточена в виде сульфидов (солей сероводородной кислоты H_2S) не в земной коре, а на глубине 1200 — 3000 км. Добывают самородную серу из месторождений, залегающих на небольшой глубине.

Давно известные методы добычи самородной серы — термические. Сера легкоплавка,

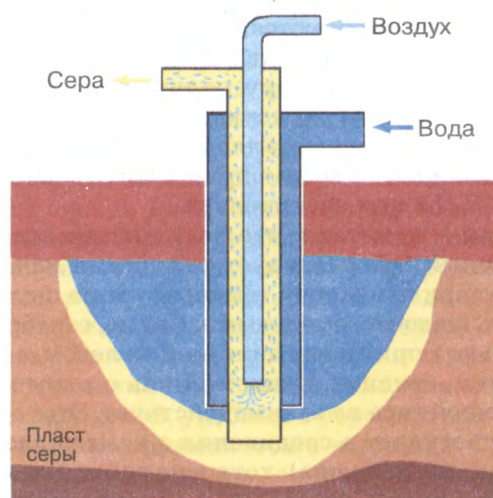
она превращается в жидкость при температуре $112,8^\circ\text{C}$. Большинство минералов при таком нагреве остаются твердыми, и расплавленную серу легко удалить из содержащих ее горных пород. Серу получают также из оксида (IV) SO_2 , образующегося при обжиге сульфидных руд металлов, и из сероводорода, входящего в состав природного газа, если доля H_2S в нем значительна.

Сера — неметалл, это элемент химически активный. Она реагирует со многими *металлами*: при комнатной температуре со щелочными, щелочноземельными, медью, серебром, ртутью, а при нагревании — с железом, алюминием, свинцом, цинком. Лишь с золотом и платиной сера не взаимодействует. Этот элемент вступает в соединения с *неметаллами* (кроме азота и иода), хотя и не так легко, как с металлами. Степень окисления серы в соединениях меняется от -2 (H_2S) до $+6$ (SO_3).

Примерно половина добываемой в мире серы идет на производство серной кислоты H_2SO_4 — главного, пожалуй, соединения серы, чрезвычайно важного для химической промышленности. Еще 25% расходуется на получение очень важного для производства бумаги гидросульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Сера необходима для получения резины — вулкани-



В вулканических газах обнаруживают сероводород H_2S и диоксид серы SO_2 .



Добыча серы по методу Г. Фраша производится выплавлением ее из серных руд на месте их залегания перегретой водой через буровые скважины. В скважине помещают три трубопровода для подачи перегретой воды ($165\text{--}170^\circ\text{C}$), воздуха и транспортировки расплавленной серы на поверхность

зированного каучука. Каучук смешивают с серой и нагревают. После вулканизации он становится прочным и эластичным.

Сера нужна также в производстве спичек и пластмасс, тканей и различных химикатов, лекарственных средств, например сульфамидных препаратов.

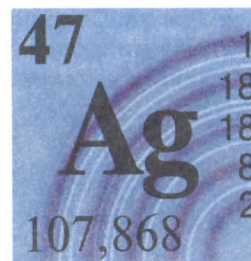
Сера является жизненно важным элементом. Она входит в состав белков и аминокислот, ферментов и витаминов.

Из неорганических соединений серы кроме серной кислоты особенно важны оксиды серы SO_2 и SO_3 , сероводород H_2S — ядовитый зловонный газ, используемый тем не менее и в химической промышленности и как лечебное средство (сернистые ванны), а также сульфиды, сульфиты, сульфаты и тиосульфаты.

Соединения серы необходимы во многих отраслях промышленности и широко используются. Академик А. Е. Ферсман назвал серу «двигателем химической промышленности». Но нельзя не упомянуть и о том, что некоторые соединения этого элемента, и прежде всего газ SO_2 , сильно загрязняют атмосферу. Вредна сера и в составе углеводородных топлив, куда она переходит из нефти и газа. На нефтеперерабатывающих заводах существуют цехи очистки продуктов от серы — десульфуризации.

СЕРЕБРО

Серебро (лат. Argentum) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 47, атомная масса 107,868.



Серебро — драгоценный металл, известный с глубокой древности. Серебряные самородки люди находили еще до того, как научились выплавлять металлы из руд. Серебро встречается на нашей планете и почти чистым, самородным, и в виде соединений (например, Ag_2S , Ag_3SbS_3 и др.). На Земле этого элемента в 20 раз больше, чем золота, — примерно $7 \cdot 10^{-6}\%$ от массы земной коры, но значительно меньше, чем меди. В наши дни наибольшее количество серебра получают при комплексной переработке руд свинца и меди.

Чистое серебро — блестящий металл, очень мягкий, по ковкости уступает лишь золоту. Лучше всех металлов проводит тепло и электрический ток.

Плотность серебра при 20°C $10,5\text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 961,9^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 2170^\circ\text{C}$.

Как и другим благородным металлам, серебру свойственна высокая химическая стойкость. Серебро не вытесняет водород из растворов обычных кислот, не изменяется на чистом и сухом воздухе, но, если в воздухе содержатся сероводород и другие летучие соединения серы, серебро темнеет. Азотная и концентрированная серная кислоты медленно реагируют с серебром, растворяя его. Соляная кислота и царская водка — смесь азотной и соляной кислот — серебро не растворяют, поскольку на поверхности металла образуется защитная пленка его хлорида AgCl .

В большинстве соединений степень окисления серебра +1; известны, однако, соединения серебра со степенью окисления +2 (AgO) и +3 ($\text{K}[\text{AgF}_4]$), а также довольно многочисленные комплексные соединения этого металла.

Из солей серебра наибольшее значение имеют его нитрат и бромид. Растворимый в воде нитрат AgNO_3 служит для получения других соединений этого элемента, а также является надежным аналитическим реакти-

вом на ионы галогенов. Этой соли свойственно прижигающее и вяжущее бактерицидное действие. Бромид серебра (в меньшей степени и другие галогениды) чрезвычайно важен для фото- и кинопромышленности как основной компонент светочувствительной пленки.

Поскольку мировые запасы этого металла уменьшаются, серебро стараются заменить везде, где только можно. Для этого химики-технологи ищут рецептуры бессеребряных светочувствительных кинофотоматериалов. Из похожих на серебро сплавов на никелевой основе делают монеты, посуду и художественные изделия.

Препараты серебра обладают вяжущим и прижигающим бактерицидным действием (нитрат серебра, колларгол, протаргол).

СИЛИКАТЫ

В природе не существует более распространенных химических соединений. На силикаты приходится больше 3/4 массы всей земной коры. К ним относится около 500 минералов, в том числе важнейшие, породообразующие: полевые шпаты, слюды, пироксены и др. Силикаты — это и песок, и глина, и кирпич, и стекло, и цемент, и эмаль, и тальк, и асбест, и изумруд, и топаз.

Силикаты — солеобразные вещества, содержащие соединения кремния с кислородом общего состава Si_xO_y . Их название происхо-

Вот некоторые из наиболее известных силикатов: 1 — оливин; 2 — гранит; 3 — берилл; 4 — лабрадор; 5 — лазурит; 6 — крокидолит; 7 — шерл; 8 — натролит; 9 — везувиан; 10 — мусковит (слюда).



дит от латинского слова «силекс» — «кремень». Основу молекул силикатов составляют кремнекислородные атомные радикалы типа $[\text{SiO}_4]^{4-}$, имеющие форму тетраэдров. Число атомов Si и O в радикале, а следовательно, и его валентность могут изменяться, кроме того, в состав радикала могут входить и другие элементы: Al, B, Be, Ti, Zr, V. Силикаты, в состав анионного комплекса которых входит алюминий, называются алюмосиликатами. Тетраэдры способны соединяться друг с другом — полимеризоваться (см. *Полимеризация*) через общий атом кислорода, образуя непрерывные цепочки и сетки. Способ соединения тетраэдров, а значит, и химическое строение силиката зависят от их состава. По типу сочетаний кремнекислородных тетраэдров строится классификация силикатов. Они могут быть островными, кольцевыми, цепочечными, слоистыми и каркасными. В структурах силикатов установлено значительное число различных типов цепочек, лент, сеток и каркасов из тетраэдров.

Человек в своей созидательной деятельности очень часто применяет силикаты. Трудно найти отрасль хозяйства, где бы они широко не использовались. Многие силикаты входят в состав металлических руд: никелевых, литиевых, бериллиевых, алюминиевых и др. А среди нерудных полезных ископаемых силикаты преобладают. Это уже упоминавшиеся полевые шпаты, слюды, граниты, гнейсы, асбест, тальк, цеолиты, бентонитовые и огнеупорные глины. Здесь и важнейшие строительные материалы, и составляющие литейных формовочных смесей, и огнеупоры, и теплоизоляторы, и сырье для производства керамики. К силикатам относятся и некоторые драгоценные и поделочные камни: изумруд, аквамарин, топаз, гранат, хризолит, турмалин и др.

В последние десятилетия большое значение приобрели искусственные, или синтетические, силикаты. В отличие от природных они могут быть однородны по составу и строению, свободны от посторонних примесей, поэтому их практическая значимость для техники и науки часто намного выше. Почти все природные силикаты можно синтезировать и, кроме того, при помощи химического синтеза получить многие новые силикаты. Сфера применения синтетических силикатов почти так же широка, как и природных. Вот некоторые из наиболее употребительных синтетических силикатов:

На рис. (с. 245) показаны базальт (черно-зеленые шестигранные призмы), зеленый порфир, на полированной глыбе которого изображен гигантский кристалл изумруда (весом более 2 кг), найденный в прошлом веке на Урале; голубой амазонит; розовый гранит рапакиви и т. д. Слева: бетонные плиты.

Силикаты — класс наиболее распространенных минералов и гранитная надстройка материков, и базальтовый фундамент, обнажающийся на дне океанов, и мантия Земли состоят на 3/4 из силикатных пород. На иллюстрации к этой статье изображен некий сказочный дворец из силикатов. Две модели кремнекислородного тетраэдра стоят на столе из красного родонита (это тоже силикат) одна модель — тетраэдр как геометрическое тело, другая — показывает, каким образом атомы кислорода и кремния образуют этот тетраэдр. Два или несколько тетраэдров, соединенных через атомы кислорода, образуют структурную единицу островного силиката (слева вверху). Если тетраэдры соединяются в бесконечную цепочку, как в первом окне, то получается цепочечный силикат.

силикаты кальция: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — основные компоненты портландцемента; содержащий алюминий муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ — компонент огнеупоров, используемых в металлургии и стекловарении; применяется также в производстве фарфора;

силикаты натрия и калия в виде так называемого жидкого стекла используются для получения клея, красок, замазок и мыла;

силикаты лития и магния — основа для производства термостойких керамических материалов.

СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИЙ

Синтез — получение из относительно простых веществ более сложных — играет важную роль в химии. По традиции, химические продукты, получаемые путем соединения или превращения молекул исходных компонентов, называют синтетическими, противопоставляя их природным веществам.

Мы говорим: синтетический каучук, синтетическое волокно, синтетические моющие средства, синтетическое топливо. Однако методами синтеза получены не только встречающиеся в природе вещества, но и такие, каких природа не создавала. Синтез — основа промышленной химии — химической технологии. Задачи в этой области настолько разнообразны, что химики и технологи уже давно специализируются на синтезе отдельных видов химической продукции.

Основной органический синтез как подот-



расль химической промышленности охватывает производство таких крупнотоннажных органических продуктов, как *спирты, кислоты, эфиры, альдегиды* и др. Разрабатывая промышленные методы синтеза этих соединений, химики и технологи стремятся улучшить экономические показатели технологических процессов, т. е. повысить выход продукта реакции, уменьшить содержание примесей в нем, найти новые, более дешевые источники сырья.

Специалисты в области нефтехимического синтеза разрабатывают технологические процессы получения различных химических продуктов из нефтяного сырья (см. *Нефть и нефтепродукты, Нефтехимия*).

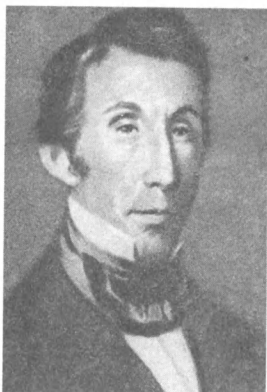
Широко развито производство синтетических полимеров (см. *Полимеры*) — *пластиче-*

ских масс, химических волокон, эластомеров (см. *Каучуки и эластомеры*). Большинство из них не имеют аналогов в природе.

Синтез искусственного жидкого топлива из оксида углерода (II) и водорода или из метана приобретает все более важное значение по мере удорожания нефти.

В природе зеленые растения из углекислого газа, воды, минеральных солей и кислорода за счет энергии солнечных лучей путем *фотосинтеза* создают сложнейшие органические соединения, необходимые для жизнедеятельности как самих растений, так и всех других организмов. До сих пор растительное и животное сырье остается ценнейшим источником многих веществ, используемых в пищевой промышленности, медицине, парфюмерии и т. д. Дефицит и высокая стоимость

ФРИДРИХ ВЕЛЕР (1800—1882)



Немецкий химик, один из создателей *органической химии*; изучал явление *изомерии*, разработал методы получения органических соединений различных классов, некоторых химических элементов в свободном виде.

Уже первые открытия Велера оказались необычайно важными для химии. В 1822 г. он получил производные (в том числе и серебряные соли) циановой кислоты и определил ее состав. *Ю. Либих*, который в том же году установил состав *гремучей кислоты* и приготовил ее серебряную соль, был уверен, что Велер ошибся. Серебряные соли двух разных кислот не могут иметь одинаковый состав. Тогда Велер провел анализ вторично. Результаты обоих анализов оказались одинаковыми. Так были получены первые неопровержимые факты наличия различных свойств у соединений одинакового состава. Эти наблюдения послужили впоследствии основой для введения в химию понятия об *изомерии* (см. *Изомерия*).

В 1828 г. Велер впервые приготовил из неорганического вещества органическое соединение и этим нанес удар по идеалистической теории «жизненной силы», что стимулировало развитие органической

химии. Ученые начали проводить целенаправленный синтез органических соединений. В начале 30-х гг. XIX в. *Ю. Либих* создал одну из первых общих теорий органических соединений — теорию радикалов.

В дальнейшем Велер подробно изучил состав и свойства органических соединений различных классов: кислородсодержащих веществ — *хинонов*, гетероциклических азотсодержащих — *пуриновых оснований, алкалоидов* группы кокаина. Эти работы имели важное значение для развития органической химии и химии природных соединений, а также медицины и фармакологии. В настоящее время *хиноны* являются промежуточными продуктами в синтезе красителей. Соединения *пуриновой группы* входят в состав биологически активных веществ (*нуклеиновых кислот, коферментов*); *алкалоиды* группы кокаина используются в медицине как лекарства.

В 1840 г. Велер получил теллурорганическое соединение (*диэтилтеллур*) — одно из широко применяющихся сейчас в различных областях практики *элементоорганических соединений*.

Важные исследования провел Велер и по *неорганической химии*. В 1827 г. он разработал способ получения металлического *алюминия*, значительно более чистого, чем металл, который получил датский физик *Х. Эрстед* двумя годами ранее. Велер подробно описал свойства этого элемента. В 1828 г. он первым получил металлический *бериллий*. Работы Велера внесли большой вклад в изучение свойств и способов получения таких элементов, как *кальций, фосфор, титан, ванадий, ниобий*.

этих веществ заставляют разрабатывать методы их химического синтеза. Сначала каждый раз приходится с помощью различных методов количественного и качественного анализа (см. *Аналитическая химия*) устанавливать точный состав и структуру молекул этих соединений. И только после этого можно приступить к разработке способов их синтеза.

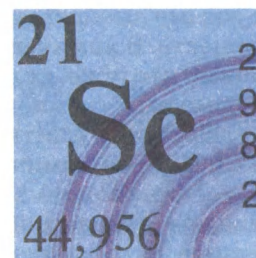
Наряду с химическим синтезом для получения сложных органических веществ используются ферментативный синтез, при котором применяются природные катализаторы — *ферменты*, и микробиологический синтез, при котором используются микроорганизмы. Методами ферментативного синтеза успешно решена задача получения глюкозы из растительного сырья. Химический синтез этого соединения слишком сложен. Кормовой белок (см. *Белки*) экономически выгоднее получать из парафинов нефти с помощью микроорганизмов (см. *Нефть и нефтепродукты*). Появилась новая отрасль промышленности на стыке химии и биологии — микробиологическая промышленность.

Для развития современной биологии и ее новейших отраслей — молекулярной биологии, биоорганической химии, генной инженерии — чрезвычайно важны последние достижения в области сверхтонкого химического и биохимического синтеза сложнейших соединений, управляющих процессами жизнедеятельности организмов. Это синтез гена (носителя наследственных признаков живого организма), других белковых структур, *гормонов*.

Растущие требования к охране окружающей среды ставят перед химиками-синтетиками новые задачи: технологии синтеза должны быть безотходными или малоотходными. Это означает, что многие существующие технологии синтеза должны быть перестроены в соответствии с экологическими требованиями (см. *Экология и химия*).

СКАНДИЙ

Скандий (лат. Scandium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 21, атомная масса 44,956.



Элемент, предсказанный *Д. И. Менделеевым* под названием «экабор», был открыт в 1879 г. шведским химиком *Л. Нильсоном*, который назвал элемент скандием — в честь Скандинавии. Однако Нильсон неправильно оценил свойства скандия, считая его четырехвалентным элементом. Всё поставил на свои места его соотечественник *П. Клеве*, который пришел к выводу, что скандий есть «экабор» Менделеева. 19 августа 1879 г. он написал русскому ученому: «Имею честь сообщить Вам, что Ваш элемент экабор выделен. Это скандий, открытый *Л. Нильсоном* весной этого года».

В природе скандий почти всегда входит в состав минералов, включающих *редкоземельные элементы*. Его содержание составляет примерно $6 \cdot 10^{-4}\%$ от массы земной коры. Скандий очень рассеян, поэтому чистый металл скандий удалось получить лишь в 1937 г. Его плотность оказалась равной $3,0 \text{ г/см}^3$, т. е. в точности такой, какую предсказывал *Д. И. Менделеев*; $t_{пл}$ составляет 1541°C , $t_{кип} = 2850^\circ\text{C}$. По своим химическим свойствам он очень похож на редкоземельные элементы. В электронной оболочке его атома впервые появляется *d*-электрон (см. *Атом*).

Скандий — легкий металл с характерным желтым отливом, который возникает при контакте металла с воздухом.

Можно сказать, что скандий — элемент будущего: пока нет областей его широкого практического применения.

Оксид скандия используют в изготовлении ферритов, люминофоров, в производстве стекла и керамики.

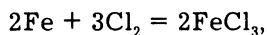
СОЕДИНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЕ

Сложное вещество, состоящее из химически связанных *атомов* двух или нескольких *химических элементов*. Термин «соеди-

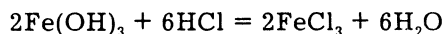
нение» означает: разные части так связаны друг с другом, что возникло новое вещество, с иными свойствами, чем были у исходных веществ. В химическом соединении связи таковы, что уже нельзя различить свойства отдельных компонентов. Так, например, нельзя обнаружить свойства серы или меди в CuSO_4 . Все химические и большинство физических свойств веществ зависят от строения электронных оболочек составляющих их атомов, а химическое соединение тем и отличается от физической смеси, что в нем часть электронов обобществлена; они образуют *химические связи* между атомами. Поэтому важным свойством химических соединений, отличающим их от механических смесей, является однородность. Состав химического соединения записывают в виде химических формул, а взаимное расположение атомов изображают при помощи структурных формул.

В настоящее время известно около 200 тыс. неорганических соединений и около 10 млн. органических. Большинство из них имеют постоянный состав, хотя немало и так называемых нестехиометрических соединений переменного состава. Некоторые *простые вещества* тоже можно рассматривать как химические соединения, если их атомы связаны ковалентными связями (см. *Химическая связь*) в молекулы, как, например, кислород O_2 , озон O_3 , графит и алмаз (их общая формула C_n) и т. п. В этих соединениях существенное влияние на свойства вещества оказывает не только состав, но и взаимное расположение атомов, а также тип соединяющих их связей.

Химические соединения образуются либо при взаимодействии простых веществ, либо в результате превращения других соединений. Например, при реакции железа и хлора получается хлорное железо:



оно же может образоваться при взаимодействии гидроксида трехвалентного железа с соляной кислотой:



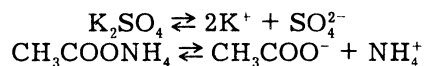
В обоих случаях реакция идет с выделением теплоты (см. *Термохимия*).

Образование химических соединений всегда сопровождается выделением или поглощением энергии. Не обязательно теплоты — так, в аккумуляторах и гальванических эле-

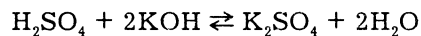
ментах образование химических соединений сопровождается возникновением электродвижущей силы, а в ракетном двигателе большая часть энергии, выделяющейся при образовании химических соединений топлива с окислителем, превращается в механическую энергию движения ракеты.

СОЛИ

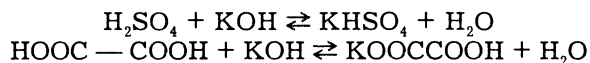
Соли — класс химических соединений, кристаллические вещества, имеющие ионную структуру. В начале XIX в. шведский химик *Й. Берцелиус* сформулировал определение солей как продуктов реакций *кислот с основаниями*, или соединений, полученных заменой атома водорода в кислоте металлом. В теории *электролитической диссоциации* солями называют соединения, диссоциирующие в растворе на катионы металлов или группы атомов, которые ведут себя подобно катионам металлов (положительно заряженные ионы), и анионы (отрицательно заряженные ионы) — кислотные остатки:



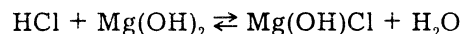
При определении типов солей исходят главным образом из содержания в них остатков кислот и оснований и состава катионов. Так, если при образовании соли из сильной кислоты и сильного основания все ионы H^+ нейтрализованы ионами OH^- , то из раствора получают среднюю соль:



Если нейтрализованы не все ионы H^+ , образуется кислая соль:

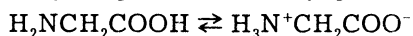


Основные соли кроме ионов металлов и кислотных остатков содержат гидроксильную группу OH^- :



В состав двойных солей входят катионы разных металлов, например $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, а в состав смешанных солей — анионы различных кислот, например $\text{CaCl}(\text{OCl})$. Поскольку углеводородный радикал (остаток, который получается, если отнять от молекулы углеводорода один или несколько атомов водорода) может содержать как основные, так и кислотные группы (см. *Карбоновые кисло-*

ты), то такие вещества, например *аминокислоты*, могут образовывать внутренние соли:

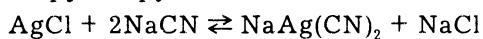


Соли органических кислот обычно выделяют в отдельную группу, так как их физические и химические свойства во многом определяются структурой углеводородного радикала.

Многие соли хорошо растворяются (см. *Химическая связь*). За исключением солей сильных кислот и оснований, все соли подвергаются гидролизу при растворении в воде, т. е. их ионы реагируют с водой.

К солям с обычными (не сложными) катионами: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Sn^{2+} и Pb^{2+} применимы простые правила растворимости в воде: все нитраты и ацетаты — соли азотной и уксусной кислот — растворимы; все хлориды, бромиды и иодиды — соли соляной, бром- и йодоводородной кислот — растворимы, за исключением соответствующих соединений серебра, одновалентной ртути и свинца; все сульфаты — соли серной кислоты — растворимы, кроме сульфатов бария, стронция и свинца; все соли натрия, калия и аммония растворимы, исключение составляют комплексные соли $\text{NaSb}(\text{OH})_6$, $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, K_2PtCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$; все средние карбонаты и фосфаты — соли угольной и фосфорной кислот — нерастворимы, кроме соответствующих соединений *щелочных металлов* и аммония (сложные однозарядные ионы NH_4^+); все сульфиды — соединения серы с металлами, за исключением сульфидов *щелочных и щелочноземельных металлов* и аммония, нерастворимы. Растворимость солей в воде играет решающую роль в распределении многих элементов в природе.

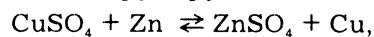
Комплексные соли образуются при реакции солей друг с другом:



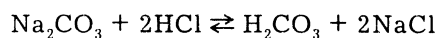
Для многих из них характерно сложное строение аниона, который содержит атом переходного металла, например: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Часто растворимость комплексных солей выше растворимости исходных простых солей. Это свойство используется для выделения ценных металлов. Так, вышеприведенная реакция применяется при выделении серебра из минерала кераргирита AgCl . Яркую окраску комплексных солей используют для обнаружения катионов многих металлов в

сложных минеральных и органических веществах (см. *Колориметрия*).

Согласно *ряду напряжений* металлы в солях вытесняют друг друга:



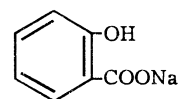
а более сильные кислоты вытесняют более слабые и из их солей:



Полярность ионных связей в солях различна и зависит от строения катиона и аниона (см. *Химическая связь*). Соли с сильно полярными связями плавятся при более высоких температурах, чем соли с менее полярными связями (так, температура плавления $\text{KCl} = 776^\circ$, а $\text{CuCl} = 442^\circ \text{C}$).

Изменение концентрации растворов солей при испарении водоемов приводит к образованию пластов кристаллов солей (например, каменная соль), а обменные реакции их катионов и анионов вызывают образование нерастворимых осадков — известняка (CaCO_3), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или сульфидов металлов. Человек издавна использовал залежи минеральных солей или выделял соли из *растворов*.

Электролизом (см. *Электролитическая диссоциация*) соответствующих солей получают *галогены* и ряд металлов. Широко используют соли и в качестве *удобрений* (селитры NaNO_3 и NH_4NO_3 , различные фосфаты). Нитрит калия KNO_2 применяется для консервирования мяса, а натриевая соль салициловой кислоты



как лекарство. Всякий живой организм, в том числе и организм человека, в котором соли составляют 5,5% массы тела, остро нуждается в постоянном поддержании солевого равновесия.

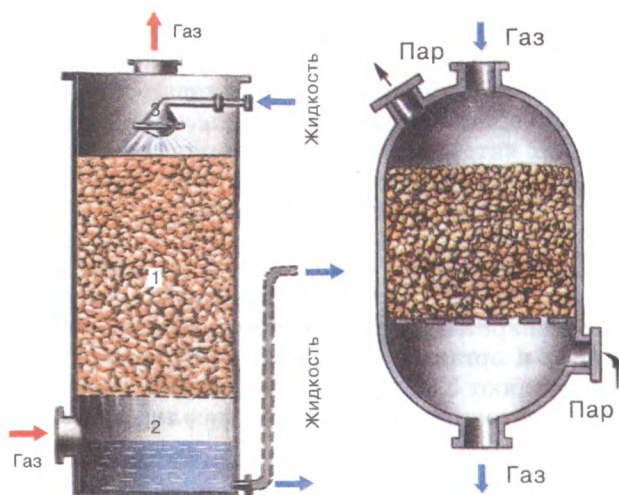
СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Слово «сорбция» пришло к нам из латыни. Соответствующий ему латинский глагол означает «поглощать». Сорбционные процессы — это физико-химические процессы поглощения газов и жидкостей или рас-

творенных в жидкости веществ твердыми телами или другими жидкостями. Десорбция — обратный процесс выделения поглощенных газообразных или жидких веществ.

Различают два основных типа сорбционных процессов: абсорбцию и адсорбцию. При абсорбции поглощаемое вещество улавливается всем объемом поглотителя, при адсорбции — только поверхностью. Частный случай адсорбции — хемосорбция, когда одновременно протекают физический процесс сорбции и химическая реакция между молекулами сорбируемого вещества и сорбента (сорбирующего вещества).

Хотя используются и твердые абсорбенты, в химической промышленности чаще возникает задача поглощения газов или паров жидкими абсорбентами, причем очень часто из газовой смеси необходимо поглотить только один компонент. В аппаратах для поглощения газов — абсорберах — нужно увеличить поверхность контакта между жидкостью и газом, чтобы ускорить поглощение. Для этого можно разбить газовый поток на мельчайшие пузырьки и пропускать газ через слой жидкости. Можно поступить наоборот — разбрызгивать жидкость или заставить ее стекать



На левом рисунке дана упрощенная схема абсорбера: газовый поток пропускают через жидкий абсорбент. Непоглощенные компоненты газовой смеси удаляют из аппарата, а насыщенный абсорбент вытекает снизу по трубопроводу. На правом рисунке — в абсорбере газовая смесь, пройдя через слой пористого адсорбента, удаляется из аппарата. После насыщения адсорбента его слой прогревается паром (подается справа) и пары извлеченных веществ отводятся на конденсацию (слева).

в виде тонкой пленки по поверхности вертикально стоящих трубок навстречу поступающему по ним газу. Все эти приемы используют в промышленных абсорберах. Такие аппараты применяются, например, в производстве серной кислоты для поглощения оксида серы (VI) SO_3 концентрированной кислотой. Аппараты эти столь велики, что называются поглотительными башнями. Кислота стекает сверху по насадке, а навстречу ей поднимается газ. В газовой смеси всего 7% оксида серы (VI), но только он поглощается кислотой.

Адсорбенты находят широкое применение в очистке газов и жидкостей от примесей. Они бывают жидкими и твердыми (чаще твердыми). Способность удерживать на поверхности молекулы газов и жидкостей — адсорбировать их — зависит от свойств твердого тела, размеров его частиц, а также наличия на поверхности мельчайших пор и капилляров. По этим признакам и подбирают адсорбенты. Обычно их используют в виде порошков, и это понятно — суммарная поверхность у порошка намного больше, чем у крупных кусков вещества. У классических адсорбентов — активированного угля, силикагеля (пористая белая масса, по составу диоксид кремния SiO_2), цеолитов (минералов, близких к полевым шпатам) — поверхность порошка массой 1 г (удельная поверхность) составляет 500—1000 м^2 .

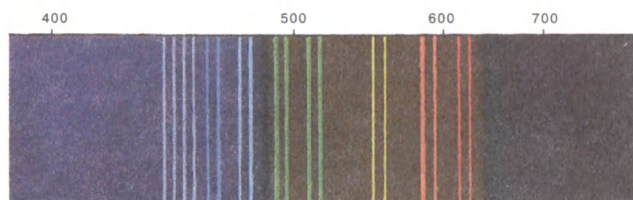
Природные и синтетические адсорбенты широко используют в научных исследованиях, в медицине, в хроматографии, при получении твердых катализаторов и т. д.

Процессы хемосорбции отличаются от остальных сорбционных процессов тем, что из-за одновременного протекания реакций сорбируемое вещество претерпевает химическое изменение и его уже нельзя десорбировать, т. е. выделить в свободном виде при нагревании сорбента.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Спектральный анализ — один из самых важных физических методов исследования веществ. Точнее, это совокупность методов, предназначенных для определения качественного и количественного состава вещества на основе его спектра.

Издавна было известно, что соединения некоторых химических элементов, если их



Спектр света, излучаемого атомами натрия.

внести в пламя, окрашивают его в характерные цвета. Так, соли натрия делают пламя желтым, а соединения бора — зеленым. Окраска вещества возникает, когда оно либо излучает волны определенной длины, либо поглощает их из полного спектра падающего на него белого света. Во втором случае цвет, видимый глазом, оказывается соответствующим не этим поглощенным волнам, а другим — дополнительным, дающим при сложении с ними белый свет.

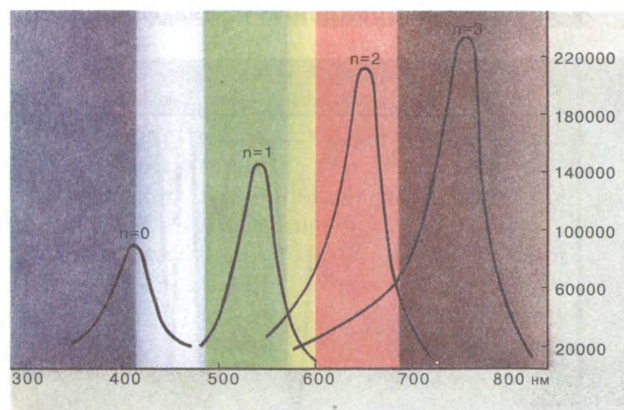
Эти закономерности, установленные еще в начале прошлого века, были обобщены в 1859—1860 гг. немецкими учеными Г. Кирхгофом и Р. Бунзенем, доказавшими, что каждый химический элемент имеет свой характерный спектр. Это позволило создать разновидность элементного анализа — атомный спектральный анализ, с помощью которого можно количественно определять содержание различных элементов в навеске вещества, разлагаемого на атомы или ионы в пламени или в электрической дуге. Еще до создания количественного варианта этого метода он успешно применялся для «элементного анализа» небесных тел. Спектральный анализ уже в прошлом веке помог исследовать состав Солнца и других звезд, а также открыть некоторые элементы, в частности гелий.

Рентгеновские лучи, названные по имени открывшего их в 1895 г. немецкого физика В. Рентгена, — одна из самых коротковолновых частей полного спектра электромагнитных волн, расположенная в нем между ультрафиолетовым светом и гамма-излучением. При поглощении атомами рентгеновских лучей возбуждаются глубинные электроны, расположенные вблизи ядра и связанные с ним особенно прочно. Испускание атомами рентгеновских лучей, наоборот, связано с переходами глубинных электронов с возбужденных энергетических уровней на обычные, стационарные.

И те и другие уровни могут обладать только строго определенными энергиями, зависящими от заряда атомного ядра. Значит, разность этих энергий, равная энергии поглощаемого (или излучаемого) кванта, тоже зависит от заряда ядра, и излучение каждого химического элемента в рентгеновской области спектра представляет собой характерный для данного элемента набор волн со строго определенными частотами колебаний.

На использовании этого явления и основан рентгеновский спектральный анализ — разновидность элементного анализа. Он широко применяется для анализа руд, минералов, а также сложных неорганических и органических соединений.

Существуют и другие виды спектроскопии, основанные не на излучении, а на поглощении веществом световых волн. Так называемые молекулярные спектры наблюдаются, как правило, при поглощении растворами веществ видимого, ультрафиолетового или инфракрасного света; разложения молекул при этом не происходит. Если видимый или ультрафиолетовый свет обычно действует на электроны, заставляя их подниматься на новые, возбужденные энергетические уровни (см. *Атом*), то инфракрасные (тепловые) лучи, несущие меньше энергии, возбуждают лишь колебания связанных между собой атомов. Поэтому информация, которую такие виды спектроскопии дают химикам, различна. Если из инфракрасного (колебательного) спек-



Спектры поглощения света растворами сложных органических красителей, формулы которых отличаются лишь длиной цепочки сопряженных связей. Легко заметить, как резко сдвигается по мере удлинения цепочки полоса поглощения в область более длинных волн. Одновременно растет и высота волн. Первый краситель ($n=0$) окрашен в голубой и последний ($n=3$) — в коричневый цвет.

тра узнают о наличии в веществе определенных групп атомов, то спектры в ультрафиолетовой (а для окрашенных веществ — и в видимой) области несут информацию о строении поглощающей свет группировки в целом.

Среди органических соединений основу таких группировок, как правило, составляет система ненасыщенных связей (см. *Ненасыщенные углеводороды*).

Чем больше в молекуле двойных или тройных связей, чередующихся с простыми (иными словами, чем длиннее цепь сопряжения), тем легче возбуждаются электроны.

Методы молекулярной спектроскопии используют не только для определения строения молекул, но и для точного измерения количества известного вещества в растворе. Особенно удобны для этого спектры в ультрафиолетовой или видимой области. Полосы поглощения в этой области обычно наблюдаются при концентрации растворенного вещества порядка сотых и даже тысячных долей процента. Частным случаем такого применения спектроскопии является метод *колориметрии*, широко применяемый для измерения концентрации окрашенных соединений.

Атомы некоторых веществ способны поглощать также и радиоволны. Такая способность проявляется при помещении вещества в поле мощного постоянного магнита. Многие атомные ядра обладают собственным магнитным моментом — спином, и в магнитном поле ядра с неодинаковой ориентацией спина оказываются энергетически «неравноправными». Те, у которых направление спина совпадает с

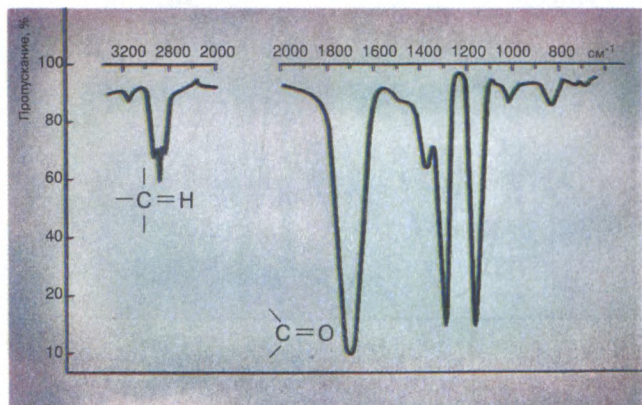
направлением наложенного магнитного поля, попадают в более выгодное положение, а другие ориентации начинают играть по отношению к ним роль «возбужденных состояний». Это не значит, что ядро, находящееся в выгодном спиновом состоянии, не может перейти в «возбужденное»; разница энергий спиновых состояний очень невелика, но все же процент ядер, находящихся в невыгодном энергетическом состоянии, сравнительно мал. И он тем меньше, чем мощнее наложенное поле. Ядра как бы колеблются между двумя энергетическими состояниями. А поскольку частота таких колебаний соответствует частоте радиоволн, то возможен и резонанс — поглощение энергии переменного электромагнитного поля с соответствующей частотой, приводящее к резкому увеличению числа ядер, находящихся в возбужденном состоянии.

На этом и основана работа спектрометров ядерного магнитного резонанса (ЯМР), способных обнаруживать наличие в веществе тех атомных ядер, спин которых равен $1/2$: водорода ^1H , лития ^7Li , фтора ^{19}F , фосфора ^{31}P , а также изотопов углерода ^{13}C , азота ^{15}N , кислорода ^{17}O и т. д.

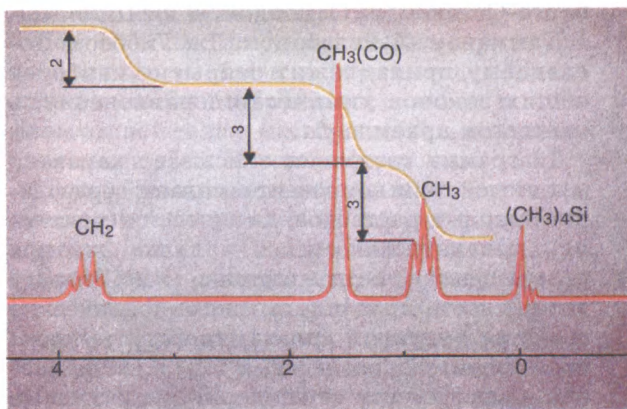
Чувствительность таких приборов тем выше, чем мощнее постоянный магнит. Пропорционально напряженности магнитного поля растет и резонансная частота, нужная для возбуждения ядер. Она служит мерой класса прибора. Спектрометры среднего класса работают на частоте 60—90 МГц (при записи протонных спектров); более классные — на частоте 180, 360 и даже 600 МГц.

Спектрометры высокого класса — очень точные и сложные приборы — позволяют не только обнаружить и количественно измерить содержание того или иного элемента, но и различить сигналы атомов, занимающих в молекуле химически «неравноправные» положения. А изучив так называемое спин-спиновое взаимодействие, приводящее к расщеплению сигналов на группы узких линий под влиянием магнитного поля соседних ядер, можно узнать много интересного об атомах, окружающих исследуемое ядро. ЯМР-спектроскопия позволяет получить от 70 до 100% информации, нужной, например, для того, чтобы установить строение сложного органического соединения.

Еще одна разновидность радиоспектроскопии — электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — основана на том, что спином, равным



Инфракрасный (колебательный) спектр ацетона. Спектр подтверждает наличие в молекуле ацетона карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ (сильная полоса с волновой частотой 1705 см^{-1}) и связей $\text{C}-\text{H}$ (полосы около 2900 см^{-1}).



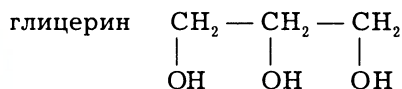
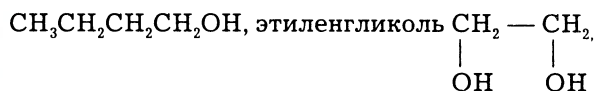
Спектр ЯМР на ядрах водорода этилового эфира уксусной кислоты — этилацетата $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Первый пик справа — сигнал эталонного вещества тетраметилсилана $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, от которого принято отсчитывать положение остальных сигналов, так называемые химические сдвиги. Спектр доказывает наличие в молекуле вещества трех разных групп атомов водорода, количества которых относятся, как 3:3:2. Это показывает ступенчатая кривая, изображенная сверху. Две из этих групп — CH_3 и CH_2 — связаны между собой, так как их сигналы расщеплены соответственно на 3 и на 4 линии. А правило расщепления таково, что число линий всегда на единицу больше числа ядер водорода в соседней группе

$1/2$, обладают не только ядра, но и электроны. Спектроскопия ЭПР — лучший способ исследования частиц, обладающих неспаренными электронами, — свободных радикалов. Подобно спектрам ЯМР, спектры ЭПР дают возможность многое узнать не только о самой «сигнализирующей» частице, но и о природе окружающих ее атомов. Приборы спектроскопии ЭПР очень чувствительны: для записи спектра обычно бывает вполне достаточно раствора, содержащего несколько стомиллионных долей моля свободных радикалов на 1 л.

Сравнительно недавно возникла лазерная спектроскопия. Она существенно улучшила многие методы оптической спектроскопии.

СПИРТЫ

Спирты — органические вещества, производные углеводов, которые содержат в молекулах гидроксильные группы OH , присоединенные к насыщенным атомам углерода. Примеры спиртов: метиловый CH_3OH , этиловый $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, нормальный бутиловый



бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$ и т.д.

В зависимости от характера углеводородного радикала спирты могут быть *алифатическими*, *алициклическими*, *ароматическими* и *гетероциклическими* соединениями (см.). По числу OH -групп в молекулах различают спирты одноатомные (алкоголи), двухатомные (гликоли), трехатомные (глицерины) и другие многоатомные спирты.

Спирты широко распространены в природе в свободном состоянии и в виде сложных эфиров. Так, например, воски — это эфиры высших алифатических спиртов, фенилэтиловый спирт и ментол — составные части эфирных масел, цетиловый спирт найден в пчелином воске и т.д.

Низшие одноатомные спирты — бесцветные жидкости, высшие (начиная с C_{12}) — твердые вещества. Так, спермацет, ради добычи которого ведется промысел кашалотов, содержит цетиловый спирт $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$, необходимый для приготовления медицинских мазей и косметических кремов. Из пчелиного воска выделили спирты с числом атомов углерода 26 и 30. Простейшие гликоли и глицерины — вязкие жидкости. Природные жиры и масла представляют собой сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот.

В спиртах между гидроксильными группами молекул образуются прочные водородные связи, поэтому спирты имеют более высокие температуры кипения, чем углеводороды с такой же молекулярной массой; они хорошо растворяют многие вещества.

В молекулах спирта могут быть и ненасыщенные связи между атомами углерода. Такую структуру имеют некоторые компоненты душистых эфирных масел. Например, главная составная часть розового масла — гераниол $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{OH}$, в молекуле которого имеются две двойные связи.

Простейший спирт — метиловый CH_3OH раньше называли древесным, так как он был продуктом сухой перегонки дерева. Теперь его получают взаимодействием оксида углерода (II) CO с водородом: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$.

Метиловый спирт ядовит. Этиловый спирт образуется в результате брожения сахара под действием *ферментов*. Этот процесс известен человеку более 2000 лет. Технический этиловый спирт получают гидратацией этилена по реакции: $C_2H_4 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$.

Спирты с большим числом атомов углерода в молекуле (от 3 до 20) также получают путем химического синтеза.

Спирты — важные в практическом отношении органические вещества, они используются в производстве красителей, лаков, синтетических волокон, *пластических масс*, моющих средств, лекарственных препаратов и т.д.

СПЛАВЫ

Сплавы — твердые и жидкие системы, образованные сплавлением двух или более компонентов, как правило, *металлов*. Формально к сплавам относятся вообще все системы, полученные сплавлением каких-либо веществ. Примеры неметаллических сплавов — гранит, гнейс, базальт, а также силикатные стекла, металлургические шлаки и т.д. Но наибольшее практическое значение имеют металлические сплавы, сплавы полупроводников и их соединений.

Еще в древности люди заметили, что сплавы в большинстве случаев обладают более ценными свойствами, чем составляющие их чистые металлы. У бронзы, к примеру, прочность выше, чем у составляющих ее *меди* и *олова*. *Сталь* и *чугун* прочнее технически чистого *железа*.

Свойства сплавов зависят не только от состава, но и от способов их тепловой и механической обработки: закалки,ковки и др. Вплоть до конца XIX в. поиск новых практически полезных сплавов велся методом проб и ошибок. Только на рубеже XIX—XX вв. в результате фундаментальных открытий в области *физической химии* возникло учение о закономерной зависимости между свойствами металлов и свойствами образованных из них сплавов, о влиянии на них механических, тепловых и других воздействий. Стали изучать многочисленные диаграммы состояния, диаграммы «состав — свойство» для различных систем, как двойных, так и многокомпонентных. Основопологающие исследования сплавов и их свойств проведены П.П. Аносовым, Д.К. Черновым, *Н.С. Курнаковым*, У. Ро-

бертс-Остеном, Ф. Осмондом, *А. Ле Шателье*, Г. Тамманом, Х. Розебомом, Дж. Гиббсом. Последнему принадлежит открытие наиболее общих законов химического равновесия, в частности правила *фаз*.

Диаграмма состояния описывает характер взаимодействия компонентов сплава: образование твердых растворов, химических соединений, механических смесей, наличие фазовых превращений в твердом состоянии и др. Это дает возможность предвидеть многие физические свойства будущего сплава (твердость, прочность, электропроводность и т.д.) и их изменение в зависимости от температуры и состава. В последние годы ученые для определения свойств сплавов используют методы математического моделирования систем и процессов.

Классифицируют сплавы по-разному, в зависимости от того, какие критерии считаются главными. Так, по числу компонентов сплавы делятся на двойные, тройные и многокомпонентные. Делят их и по числу фаз: однофазные (твердые растворы, *интерметаллические соединения*) и многофазные (гетерофазные). Но чаще сплавы подразделяют по элементам, составившим их основу: медные сплавы, алюминиевые, титановые, никелевые и др. Есть группы сплавов, носящие общие имена: бронзы, латуни и т.д. Иногда в названии сплава фигурируют особо ценные легирующие компоненты (добавки): бериллиевая бронза, вольфрамовая сталь и т.п.

Сплавы отечественного производства маркируют для обозначения их качественного (а иногда и количественного) состава, причем каждому важному легирующему металлу присвоена своя буква. Так, буква Х в марке *стали* означает хром, С — кремний, Н — никель, В — вольфрам, Ф — ванадий, Г — марганец, Ю — алюминий, М — молибден, Т — титан, Д — медь, Б — ниобий, Р — бор.

Элементы, составляющие сплав, могут вступать в химические взаимодействия между собой, но есть и такие сплавы, которые образуются в результате чисто физических процессов. Чаще же всего происходит и то и другое. При этом возникает множество переходных, промежуточных состояний, в которых, например, наряду с растворами образуются и обособленные кристаллы отдельных металлов или их соединений. Так, сплавление железа, вольфрама и некоторых других металлов с углеродом приводит к образованию не только твердых растворов углерода в

металле, но и химических соединений — карбидов. Причем кристаллические структуры сплавов могут быть и простыми, и очень сложными. Разнообразны в сплавах и типы межатомной связи: металлическая, ковалентная, ионная (см. *Химическая связь*).

Разнообразие состава, типов межатомной связи и кристаллических структур сплавов обуславливает значительное различие их физико-химических, электрических, магнитных, оптических, механических и других свойств. Так, например, сплав *тантала с вольфрамом* (8%) и *гафнием* (2%) сохраняет высокую прочность при температурах до 2000°С, а сплав Вуда (50% *висмута*, 25% *свинца*, по 12,5% *олова* и *кадмия*) плавится уже при 68°С.

Подавляющее большинство широко используемых в промышленности конструкционных материалов — сплавы. При этом 95% мировой металлопродукции составляют сплавы на основе *железа* — *сталь*, *чугун*, ферросплавы.

Большинство современных сплавов используют в виде мелкозернистых поликристаллов. Получают, однако, и сплавы в виде монокристаллов, которые, как правило, имеют весьма интересные свойства, но применяются на практике, из-за сложности их получения, весьма ограниченно.

СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ

Сродство к электрону — термин, который обозначает энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому и превращению его в отрицательно заряженный ион. Этот процесс реализуется лишь в тех случаях, когда атом располагает подходящими энергетическими уровнями на тех расстояниях, где действуют силы притяжения между нейтральными атомами и электронами. Поэтому присоединять электрон с образованием однозарядного аниона могут отнюдь не все нейтральные атомы.

Величины сродства к электрону выражаются в кДж/моль или в эВ/атом. Оно не превышает значения 400 кДж/моль. Сродство к электрону численно равно, но противоположно по знаку энергии ионизации соответствующего отрицательно заряженного иона. Теоретический расчет величин сродства к электрону удовлетворителен лишь для водорода и лития.

Существующие экспериментальные методы его определения не приводят к точным результатам и основываются на косвенных оценках.

Поскольку сродство к электрону находится в зависимости от электронной конфигурации атома, то его изменение по мере увеличения *Z* носит периодический характер. Наибольшим сродством обладают атомы галогенов, а наименьшим — атомы элементов II группы (Be, Mg, Zn) и инертные газы.

Величины сродства к электрону обычно приводятся при характеристике важнейших свойств химических элементов и учитываются при описании природы химической связи в некоторых соединениях.

СТАЛЬ

Сталь — деформируемый (ковкий) сплав *железа* с *углеродом* (до 2%) и другими элементами. Сталь — важнейший продукт черной металлургии (см. *Металлургия*), без которого практически не могла бы работать ни одна отрасль промышленности.

К стали как важнейшему материалу современной техники предъявляются разнообразные требования. Поэтому существует большое число марок сталей, различающихся по химическому составу, структуре и свойствам.

По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные. Углеродистая сталь наряду с железом и углеродом содержит некоторое количество *марганца* (0,1 — 1,0%), *кремния* (до 0,4%), а также вредных примесей — *серы* и *фосфора*. Особо высококачественные стали содержат менее 0,2% углерода. Для придания стали каких-либо особых свойств — механических, электрических, магнитных, коррозионной стойкости и т. д. — в нее вводят так называемые легирующие элементы, как правило, *металлы*: *хром*, *никель*, *молибден*, *алюминий* и др. Такие стали называют легированными.

Свойства сталей можно также изменять, применяя различные виды обработки: термическую (закалка, отжиг), химико-термическую (цементация, азотирование), термомеханическую (прокатка, ковка). При обработке стали для получения необходимой структуры используют свойство полиморфизма, присущее сталям так же, как и их основе — железу. Полиморфизм — способность кристаллической решетки менять свое строение



Разливка стали.

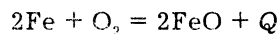
при нагреве и охлаждении. Взаимодействие углерода с двумя модификациями (видоизменениями) железа — α и γ — приводит к образованию твердых растворов. Избыточный углерод, не растворяющийся в α -железе, образует с ним химическое соединение — цементит Fe_3C . При закалке стали образуется метастабильная фаза — мартенсит — перенасыщенный твердый раствор углерода в α -железе. Сталь при этом теряет пластичность и приобретает высокую твердость. Сочетая закалку с последующим нагревом (отпуском), можно добиться оптимального сочетания твердости и пластичности стали.

По назначению стали делятся на конструкционные, инструментальные и стали с особыми свойствами. Конструкционные стали применяют для изготовления строительных конструкций, деталей машин и механизмов, судовых и вагонных корпусов, паровых котлов. Инструментальные стали служат для изготовления резцов, штампов и других режущих, ударноштамповых и измерительных инструментов. К сталям с особыми свойствами относятся электротехнические, нержавеющие, кислотостойкие и др.

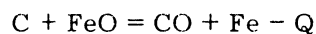
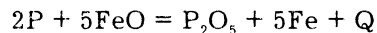
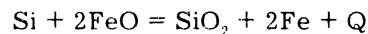
В современной металлургии сталь выплавляют в основном из *чугуна* и стального лома. Ос-

новные виды агрегатов для ее выплавки: мартеновская печь, кислородный конвертер, электропечи. Наиболее прогрессивным в наши дни считается кислородно-конвертерный способ производства стали. В то же время развиваются новые, перспективные способы ее получения: прямое восстановление стали из руды, электролиз, электрошлаковый переплав и т. д.

При выплавке стали в сталеплавильную печь загружают чугун, добавляя к нему металлические отходы и железный лом, содержащие оксиды железа, которые служат источником кислорода. Выплавку следует вести при возможно более высоких температурах, чтобы ускорить расплавление твердых исходных материалов. При этом железо, содержащееся в чугуне, частично окисляется:



Образующийся оксид железа (II) FeO , перемешиваясь с расплавом, окисляет кремний, марганец, фосфор и углерод, входящие в состав чугуна.



Чтобы довести до конца окислительные реакции в расплаве, добавляют так называемые раскислители — ферромарганец, ферросилиций, алюминий.

СТЕКЛО

Стекло — твердый, аморфный материал, получаемый при переохлаждении расплавленной смеси компонентов — шихты. Переход из жидкого состояния в стеклообразное обратим. При нагревании, прежде чем расплавиться, стекло, в отличие от кристаллических твердых тел, постепенно размягчается. Стеклообразное состояние — промежуточное между жидким и истинно твердым, кристаллическим — свойственно не только стеклу, но и другим материалам, в том числе полимерам и полупроводникам.

Открыто стекло очень давно. Достоверно известно, что еще в IV тысячелетии до н. э. в некоторых странах Востока умели выплавлять стекло. Популярна легенда о случайно-

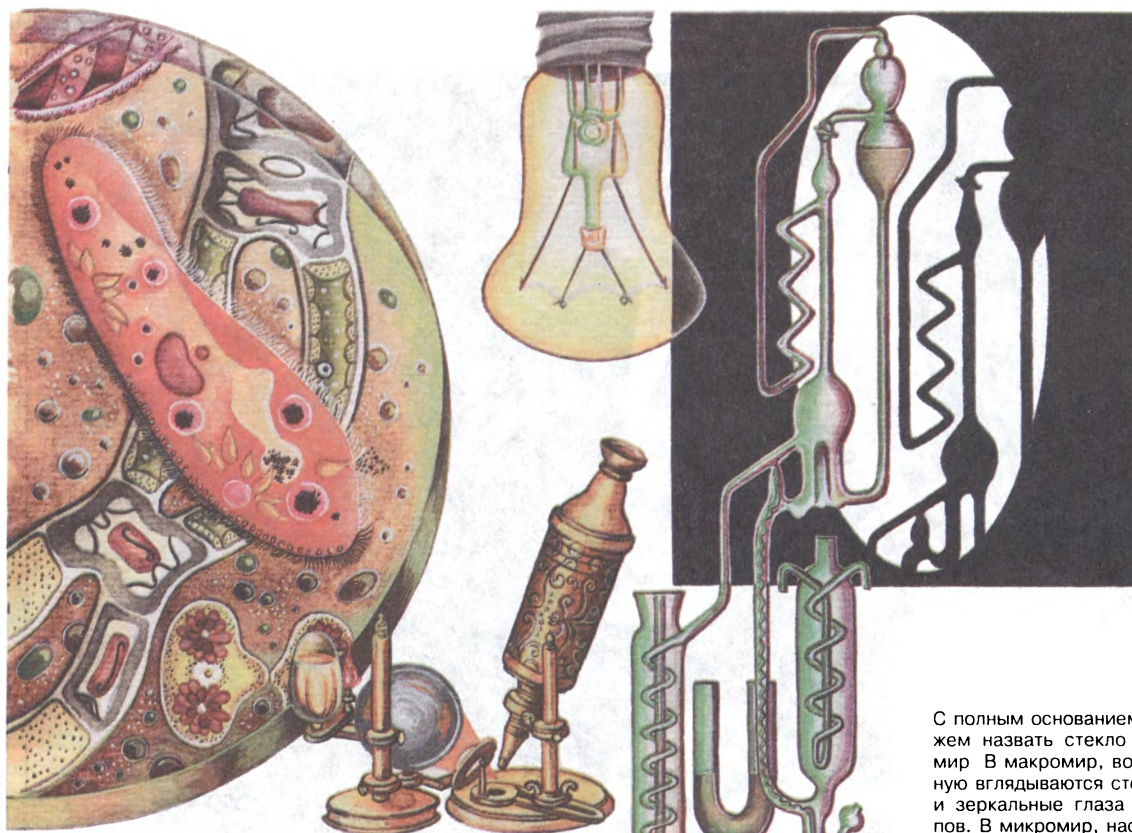


сти этого открытия: о моряках, обложивших комками соды разведенный на песке костер, и о найденных на этом месте блестящих камушках-каплях, образовавшихся из сплавившихся песка и соды.

Доля истины в легенде есть. Стекло действительно варят из нескольких компонентов. Песок и сода, как правило, основные составляющие силикатных стекол, но кроме них в состав шихты входят и другие вещества. В одном из первых трудов по стеклоделию начала XVII в. упоминается об использовании в рецептурах стекол соединений *мышьяка*, *свинца* и еще не открытого тогда *бора*. Важную роль в установлении свойств и организации производства стекла сыграли русские ученые М. В. Ломоносов, Э. Г. Лаксман, С. П. Петухов, А. К. Чугунов, позже Д. И. Менделеев, В. Е. Тищенко, И. В. Гребенщиков, Н. Н. Качалов.

Современной промышленностью стекло производится и используется чрезвычайно широко. Стекла могут различаться по соста-

ву, областям применения, отдельным свойствам, в частности по степени прозрачности. Есть стекло оконное, посудное, лабораторное, оптическое, медицинское. Существуют термостойкие и радиационностойкие стекла, фотохромные стекла, обратимо изменяющие цвета и прозрачность в зависимости от освещения.



Но у всех стекол есть общие свойства. Внешне они однородны, тверды и довольно хрупки, почти все изотропны, т. е. физические свойства стекла одинаковы по всем направлениям.

В состав шихты для современных стекол в качестве основных компонентов входят со-

С полным основанием мы можем назвать стекло окном в мир. В макромир, во Вселенную вглядываются стеклянные и зеркальные глаза телескопов. В микромир, населенный мельчайшими существами, можно заглянуть через глазок микроскопа. Перед вами — инфузория туфелька и микроскопическая водоросль. На рисунках представлены также различные стеклянные изделия — бусины из погребения древнеегипетской царицы Хатшепсут, электрическая лампочка, химический прибор, художественные предметы.



единения (большой частью оксиды) кремния, алюминия, кальция, магния, бора, свинца, железа, калия, натрия. Чтобы придать то или иное конкретное свойство, например цвет или степень прозрачности, в стекла вводят также соединения *редкоземельных элементов, кобальта, хрома, марганца*. По меньшей мере половину элементов периодической системы так или иначе используют в стекольной промышленности. И в этом залог разнообразия свойств стекла.

В технике широко используется органическое стекло. Так называются оптические прозрачные материалы на основе органических полимеров. От силикатных (неорганических) стекол органические отличаются меньшей хрупкостью, но имеют более низкую температуру размягчения. Применяются для остекления парников, куполов, изготовления деталей инструментов, линз и т. п. Пример органического стекла — широко известный плексиглас.

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления — условный заряд атома в соединении, вычисленный исходя из предположения, что оно состоит только из ионов. При определении этого понятия условно полагают, что связывающие (валентные) электроны переходят к более электроотрицательным атомам (см. *Электроотрицательность*), а потому соединения состоят как бы из положительно и отрицательно заряженных ионов. Степень окисления может иметь нулевое, отрицательное и положительное значения, которые обычно ставятся над символом элемента сверху: $\overset{0}{\text{Fe}}$, $\overset{+1}{\text{Na}}$, $\overset{-2}{\text{O}}$.

Нулевое значение степени окисления приписывается атомам элементов, находящихся в свободном виде, например: Cu , H_2 , N_2 , P_4 , S_8 . Отрицательное значение степени окисления имеют те атомы, в сторону которых смещается связывающее электронное облако (электронная пара). У фтора во всех его соединениях она равна -1 . Положительную степень окисления имеют атомы, отдающие валентные электроны другим атомам. Например, у щелочных и щелочноземельных металлов она соответственно равна $+1$ и $+2$. В простых ионах, подобных Cl^- , S^{2-} , K^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} , она равна заряду иона. В большинстве соединений степень окисления атомов водорода равна $+1$, но в гидридах металлов (соединениях

их с водородом) — NaN , CaH_2 и других — она равна -1 . Для кислорода характерна степень окисления -2 , но, к примеру, в соединении с фтором OF_2 она будет $+2$, а в перекисных соединениях (BaO_2 и др.) -1 . В некоторых случаях эта величина может быть выражена и дробным числом: для железа в оксиде железа (II, III) Fe_3O_4 она равна $+8/3$.

Алгебраическая сумма степеней окисления атомов в соединении равна нулю, а в сложном ионе — заряду иона. С помощью этого правила вычислим, например, степень окисления фосфора в ортофосфорной кислоте H_3PO_4 . Обозначив ее через x и умножив степень окисления для водорода ($+1$) и кислорода (-2) на число их атомов в соединении, получим уравнение: $(+1) \cdot 3 + x + (-2) \cdot 4 = 0$, откуда $x = +5$.

Аналогично вычисляем степень окисления хрома в ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: $2x + (-2) \cdot 7 = -2$; $x = +6$.

В соединениях MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , K_2MnO_4 , KMnO_4 степень окисления марганца будет соответственно $+2$, $+3$, $+4$, $+8/3$, $+6$, $+7$.

Высшая степень окисления — это максимальное положительное ее значение. Для большинства элементов она равна номеру группы в периодической системе и является важной количественной характеристикой элемента в его соединениях. Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, принято называть низшей степенью окисления; все остальные — промежуточными. Так, для серы высшая степень окисления равна $+6$, низшая -2 , промежуточная $+4$.

Изменение степеней окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения их химических свойств с ростом порядкового номера.

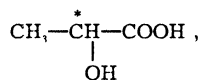
Понятие степени окисления элементов используется при классификации веществ, описании их свойств, составлении формул соединений и их международных названий. Но особенно широко оно применяется при изучении окислительно-восстановительных реакций. Понятие «степень окисления» часто используют в неорганической химии вместо понятия «валентность» (см. *Валентность*).

СТЕРЕОХИМИЯ

Стереохимия — теория пространственного строения молекул *химических соединений* и зависимости от него их физических и химических свойств. Объектами изучения этой области химии служат органические вещества (см. *Органическая химия*), а из неорганических — *координационные соединения*. Стереохимия изучает также пространственную изомерию (стереоизомерию, см. *Изомерия*): соединения (изомеры), имеющие одинаковый состав молекул и одинаковое химическое строение, но отличающиеся друг от друга расположением *атомов* в пространстве. Пространственная изомерия подразделяется на два вида: оптическую и геометрическую.

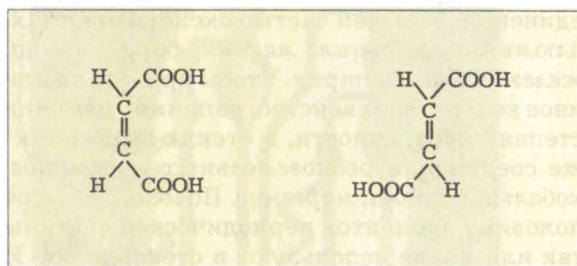
Основы стереохимии заложены работами голландского химика *Я. Вант-Гоффа*. В 1874 г. он предложил тетраэдрическую модель атома *углерода*, с помощью которой смог истолковывать факты стереоизомерии.

Атом углерода, по Вант-Гоффу, можно изобразить в виде тетраэдра, к вершинам которого присоединяются заместители. Если все четыре заместителя разные, то возможны два способа их расположения, представляющие как бы зеркальные отображения друг друга. Такие соединения $R_1R_2R_3R_4C$ называются *оптическими изомерами*. Ниже представлена формула молочной кислоты



в которой атом углерода, связанный с четырьмя разными группами (он в формуле помечен звездочкой), находится в центре тетраэдра. Эта формула отображает пространственную конфигурацию молекул двух различных веществ, являющихся оптическими изомерами молочной кислоты и различающихся между собой некоторыми физическими, а главным образом биологическими свойствами.

Геометрическая изомерия свойственна, в частности, соединениям, содержащим двойные связи ($C = C$, $C = N$ и др.). Она обусловлена невозможностью свободного вращения атомов вокруг двойной связи, как, например, в молекулах *малеиновой (слева)* и *фумаровой кислот*:



В этих случаях заместители могут быть расположены либо по одну сторону плоскости двойной связи, либо по разные стороны.

Геометрические изомеры обычно существенно различаются по физическим свойствам (температурам кипения и плавления, растворимости, термодинамической устойчивости и др.), отличаются и некоторыми химическими свойствами.

Модели Вант-Гоффа, хотя и упрощали действительность, в основном верно передавали направление химических связей и относительное расположение атомов в пространстве (см. *Химическая связь, Химического строения теория*).

В XX в. появились новые физические методы исследования, позволившие определять длины химических связей (впервые это было сделано с помощью инфракрасного спектрального анализа для молекулы HCl в 1912 г.) и углы между связями, т. е. устанавливать абсолютное пространственное строение молекул и выражать его в принятых единицах измерения. Особенно важным оказался рентгеноструктурный анализ — метод, разработанный в первой четверти XX в.; с его помощью определено строение многих сложных соединений, существующих в кристаллическом состоянии. Электронография, нейтронография, различные методы оптической и радиоспектроскопии также применяются для стереохимических исследований.

Современная стереохимия приобрела и большое практическое значение. От пространственного строения сильно зависят, например, свойства *полимеров*, активность многих лекарственных препаратов и т. д. Методы стереохимии успешно используются для изучения таких органических соединений, как *белки* и *нуклеиновые кислоты*, являющиеся важнейшей составной частью живых организмов.

Поэтому стереохимия играет важную роль в химии и технологии полимеров, *биохимии*, медицине, фармакологии и т. д.

Одна из областей стереохимии — конформационный анализ, рассматривающий пространственную форму молекул.

СТЕХИОМЕТРИЯ

Стехиометрия (от греческих слов «стехион» — «элемент», «метрео» — «измеряю») — раздел *химии*, изучающий количественный состав веществ и количественные соотношения (масс, объемов) между реагирующими веществами. В *химической технологии* стехиометрические расчеты количественных соотношений реагирующих веществ имеют исключительную важность.

В их основе лежат законы сохранения массы веществ и энергии, постоянства состава, кратных отношений, а также газовые законы — *Гей-Люссака* (объемных отношений) и *Авогадро*. Это основные законы стехиометрии.

В результате изучения количественного состава многих веществ был установлен закон постоянства состава:

соотношение между массами элементов, входящих в состав данного соединения, постоянно и не зависит от способа получения этого соединения.

В соответствии с законом постоянства состава элементы соединяются друг с другом в строго определенных количественных соотношениях. В химию введены понятия эквивалента и эквивалентной массы («эквивалентный» означает «равноценный»).

Эквивалентом элемента называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в соединениях HCl , H_2S , NH_3 , CH_4 эквиваленты хлора, серы, азота, углерода соответственно равны 1 моль, 1/2 моля, 1/3 моля, 1/4 моля.

Масса 1 эквивалента элемента называется его эквивалентной массой. В приведенных выше примерах эквивалентные массы хлора, серы, азота, углерода соответственно равны $35/1 = 35$ г/моль, $32/2 = 16$ г/моль, $14/3 = 4,67$ г/моль, $12/4 = 3$ г/моль.

Эквивалентные массы находят либо по данным анализа соединений, либо на основании результатов замещения одного элемента другим.

По закону эквивалентов вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

Закон кратных отношений, установленный в 1803 г. английским химиком *Дж. Дальтоном*, гласит:

если два элемента образуют друг с другом несколько химических соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся в этих соединениях на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.

Таким образом, элементы входят в состав соединений строго определенными порциями. Например, эквивалентные массы углерода в составе диоксида (CO_2) и оксида (CO) углерода соответственно равны 3 г/моль и 6 г/моль; отношение этих масс будет равно 1:2.

Химические соединения переменного состава называются нестехиометрическими.

СТРОНЦИЙ

Стронций (лат. Strontium) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 38, атомная масса 87,62; относится к *щелочноземельным металлам*.

38	2
	8
Sr	18
	8
87,62	2

Этот элемент получил свое название от имени шотландской деревни Строншиан. Недалеко от нее в 1787 г. был найден минерал. В нем шотландские химики А. Кроуфорд и У. Круикшенк в 1787 г. обнаружили неизвестную ранее «землю». Металлический стронций впервые электролитическим способом получил английский химик *Г. Дэви* в 1808 г.

Стронций не принадлежит к числу редких элементов. В земной коре его содержится $3,4 \cdot 10^{-2}\%$ от общей массы. Обычно этот элемент присутствует в минералах *кальция*. Из собственных стронциевых минералов промышленное значение имеют лишь стронцианит SrCO_3 и целестин SrSO_4 .

Стронций — серебристо-белый, мягкий, пластичный металл (плотность 2,63 г/см³, $t_{\text{пл}} = 768^\circ\text{C}$, $t_{\text{к.п}} = 1390^\circ\text{C}$). Химически он очень активен, как и все щелочноземельные металлы. Степень окисления +2. Стронций непо-

СУРЬМА

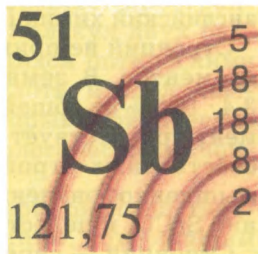
средственно соединяется при нагревании с *галогенами, фосфором, серой, углеродом, водородом* и даже с *азотом* (при температуре выше 400°C).

На практике стронций и его соединения применяются ограниченно. Стронций используют в электровакуумных трубках — для поглощения остатков воздуха и при выплавке бронз — для удаления из металла серы, фосфора и углерода. И в том и в другом случае используется высокая химическая активность стронция. Издавна использовали соединения стронция — нитрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, оксалат SrC_2O_4 и карбонат SrCO_3 — в составах для получения красных сигнальных огней. Некоторые соединения стронция входят в рецептуры стекол, глазурей и эмалей, придавая им почти зеркальный блеск, а также повышенную химическую и термическую стойкость. Карбонат стронция в наши дни применяют в производстве цветных телевизоров, галогениды используют в холодильной промышленности, медицине.

В 40-х гг. нашего века этот элемент, точнее его радиоактивный изотоп ^{90}Sr , стал печально знаменит. При испытаниях атомного оружия в атмосфере на Землю попадали радиоактивные *изотопы* различных элементов, но большинство из них быстро распадалось. А у изотопа ^{90}Sr период полураспада 27,7 года. Радиоактивный стронций может накапливаться в организме, особенно в костных тканях и костном мозге — органе кроветворения, что приводит к тяжелейшему заболеванию — лейкемии. Впрочем, радиоактивный стронций применяется и в мирных целях — в установках лучевой терапии, в дефектоскопах, в препаратах для снятия статического электричества с пленок и тканей.

СУРЬМА

Сурьма (лат. *Stibium*) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 51, атомная масса 121,75.



Сурьма — твердый металл серебристо-белого цвета с синеватым отливом. Однако в XVI — XVII вв. сурьму за металл не считали, относя ее к категории «полуметаллов», поскольку известная с доисторических времен сурьма не годилась для изготовления орудий труда. Полагают, что еще за 3000 лет до н. э. из сурьмы на Востоке делали сосуды, а ее соединения использовались для приготовления красок и косметических препаратов. Даже русское слово «сурьма» происходит от турецкого «сюрме» — так называли порошок для чернения бровей.

Содержание сурьмы в земной коре $5 \cdot 10^{-5}\%$ по массе. Основной материал, из которого добывают сурьму, — сурьмяный блеск Sb_2S_3 .

Как и многие другие простые вещества, сурьма существует в трех аллотропических модификациях (см. *Аллотропия*). Основная модификация сурьмы — кристаллическая серая, другие две модификации — аморфные — желтая и черная. Серая сурьма (температура плавления $630,5^{\circ}\text{C}$) настолько хрупкая, что ее кристаллы можно растолочь в порошок в фарфоровой ступке. По теплопроводности и электропроводности сурьма значительно уступает подавляющему большинству *металлов*.

Сурьму получают пирометаллургической и гидрометаллургической (см. *Металлургия*) переработкой концентратов или руды, содержащей 20 — 60% Sb.

В химическом отношении сурьма малоактивна. С кислородом взаимодействует при температуре выше 630°C . С азотом и водородом не вступает в реакцию. Углерод незначительно растворяется в расплавленной сурьме.

Сурьма вступает в реакции с хлором и другими *галогенами*, а при сплавлении — с серой. Она устойчива по отношению к воде, а также к разбавленным кислотам.

Сурьма чаще всего проявляет степени окисления +3 и +5. Соответственно она образует два *оксида*: Sb_2O_3 и Sb_2O_5 . У первого из них преобладают свойства основного оксида, второй — оксид кислотный. В целом химические свойства сурьмы похожи на свойства ее аналогов по группе — *мышьяка* и *фосфора*.

Сурьма входит в состав многих *сплавов*, чаще всего сплавов на основе *свинца* и *олова*. Обычно она повышает твердость сплавов. Важнейшие подшипниковые сплавы — баббиты — содержат от 4 до 15% сурьмы. В химическом машиностроении, в производстве



1. Впервые свойства и способы получения сурьмы были описаны в одной из алхимических книг в начале XVII в. 2. Сурьма применяется в производстве пластин для аккумуляторов. 3. Литера, изготовленная из типографского сплава гартблея. 4. Вкладыш коленчатого вала, который выполняет роль подшипника, делают из сплавов сурьмы. 5. Сплав сурьмы и свинца идет на изготовление высокопрочных труб для химической промышленности. 6. Сурьма входит в состав красителей для тканей и художественных красок (7). Сурьма необходима в производстве спичек (8), шрапнели и пуль (9). Сурьмяная бактерия (10) питается оксидом сурьмы (III).

аккумуляторов и кабеля широко применяется сплав гартблей, или твердый свинец, в составе которого от 5 до 15% сурьмы. Некоторые соединения сурьмы используют в производстве красителей, спичек, резины, полупроводниковых материалов.

Главная область применения сурьмы в наши дни — получение сплавов для отливки типографского шрифта, а также для художественного литья. Дело в том, что расплавленная сурьма при застывании расширяется и детали рисунка воспроизводятся очень четко.

СУСПЕНЗИИ

Суспензии — гетерогенные (неоднородные) системы (см. *Гетерогенные и гомогенные системы*), состоящие из твердых мелких частиц размерами от 10^{-4} см и выше, равномерно распределенных в жидкости. В литературе встречаются и другие названия этих систем: взвеси, дисперсии и т. д. При образовании твердых веществ в растворах часто получают суспензии с размерами частиц меньше 1 мкм. Они устойчивы длительное время без всякого перемешивания. Устойчивыми могут быть и суспензии более крупных частиц, если они диспергированы (распределены) в вязкой жидкости, например в расплавленном полимере. В других случаях они образуются только при энергичном перемешивании. Весенняя талая вода, несущая измельченные частицы песка и глины, — типичная суспензия.

Разнообразные суспензии используют в химической технологии. Их свойства зависят от размеров, формы, плотности частиц твердой фазы, от их способности набухать, слипаться и осаждаться на стенках труб и сосудов. Без суспензий невозможно обойтись в производстве бумаги, кирпича, бетона, пластиков, резин, керамики и в других процессах. Так, краски, используемые малярами, а также применяемые в типографиях для печатания книг, газет и журналов, являются специально стабилизированными суспензиями пигментов в связующем веществе — олифе.

Т

ТАЛЛИЙ

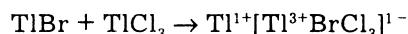
Таллий (лат. Thallium) — химический элемент III группы периодической системы Менделеева; атомный номер 81, атомная масса 204,37.



Этот элемент расположен в периодической системе между *ртутью* и *свинцом*, но он несравненно менее известен, чем его соседи. На то есть причины: таллий — элемент рассеянный, хотя и не очень редкий (в земной коре его больше, чем золота, серебра или ртути, — $4,5 \cdot 10^{-5}\%$ по массе). И открыт он сравнительно недавно — в 1861 г. Изучая отходы сернокислотных заводов новым тогда методом *спектрального анализа*, английский ученый У. Крукс обнаружил «след» нового элемента — ярко-зеленую спектральную линию. У. Крукс произвел название открытого металла от греческого слова «таллос», что означает «зеленая ветка», так как ярко-зеленая линия в спектре по цвету напоминала молодую листву.

По физическим свойствам мягкий серебристо-белый таллий (плотность $11,85 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 303,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 1457^\circ\text{C}$) больше всего похож на *свинец*, а по химическим — сходен с *металлами* I группы периодической системы. Вступая в реакции, таллий проявляет чаще степень окисления +1, нежели +3. Гидроксид одновалентного таллия TlOH , подобно соединениям *калия* и *натрия*, хорошо растворяется в воде и проявляет свойства сильного основания. Таллий растворим в кислотах и нерастворим в щелочах. Он активно взаимодействует с *галогенами* — хлором, бромом. Галогениды одновалентного таллия, подобно галогенидам *серебра*, нерастворимы

в воде и отличаются светочувствительностью. Галогениды одновалентного и трехвалентного таллия способны реагировать между собой с образованием комплексных соединений:

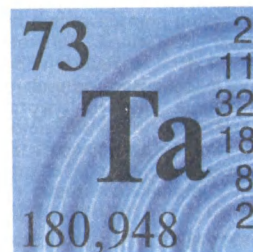


На практике таллий и его соединения применяются весьма ограниченно. *Сплавы* с *оловом* и *свинцом* используются в химической промышленности, а при добавлении к ним *сурьмы* получают очень хорошие материалы для изготовления подшипников. На эти сплавы *кислоты* не действуют. Амальгама таллия (8,5% Tl), затвердевающая при -59°C , используется в термометрах, жидкостных затворах и переключателях, работающих при низких температурах.

Таллий и его соединения ядовиты.

ТАНТАЛ

Тантал (лат. Tantalium) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 73, атомная масса 180,948.



Этот химический элемент назван по имени героя древнегреческого мифа — фригийского царя Тантала, который за жесткость был обречен на вечные муки голода, жажды и страха. Очевидно, шведский химик А. Экеберг испытал поистине «танталовы муки», пытаясь выделить в чистом виде открытую им в 1802 г. новую «землю» — так в те времена называли *оксиды*. Тантал оказался элементом химически стойким. Металлический тантал чистотой свыше 99,5% смогли получить лишь в 1905 г.

Тантал относится к редким элементам, содержание в земной коре $2 \cdot 10^{-4}\%$ по массе. Чаще всего в минералах он встречается вместе с *ниобием*. Разделить их чрезвычайно сложно, так как они очень близки по химическим свойствам. Тантал — светло-серый тяжелый металл (плотность $16,6 \text{ г/см}^3$) с весьма привлекательным комплексом физико-химических свойств. Он отличается высокой теплопроводностью, тугоплавкостью ($t_{\text{пл}} = 2996^\circ\text{C}$), малой химической активностью, а в чистом виде — и сравнительной простотой механической обработки. Тантал пластичен: из него можно делать не только листы, но и тончайшую фольгу.

Тантал сплавляется с медью, железом, никелем, алюминием, молибденом, вольфрамом. В соединениях степень окисления тантала обычно +5 (оксид Ta_2O_5).

Заставить тантал вступить в химическую реакцию не просто: по химической стойкости он превосходит все благородные металлы. Особенно стоек тантал к действию *кислот*.

Даже царская водка, растворяющая золото и платину, не действует на тантал. На него действует лишь плавиковая кислота HF , особенно при высоких температурах.

Аппаратура из тантала незаменима в химической промышленности — при производстве агрессивных веществ. В танталовых теплообменниках хорошо сочетаются два таких полезнейших качества, как химическая стойкость и практически не меняющаяся в процессе эксплуатации высокая теплопроводность. Но больше всего тантала используется в *металлургии* — в составе высокопрочных, жаростойких и коррозионно-стойких сталей, в которых очень нуждается ракетная и космическая техника. В электронике он применяется для изготовления деталей радиоламп и др.

Тантал отличается уникальным для *металлов* свойством приживаться в организме, не раздражая тканей. Танталовыми скрепками соединяют кровеносные сосуды, сухожилия, костную ткань.

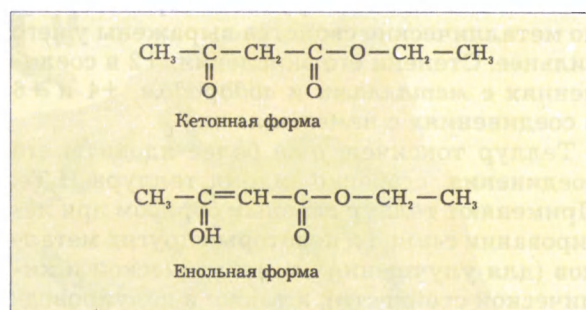
Тантал служит для изготовления некоторых зубоорудочных инструментов, игл для шприцев и др.

Металлический тантал в наши дни используется намного шире, чем любое из его соединений. Но и они полезны: оксид тантала, например, нужен для получения специальных стекол с высоким коэффициентом пре-

ломления световых лучей. Ta_2O_5 используют и как катализатор в производстве синтетического каучука.

ТАУТОМЕРИЯ

Таутомерия — динамическая *изомерия*, т. е. такое явление, когда вещество может существовать в виде двух или нескольких форм с разным химическим строением, претерпевающих взаимные переходы. Например, ацетоуксусный эфир (так для краткости называют этиловый эфир ацетоуксусной кислоты) существует в двух таутомерных формах — кетонной и енольной:



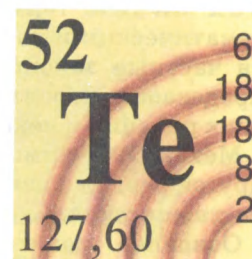
В названии енольной формы «ен» указывает на наличие углерод-углеродной кратной связи, «ол» — гидроксильной группы.

Таутомерное превращение катализируется, т. е. ускоряется *кислотами* и *основаниями* (см. *Катализ*).

Действуя на вещество тем или иным реактивом, химик может смещать равновесие в желательную для него сторону и получать производные либо кетона, либо енола. Однако полностью разделить таутомеры в большинстве случаев чрезвычайно затруднительно.

ТЕЛЛУР

Теллур (лат. Tellurium) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 52, атомная масса 127,60.



Открыт теллур в 1782 г. венгерским исследователем Ф. Мюллером фон Райхенштейном в золотоносной руде. Лишь через 16 лет немецкий химик М. Клапрот сумел доказать, что это вещество действительно новый элемент, и дал ему название «теллур» — от латинского «теллурис» — «Земля».

Теллур — элемент редкий, в земной коре его содержится всего $1 \cdot 10^{-7}\%$ по массе. Находят его в соединениях с золотом, свинцом, серой, селеном, ртутью, висмутом. Всего известно около 40 минералов, содержащих теллур.

Серебристо-белый теллур (плотность $6,25 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 990^\circ\text{C}$) внешне похож на сурьму. По химическим свойствам он близок к своим аналогам по группе — сере и селену, но металлические свойства выражены у него сильнее. Степени его окисления: +2 в соединениях с металлами и водородом, +4 и +6 в соединениях с неметаллами.

Теллур токсичен, еще более ядовиты его соединения, особенно гидрид теллура H_2Te . Применяют теллур главным образом при легировании свинца и некоторых других металлов (для улучшения их механической и химической стойкости), а также в полупроводниковой технике.

ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКАЯ

Раздел *физической химии*, название которого происходит от греческих слов «терме» — «теплота» и «динамис» — «сила». Изучает он превращение теплоты, работы и других видов энергии, сопровождающих химические и физико-химические процессы. Химическая термодинамика как самостоятельная дисциплина сформировалась в конце XIX в.

В основе классической термодинамики лежат несколько положений, выведенных из опыта. Они сформулированы в виде четырех начал термодинамики, а из них математическим и логическим путем выводятся частные закономерности, позволяющие предсказать вероятное направление химических реакций и некоторые свойства веществ.

Механизмы химических реакций изучает другой раздел физической химии — *кинетики химической*.

Основное понятие в термодинамике — система — некий объем, выделенный из

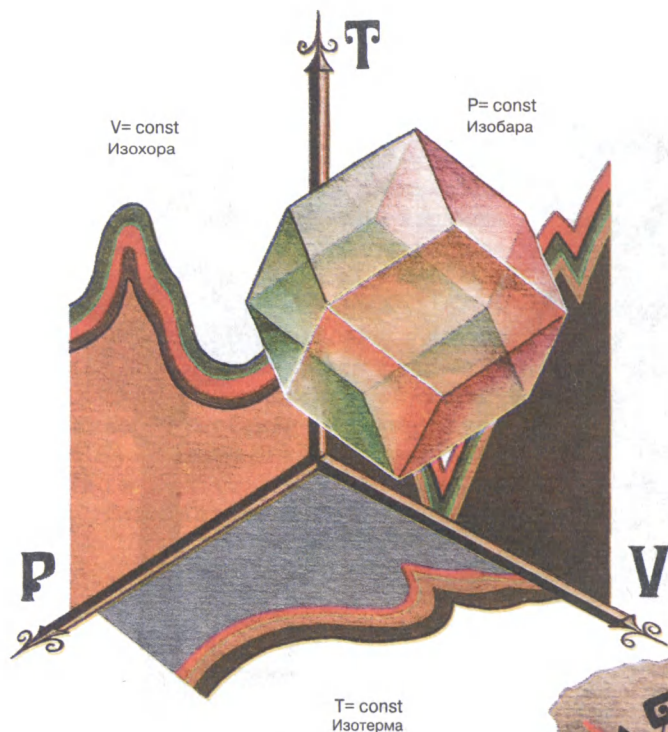
окружающей среды. Системой может быть смесь реагентов в колбе, промышленном реакторе, кусок твердого вещества, капля жидкости, пузырек газа, живая клетка или целый организм. Закрытая система может обмениваться с внешней средой только энергией, а открытая — также и веществом. Термодинамическими свойствами системы считают массу (m), объем (v), давление (P), температуру (T), плотность (ρ), концентрацию (C) и другие физические характеристики, а также специальные термодинамические функции: энтальпию, энтропию, свободную энергию, химический потенциал и т. д. Совокупность свойств определяет состояние системы. Вот простейшее уравнение состояния идеального газа: $pv = nRT$, где n — число молекул, а R — универсальная газовая

постоянная, равная $8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$. Кривые функциональных зависимостей термодинамических свойств, полученные при $T = \text{const}$, называются изотермами, при $p = \text{const}$ — изобарами, а при $v = \text{const}$ — изохорами.

Первое начало термодинамики сформулировано в середине XIX в. в результате работ немецких ученых Ю. Майера и Г. Гельмгольца и английского Дж. Джоуля. Оно записывается так: $Q = \Delta U + A$ и гласит: поглощенная закрытой системой теплота (Q) расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение ею внешней работы (A). Из первого начала вытекает постоянство теплового эффекта реакции, если она проводится при $v = \text{const}$ или $p = \text{const}$. При $p = \text{const}$ тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии (ΔH). Это термодинамическая функция: $H = U + pv$.

Второе начало термодинамики было определено немецким ученым Р. Клаузиусом и английским У. Томсоном (Кельвином) в середине XIX в. на основании изучения действия тепловых машин. Одна из его формулировок такова: невозможно создать машину, которая посредством кругового процесса будет только переносить теплоту от более холодного к более нагретому телу. Следствием этого начала является введение в термодинамику новой физической величины — энтропии (S) — меры упорядоченности молекулярного движения, характеризующей тепловое состояние тела.

Третье начало термодинамики сформулировал в 1906 г. немецкий физико-химик



$$Q = \Delta U + A$$



Как три координаты определяют положение тела в пространстве, так температура, объем и давление определяют состояние идеального газа. В соответствии с первым началом термодинамики воздушный шар, поглотивший тепло, нагрелся и поднялся вверх вместе с пассажирами, т. е. совершил работу.

Согласно второму началу термодинамики невозможно создать вечный двигатель. Энтропия может быть равна нулю только при абсолютном нуле и только у идеального кристалла, но ни того, ни другого в природе не существует.

В. Нернст: энтропия системы при стремлении температуры к абсолютному нулю не зависит от параметров системы и постоянна. Вскоре немецкий физик М. Планк дополнил эту теорему предположением, что энтропия всех тел при температуре абсолютного нуля равна нулю.

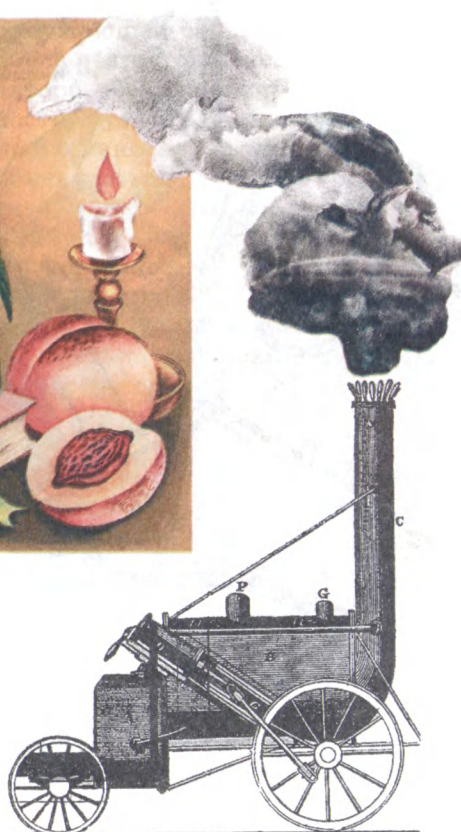
В начале 30-х гг. в термодинамику было введено положение о термическом равновесии, которое иногда называют нулевым законом термодинамики: две системы, находящиеся в термическом равновесии с третьей системой, состоят в термическом равновесии друг с другом.

В термодинамических расчетах большое значение имеют термодинамические потенциалы, обладающие размерностью энергии и получившие название свободных энергий: $F = U - TS$ — изохорно-изотермический





Любой объект материального мира является термодинамической системой. Все, что изображено на этом рисунке птица, вазочка с цветами и каждый цветок в отдельности, капля воды, свеча, — все это подчиняется непреложным законам термодинамики. Песочные часы, стакан и книгу можно назвать закрытыми, все остальные предметы — открытыми системами. Они обмениваются массой с окружающей средой: вода испаряется, свеча сгорает, попугай дышит и питается. Первым объектом изучения в термодинамике были тепловые машины



потенциал — энергия Гельмгольца, $G = H - TS$ — изобарно-изотермический потенциал — Гиббсова энергия, названные так в честь предложивших их ученых Г. Гельмгольца и Дж. Гиббса. Первая функция используется в расчетах процессов, протекающих при постоянном объеме, вторая — при постоянном давлении. Критериями самопроизвольного протекания процессов будут $\Delta F < 0$ или $\Delta G < 0$, а критерием равновесного процесса — $\Delta G = 0$, если система не совершает полезной работы (см. *Равновесие химическое*).

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия как раздел *физической химии* изучает тепловые явления при химических реакциях и физико-химических процессах (испарении, плавлении, полиморфных превращениях, растворении). Под тепловым эффектом понимают теплоту процесса при двух условиях — постоянстве объема или давления и отсутствии других

видов работы, кроме работы расширения; при этом исходные вещества и продукты рассматриваются как находящиеся при одинаковой температуре. Его измеряют методами *калориметрии*. Величины тепловых эффектов выражают в килоджоулях на 1 моль исходного или полученного вещества (кДж/моль) или в килокалориях на 1 моль (ккал/моль).

Изучаемые в термохимии процессы делятся на экзотермические (идущие с выделением теплоты) и эндотермические (протекающие с поглощением теплоты). Еще недавно в термохимических уравнениях записывали тепловой эффект экзотермических процессов со знаком «плюс», а эндотермических — со знаком «минус». Сейчас принято теплоту, выделившуюся при процессе, считать отрицательной, а поглощенную — положительной, поскольку тепловой эффект равен изменению величин, характеризующих тепловое состояние системы. Для изобарного процесса, идущего при постоянном давлении, такой величиной является энтальпия (теплосодержание) системы. Выделение те-

плоты при реакции отвечает уменьшению энтальпии, а поглощение теплоты — ее увеличению. Для изохорного процесса, идущего при постоянном объеме, такой величиной является внутренняя энергия; при выделении теплоты она убывает, при ее поглощении — возрастает.

Численные значения изменений энтальпии ΔH , внутренней энергии ΔU и некоторых других величин приводятся в соответствующих таблицах термохимических данных. Все данные отнесены к температуре 25°C ($298,15^\circ\text{K}$) и стандартным условиям — давлению 760 мм рт. ст. и наиболее устойчивым при этих давлении и температуре

агрегатным состояниям участников реакции. Из термохимических данных наиболее важны для практики величины изменения энтальпии ΔH_{298}^0 , так как чаще всего приходится иметь дело с изобарическими процессами. Для отдельных видов ΔH применяются особые названия: теплота образования $\Delta H_{\text{обр}}$ (тепловой эффект образования соединения из простых веществ), теплота сгорания $\Delta H_{\text{сгор}}$ (тепловой эффект при полном сгорании вещества) и др.

Величины тепловых эффектов пишутся в правой части термохимических уравнений. Например, уравнение реакции образования

ГЕРМАН ИВАНОВИЧ ГЕСС (1802 — 1850)



Русский химик, академик Петербургской академии наук, один из основателей современной *термохимии*.

Высшим научным достижением Гесса явилось открытие основного закона термохимии — закона постоянства сумм тепла. В 1840 г., изучая тепловые эффекты реакций *нейтрализации* растворов соляной кислоты едким кали и натром,

взятых в различных количествах, Гесс пришел к выводу: «Когда образуется какое-либо химическое соединение, то при этом всегда выделяется одно и то же количество тепла, независимо от того, происходит ли образование этого соединения непосредственно или же косвенным путем и в несколько приемов». В наши дни этот закон, который по существу выражает принцип сохранения энергии для химических реакций, получил название «закон Гесса».

В том же году Гесс выявил еще одну термохимическую закономерность, которой он дал название «закон термонеutrальности»: при смешении растворов нейтральных солей с одинаковой температурой температура смеси не изменится. Большое значение для практического определения тепловых эффектов имело наблюдение Гесса: при взаимодействии эквивалентных количеств различных сильных

кислот с сильными основаниями выделяется одинаковое количество теплоты.

Гесс понимал, что открытые им законы имеют очень важное значение для развития химии.

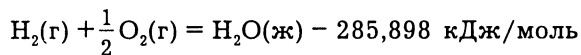
Основание *термохимии* — важный, но отнюдь не единственный вклад Гесса в развитие химической науки. Начиная с 1830 г. в созданной по его инициативе в Петербурге новой химической лаборатории Академии наук Гесс провел исследования состава уральских руд, кавказской нефти, древесной смолы, пчелиного воска. При исследовании руд он обнаружил четыре ранее неизвестных минерала. Один из них — теллурид серебра — впоследствии был назван гесситом. Гесс установил, что не все соединения, образующие кавказские нефти, одинаково взаимодействуют с серной кислотой. Впоследствии было доказано, что с серной кислотой активно реагируют ароматические углеводороды. Традиции Гесса по изучению *углеводородов* кавказской нефти в дальнейшем были продолжены русскими учеными *В. В. Марковниковым* и *Н. Д. Зелинским*.

Гесс усовершенствовал и металлургический процесс: он показал выгодность применения горячего воздушного дутья при выплавке чугуна для интенсификации производства (см. *Металлургия*).

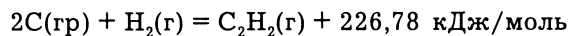
Наряду с научной работой Гесс много времени и сил отдавал преподаванию в высших учебных заведениях. Ученый написал первый оригинальный русский учебник по химии «Основания чистой химии», который с 1831 по 1849 г. выдержал семь изданий. В последнем издании Гесс первым среди русских ученых сделал попытку систематизации химических элементов, разделив неметаллы по сходству свойств на пять групп.

ТЕХНЕЦИЙ

жидкой воды из газообразных водорода и кислорода пишут так:



Образование ацетилена из графита (гр) и газообразного (г) водорода изображается уравнением:



Тепловые эффекты процессов не всегда могут быть определены экспериментально. В таких случаях их вычисляют, пользуясь основным законом термохимии, открытым в 1840 г. русским химиком Г. И. Гессом: тепловой эффект процесса зависит только от начального и конечного состояний системы, но не от промежуточных стадий процесса. Как установили еще в начале 1780-х гг. французские ученые А. Лавуазье и П. Лаплас, теплота образования соединения равна теплоте его разложения. В свою очередь, законы Гесса и Лавуазье являются следствием закона сохранения массы веществ и энергии.

Закон Гесса позволяет складывать и вычитать термохимические уравнения, т. е. поступать с ними так, как с обычными уравнениями в алгебре. Например, требуется определить тепловой эффект перехода графита (гр) в алмаз (алм). Осуществить этот процесс в калориметре невозможно. Однако на основании закона Гесса прямой переход графита в алмаз и тот же переход через промежуточную стадию — образование CO_2 — должны сопровождаться одинаковым тепловым эффектом.

Теплоты образования (и другие термохимические данные) принадлежат к важнейшим физико-химическим константам и широко применяются как в исследовательских работах, так и в различных областях техники, в частности в химической технологии, металлургии, теплотехнике. Тепловой эффект сгорания топлива выражают в мегаджоулях ($1 \text{ МДж} = 10^6 \text{ Дж}$) на 1 кг твердого или жидкого топлива и на 1 м^3 газообразного.

Приведем средние теплоты сгорания наиболее распространенных видов топлива:

Дрова — 10,2 МДж/кг

Каменный уголь — 28 — 34 МДж/кг

Мазут — 39,2 МДж/кг

Бензин — 44 МДж/кг

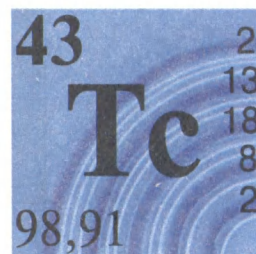
Природный газ — 31 — 38 МДж/м³

Доменный газ — 3,6 — 4,6 МДж/м³

Теплоты сгорания пищевых продуктов постоянно применяются для расчета рационов питания.

ТЕХНЕЦИЙ

Технеций (лат. Technetium) — искусственно синтезированный радиоактивный химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 43, атомная масса 98,91.



Технеций — первый химический элемент, искусственно приготовленный методами ядерного синтеза. Название «технеций» происходит от греческого слова «технетос», означающего «искусственный». Долгое время клетка № 43 периодической системы пустовала, и ученые терялись в догадках, почему соответствующий элемент никак не удается обнаружить в природе. В начале 30-х гг. было теоретически доказано (см. *Изотопы*), что этот элемент может иметь только радиоактивные изотопы.

Поэтому и встал вопрос о его синтезе.

13 июля 1937 г. итальянские ученые К. Перрье и Э. Сегре заявили, что из молибденовой пластинки, облученной на циклотроне ядрами дейтерия (см. *Водород*), им удалось выделить следы нового элемента. Химическую природу элемента № 43 определяли на ничтожных количествах (10^{-10} г), но этого оказалось достаточно, чтобы установить сходство технеция с марганцем, как и следовало из его местоположения в периодической системе.

Технеций ныне получают в достаточно больших количествах при делении урана в ядерных реакторах: из 1 кг ^{235}U образуется около 600 мг ^{99}Tc — одного из самых долго-

живущих изотопов элемента № 43 с периодом полураспада $2,12 \cdot 10^5$ лет. Всего синтезировано около 20 изотопов технеция. Удалось выделить и природный технеций, образующийся при спонтанном делении урана. Сенсационным событием оказалось обнаружение технеция в атмосфере некоторых звезд. Это наблюдение подтвердило, что в звездах и поныне происходит процесс синтеза элементов.

Металлический технеций серебристо-серого цвета, плотность технеция $11,487 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 2200^\circ\text{C}$, $t_{кип}$ около 4600°C .

По химическим свойствам технеций близок к марганцу и особенно к рению, в соединениях проявляет степени окисления от -1 до $+7$. При взаимодействии технеция или его соединений с кислородом образуются оксиды Tc_2O_7 и TcO_2 , с хлором и фтором — галогениды TcX_6 , TcX_5 , TcX_4 , с серой — сульфиды Tc_2S_7 и TcS_2 . Технеций входит также в состав координационных и элементоорганических соединений. В ряду напряжений технеций стоит правее водорода; он не реагирует с соляной кислотой, но легко растворяется в азотной и серной кислотах.

Технеций — перспективный металл в технике. Он может использоваться как катализатор, высокотемпературный и сверхпроводящий материал. Находят применение и соединения технеция. Например, растворы соли KTcO_4 используют как ингибиторы коррозии.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ В ЛАБОРАТОРИИ

Это комплекс приемов и обязательных правил, которые нужно выполнять при обращении с химическими веществами и при любых работах в химических лабораториях.

Условия работы в лаборатории таковы, что никогда не следует забывать об осторожности. С бытовым газом, который горит в плите на кухне, следует обращаться осторожно. Электроприборы и даже электропроводка при неисправности могут дать короткое замыкание.

Множество веществ, применяемых в химической лаборатории, в большей или меньшей

степени ядовиты, некоторые из них способны вызывать ожоги при попадании на кожу и в глаза. Практически все органические и многие неорганические вещества огнеопасны. Есть химические вещества, которые приятно пахнут и не вызывают ожогов, но через некоторое время после вдыхания таких паров у человека появляется аллергия или заболевание внутренних органов.

Однако без химии обойтись нельзя: она составляет одну из основ современного производства.

В химическом производстве, например, такой полимер, как поликарбонат, получают из ядовитого газа фосгена. Ядовит аммиак, но из него делают удобрения.

И с самым ядовитым, самым коварным веществом можно безопасно работать, если хорошо знать его свойства.

Когда новый сотрудник приходит в химическую лабораторию или на химический завод, его прежде всего обучают правилам безопасной работы. Если создаются новые вещества или разрабатываются новые процессы, то обязательно проводятся специальные испытания на пожароопасность, на токсичность и после этого составляются правила техники безопасности.

В химической лаборатории особенно осторожно следует работать с веществами, свойства которых незнакомы. Ничего нельзя пробовать на вкус, нюхать реагенты нужно с большой осторожностью. Начинать работу следует с маленькими порциями вещества. Прежде чем приступить к опыту, необходимо продумать до мелочей, что и как делать, какие могут быть опасности и как их избежать или нейтрализовать.

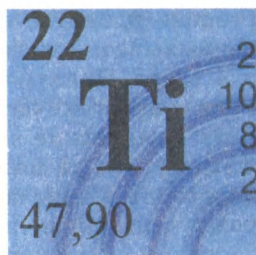
Нельзя курить в пожаро- и взрывоопасных местах. Не следует пить из лабораторной посуды, приносить в лабораторию пищевые продукты. Нужно пользоваться специальными рукавицами, защитной маской или противогазом, когда это необходимо. Закончив опыты, необходимо тщательно вымыть руки.

Нужно уметь решительно и правильно действовать, если несчастье случилось с кем-то рядом, справиться с начинающимся пожаром.

Самое главное: работая в химической лаборатории, всегда необходимо помнить об осторожности, не торопиться, знать и соблюдать основные правила техники безопасности.

ТИТАН

Титан (лат. Titanium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 22, атомная масса 47,90.



Этот элемент в виде диоксида — белого кристаллического порошка TiO_2 — открыли в конце XVIII в. английский минералог У. Грегор (1791) и немецкий химик М. Клапрот (1795), который и назвал новый элемент титаном. (Титаны в древнегреческой мифологии — исполины, дети бога Урана и богини Геи.) Восстановить оксид титана до металла этим ученым не удалось. Металлический титан был впервые получен лишь в 1910 г. американским ученым М. Хантером. Сильно загрязненный примесями, он был хрупок, непрочен, а поэтому не представлял интереса для техники. И только в 1925 г. голландские ученые А. Ван-Аркел и И. де Бур смогли получить титан высокой чистоты.

Титан — один из самых распространенных в природе металлов, его содержание 0,57% от общей массы земной коры. Известно около 70 его минералов. Важнейшие минералы титана — титаномagnetиты $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$, ильменит FeTiO_3 , рутил TiO_2 .

Титан — довольно активный металл. При высокой температуре он реагирует с галогенами, кислородом, серой, азотом, углеродом. На воздухе на поверхности металла образуется прочная защитная оксидная пленка, поэтому титан не поддается коррозии ни на воздухе, ни в морской воде, на него не действуют азотная кислота и царская водка. Титан растворяется лишь в плавиковой кислоте. Чистый титан — серебристо-белый металл, ковкий, пластичный, прочный и легкий. Он почти вдвое легче железа (плотность $4,5 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1668^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 3230^\circ\text{C}$), а по прочности превосходит многие стали. В пользу титана говорит и его сравнение с алюминием. По прочности титан превосходит его в 6, а по твердости в 12 раз и к тому же может работать при более высокой температуре.

Титан широко используют не только в авиации, но и в других видах транспорта. Все шире жаропрочные и стойкие к агрессивным

средам сплавы на титановой основе применяют в химическом машиностроении.

Из соединений титана практически наиболее важны диоксид TiO_2 , на основе которого делают, например, титановые белила — самую лучшую белую краску, и титанат бария BaTiO_3 — один из лучших сегнетоэлектриков (см. Барий).

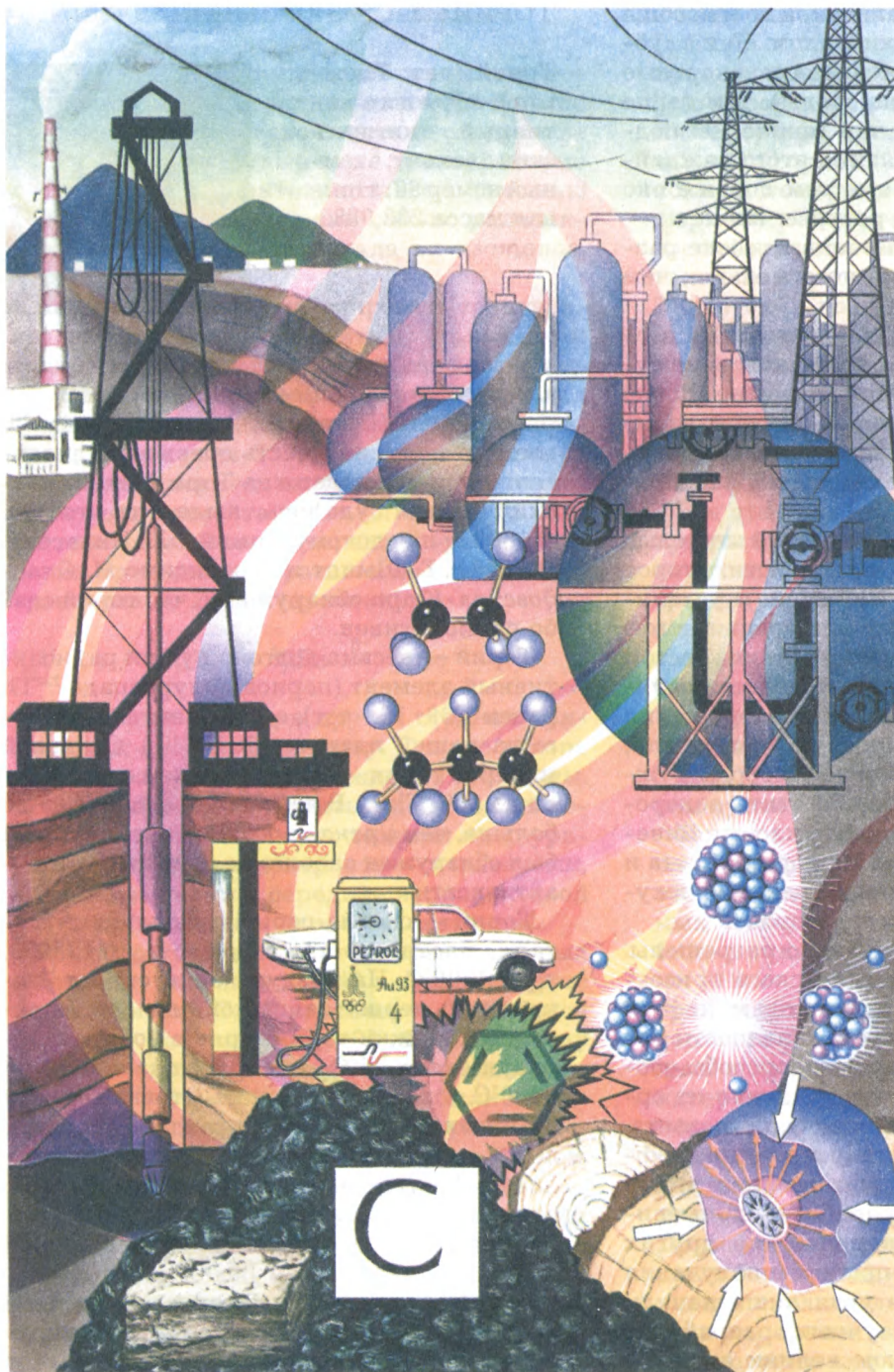
ТОПЛИВА

Это понятие объединяет группу горючих веществ, основу которых составляет углерод. Назначение топлив — получить при сжигании тепловую энергию. Но при этом все, без исключения, топлива уже служат или могут стать важным сырьем для химической промышленности. Понятие «топливо» — более широкое, чем понятие «горючие ископаемые». Помимо каменного и бурого угля, нефти, природного газа, торфа, горючих сланцев и природных битумов к топливам относятся также и древесина.

По количеству заключенной в них энергии топлива неравноценны. Поэтому в справочниках часто встречается понятие «условное топливо» и тонна условного топлива (сокращенно — т.у.т.) принята за единицу измерения топливных ресурсов в энергетике.

Главные энергоносители нашего времени — нефть, природный газ и уголь. В конце 1970-х гг. в мире ежегодно производилось количество энергии, эквивалентное 9 млрд. т.у.т. 47% этой энергии приходилось на нефть, 30% — на уголь и 17% — на газ. Остальные 6% — суммарное количество энергии из всех иных источников (другие виды топлива, энергия, полученная на гидро- и атомных электростанциях, солнечных, ветряных, приливных и других энергоустановках).

Особое место среди всех видов топлива занимает нефть. И дело не только в том, что из нефти несравненно легче, чем, например, из угля, получить жидкие топлива для автомобилей, самолетов, морских судов, тепловозов. До начала 70-х гг. добыча одной т.у.т. в виде нефти обходилась значительно дешевле, чем получение того же количества энергии из других источников. Поэтому потребности энергетики стремились удовлетворить в первую очередь за счет нефти. Каждый год открывались новые месторождения, закладывались новые скважины.



К топливам относятся вещества, основную часть которых составляет углерод. Это уголь, горючие сланцы, газ, нефть, торф, древесина. Ядерное топливо — это вещества, ядра которых делятся под действием нейтронов, выделяя при этом энергию.

И все чаще и тревожнее звучит вопрос: а на сколько лет или десятилетий человечеству хватит нефти? Оценки специалистов неоднозначны: 20, 30, 50 лет. Впрочем, исчерпание нефтяных ресурсов в ближайшие десятилетия предсказывалось еще в XIX в.

Пессимистические прогнозы не оправдались. Может быть, та же участь постигнет и нынешние?

Но в любом случае нефть становится все дороже. Новые месторождения открываются либо на больших глубинах, либо в необжи-

тых, труднодоступных районах, а то и вообще под морским или океанским дном. Чем глубже скважины, чем протяженнее транспортные пути (в том числе трубопроводы), тем выше себестоимость нефти. И чем ближе мы подходим к границам истощения этого важнейшего ископаемого горючего, тем дороже оно становится. А нефтяные ресурсы планеты — и геологические, предполагаемые, и уже разведанные, реальные — намного меньше, чем угля.

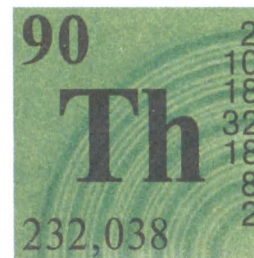
В последние годы топливная проблема обострилась в подавляющем большинстве государств. И в нашей стране предстоит не только развивать более совершенные способы добычи природного топлива, но и разрабатывать методы его рациональной химической переработки.

Нефтехимия давно стала важной отраслью перерабатывающей промышленности, второе рождение переживает в наши дни и углехимия, но сделать предстоит еще очень многое. Превращение угля в жидкие топлива, в том числе моторные, — одна из важнейших научно-технических проблем. Пути ее решения ясны. Во-первых, органическую массу угля, состоящую главным образом из углерода, нужно по меньшей мере вдвое обогатить водородом. Во-вторых, нужно удалить из угля минеральные примеси, избыток кислорода, азота и серы. И наконец, в-третьих, снизить молекулярный вес полученных углеводородов.

Все три задачи принципиально разрешены. Реакции гидрирования (химического присоединения водорода к углеводородам нефти) широко используются в промышленности органического синтеза. Известны и способы обогащения угля, связывания и удаления из органической массы кислорода, серы и азота. Наконец, процессы крекинга (разложения нефтяных продуктов при высоких температурах), используемые в нефтепереработке, применимы и при химической переработке других горючих ископаемых. Но процессы получения искусственной нефти из угля лишь начали выходить из стадии научных разработок на производство. Слишком велики затраты энергии и сырья. Агрегаты, в которых происходит ожижение угля, работают при высоких температуре и давлении. Жидкое горючее из угля обходится пока намного дороже, чем из нефти. Работы в этом важнейшем направлении использования твердого топлива продолжают.

ТОРИЙ

Торий (лат. Thorium) — радиоактивный химический элемент; атомный номер 90, атомная масса 232,038.



Этот элемент открыл в 1828 г. шведский ученый *Й. Берцелиус* в минерале с острова Лёвен (Норвегия), а свое название элемент получил в честь древнескандинавского бога-громовержца Тора. Металлический торий удалось выделить только в 1882 г. шведскому химику Л. Нильсону. В 1898 г. Г. Шмидт и независимо М. Склодовская-Кюри обнаружили, что торий слабо радиоактивен.

Торий — весьма долгоживущий радиоактивный элемент (период полураспада ^{232}Th равен $1,39 \cdot 10^{10}$ лет), его сравнительно много на нашей планете ($8 \cdot 10^{-4}\%$). Основной минерал тория — монацит, в нем содержится до 10% ThO_2 . В земной коре тория даже больше, чем урана, и поэтому элемент № 90 был обнаружен задолго до открытия радиоактивности.

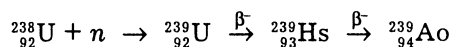
Торий — светло-серый тугоплавкий металл, плотность $11,72 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 4200^\circ\text{C}$. На воздухе он тускнеет, покрываясь черной защитной пленкой. Порошок и стружки тория горят в воздухе, образуя оксид ThO_2 , который плавится при 3200°C и химически очень стоек. Торий в обычных условиях реагирует со *фтором*, а при нагревании — с остальными *галогенами*. Металл взаимодействует с азотной, серной и плавиковой кислотами, легко растворяется в соляной кислоте и царской водке.

Торий представляет интерес для атомной энергетики. Под действием *нейтронов* природный *изотоп* тория ^{232}Th превращается в ядерное горючее ^{233}U — уран-233. Торий применяют для легирования магниевых и других сплавов, используемых в ракетной технике. ThO_2 используют как огнеупорный материал, соединения тория применяют в составе катализаторов в органическом синтезе.

ТРАНСУРАНОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Так называют химические элементы, которые имеют порядковые номера больше 92, т. е. в периодической системе следуют за ураном. Все известные ныне трансуранные элементы были синтезированы с помощью ядерных реакций; все они сильно радиоактивны, периоды полураспада их изотопов, как правило, малы.

Впервые пытался синтезировать трансуранные элементы знаменитый итальянский физик Э. Ферми. В 1934 г. он облучал мишень из урана нейтронами. Ученый рассуждал так: изотоп уран-238, захватив нейтрон, превращается в уран-239, который, испустив β -частицу, становится изотопом первого трансуранового элемента с $Z = 93$. Ферми назвал его гесперием. В свою очередь, β -распад гесперия приводит к образованию следующего трансурана с $Z = 94$ (аузония):



Некоторые ученые в других странах приходили к подобному выводу. Однако вскоре выяснилось, что эти рассуждения ошибочны. «Трансуранные» элементы в действительности оказались осколками деления ядер урана под действием нейтронов — элементами, расположенными в середине периодической системы (например, барием и лантаном).

Эпоха достоверного синтеза трансуранных элементов началась в 1940 г. Американские исследователи Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон получили нептуний ($Z = 93$). В том же году Г. Сиборг с сотрудниками синтезировали плутоний ($Z = 94$). Новые элементы были названы в честь планет Нептуна и Плутона, расположенных в Солнечной системе за Ураном.

В настоящее время известно более 15 изотопов нептуния и столько же плутония. Их продолжительность жизни (за исключением ${}^{244}\text{Pu}$) значительно меньше возраста Земли. Вот почему они не сохранились на нашей планете со времени ее образования. Изотопы последующих трансуранных элементов имеют еще меньшие периоды полураспада.

После получения первых трансуранов синтез новых успешно продолжался, и за 15 лет, начиная с 1940 г., в периодическую систему Менделеева вошли 9 новых символов искусственных элементов. В 1944 — 1945 гг. появились на свет америций ($Z = 95$, названный

в честь Америки) и кюрий ($Z = 96$ — в честь П. Кюри и М. Склодовской-Кюри). В 1949 г. пришла очередь берклия ($Z = 97$, по названию города Беркли в американском штате Калифорния), а годом позже был синтезирован калифорний ($Z = 98$). Элементы с порядковыми номерами 99 и 100 (эйнштейний и фермий) первоначально были обнаружены среди большого числа продуктов экспериментального термоядерного взрыва на атолле Эниветок, а позже получены в лабораториях. Наконец, в 1955 г. мир узнал о синтезе менделевия ($Z = 101$), названного в честь автора открытия периодического закона. В седьмом периоде таблицы Менделеева выстроились в ряд символы: Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md...

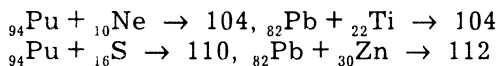
Все эти трансуранные элементы были получены благодаря применению легких бомбардирующих частиц: нейтронов, протонов, дейтронов (ядер тяжелого изотопа водорода) или альфа-частиц. В качестве мишеней использовались элементы, заряды ядер атомов которых были на 1 или на 2 меньше, чем у элемента — продукта синтеза. Например, плутоний-239 получался в результате ядерной реакции: ${}_{94}^{239}\text{Pu}(\alpha, n){}_{96}^{242}\text{Cm}$, а калифорний-245 таким путем: ${}_{98}^{245}\text{Cf}(\alpha, n){}_{100}^{248}\text{Fm}$.

По мере продвижения в область все больших значений Z трудности синтезов заметно возрастали. Периоды полураспада получаемых изотопов становились все меньше, а работа с сильно радиоактивными препаратами — все опаснее. Количества тяжелых трансуранных элементов, с которыми приходилось работать исследователям, измерялись в лучшем случае микрограммами. Вот интересный факт: мишень из эйнштейния, использовавшаяся для синтеза менделевия, содержала всего... 10^9 атомов элемента № 99. Поэтому темпы синтеза последующих трансуранных элементов резко замедлились. Применение легких бомбардирующих частиц стало бесполезным, так как не удавалось накопить сколько-либо заметного количества, скажем, элементов с $Z = 100$ и 101 для использования их в качестве мишеней.

Дальнейшее освоение трансуранового «материка» требовало разработки новых идей и новых методов синтеза. Для искусственного получения элементов с трехзначными порядковыми номерами ученые взяли на вооружение ускоренные тяжелые ионы.

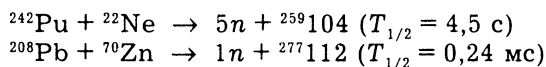
Может быть два варианта комбинаций: бом-

бардирующая частица — мишень. Либо уран или накопленные в реакторах актиноиды облучают ионами сравнительно легких элементов — от ${}^8\text{O}$ до ${}^{20}\text{Ca}$. Либо тяжелые стабильные элементы, например, такие, как таллий, свинец или висмут, бомбардируют ионами более тяжелых элементов — от ${}^{18}\text{Ar}$ до ${}^{30}\text{Zn}$. Примерами могут служить такие ядерные реакции:



Очевидно, что во всех случаях используются комбинации изотопов с вполне определенными массовыми числами. Мишень представляет собой круглое «пятно» металла или оксида бомбардируемого элемента толщиной порядка микрометра на специальной подложке — фольге из алюминия или бериллия. Скорость бомбардирующих ионов должна быть близка к $1/10$ скорости света, чтобы они могли преодолеть кулоновский барьер ядер мишени. Ускоряются ионы на специально сконструированных циклотронах.

В ядерных реакциях на тяжелых ионах первоначально образуются составные ядра, находящиеся в сильно возбужденном состоянии. Почти все они мгновенно распадаются на два примерно равных осколка. Однако в очень редких случаях они успевают испустить несколько нейтронов и, как принято говорить, охлаждаются. В результате образуются определенные изотопы тяжелых трансурановых элементов, например:



Подсчитано, что при современной технике эксперимента за сутки может быть получено до 10^{12} составных ядер. Из них для элемента 104 «останутся в живых» тысячи, тогда как для элементов с $Z = 110 — 112$ не более одного. Таким образом, ученым, как правило, приходится иметь дело буквально с единичными атомами да еще с очень малыми периодами полураспада, в самом лучшем случае измеряющимися минутами. Поэтому синтез и идентификация изотопов элементов с очень большими порядковыми номерами оказываются сложнейшей научно-технической задачей. Она на протяжении долгих лет успешно решалась в специальных исследовательских центрах США (Беркли и другие), нашей страны (Дубна); сравнительно недавно к ним при-

соединилась германская лаборатория в Дармштадте. Результаты, получаемые учеными разных стран, нередко не совпадали, а то и противоречили друг другу. Это порождало острые дискуссии о приоритете открытий, и один и тот же элемент часто фигурировал под различными названиями. Так, в нашей стране элементы с $Z = 104$ и 105 именовались соответственно курчатовий (Ku) и нильсборий (Ns), тогда как в США для них были предложены названия резерфордий (Rf) и ганий (Ha). Также были разноречия в именах для 102-го и 103-го элементов. Для того чтобы разобраться в непростой ситуации, на рубеже 80 — 90-х гг. приступила к работе группа независимых экспертов. Детально проанализировав огромный массив накопленных данных для элементов — по 109-й включительно, она пришла к выводу: ученым Дубны принадлежат независимые открытия элементов 102, 104 и 105, а также определенный вклад в открытие элементов 103 и 108; за американскими исследователями признаны заслуги в деле синтеза четырех элементов; за немецкими — трех. Далее, требовалось окончательно решить вопрос о названиях, для чего была создана специальная номенклатурная комиссия. Но только в конце августа 1997 г. были окончательно сформулированы и утверждены предложения о наименованиях и символах элементов с порядковыми номерами 101—109. За элементами с $Z = 101 — 103$ сохраняются уже много лет использующиеся названия, соответственно менделевий, nobelий и лоуренсий (символы Md, No, Lr). Элемент 104 теперь будет именоваться резерфордием, Rf (в честь основателя ядерной физики Э. Резерфорда); элемент 105 — дубнием, Db (по названию города Дубна); элемент 106 — сиборгием, Sg (в честь американского ученого Г. Сиборга, внесшего фундаментальный вклад в осуществление синтеза нескольких трансурановых элементов); элемент 107 — борием, Bh (в честь Н. Бора); элемент 108 — хассием, Hs (по названию германской земли Гессен, где расположен город Дармштадт), наконец, элемент 109 — мейтнерием, Mt (по имени немецкой ученой Л. Мейтнер, которая была пионером в области изучения деления урана под действием нейтронов). Вопрос о названиях элементов с $Z = 110 — 112$ пока не обсуждался, поскольку в данном случае предстоит разобраться, какой исследовательской группе принадлежит наиболее весомый вклад в осуществление их синтезов.

У

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды — вещества, молекулы которых состоят из атомов *углерода* и *водорода*. Углеводороды и их разнообразные производные являются органическими соединениями (см. *Органическая химия*).

Углеводороды разделяют: на алканы, или *насыщенные углеводороды*, общая формула этих веществ C_nH_{2n+2} ; алкены, или олефины, общая формула C_nH_{2n} ; алкины, или ацетиленовые углеводороды, общая формула C_nH_{2n-2} ; алкадиены, общая формула C_nH_{2n-2} ; циклоалкадиены, общая формула C_nH_{2n-4} (см. *Ненасыщенные углеводороды*). Все эти и другие подобные углеводороды, в основе молекул которых лежит углеродная цепь атомов, называются *алифатическими соединениями*.

К углеводородам относят и циклоалканы (общая формула C_nH_{2n}), и их непредельные производные. Молекулы таких соединений включают в себя замкнутые циклы атомов углерода. Эти вещества называются также *алициклическими соединениями*.

Особый класс углеводородов составляют бензол и его производные (общая формула C_nH_{2n-6}), исторически получившие название *ароматических соединений*.

Углеводороды составляют гомологические ряды (см. *Гомология*), т. е. совокупности веществ, близких по своим химическим свойствам и строению, в которых каждый последующий член отличается от предыдущего на звено CH_2 (гомологическая разность).

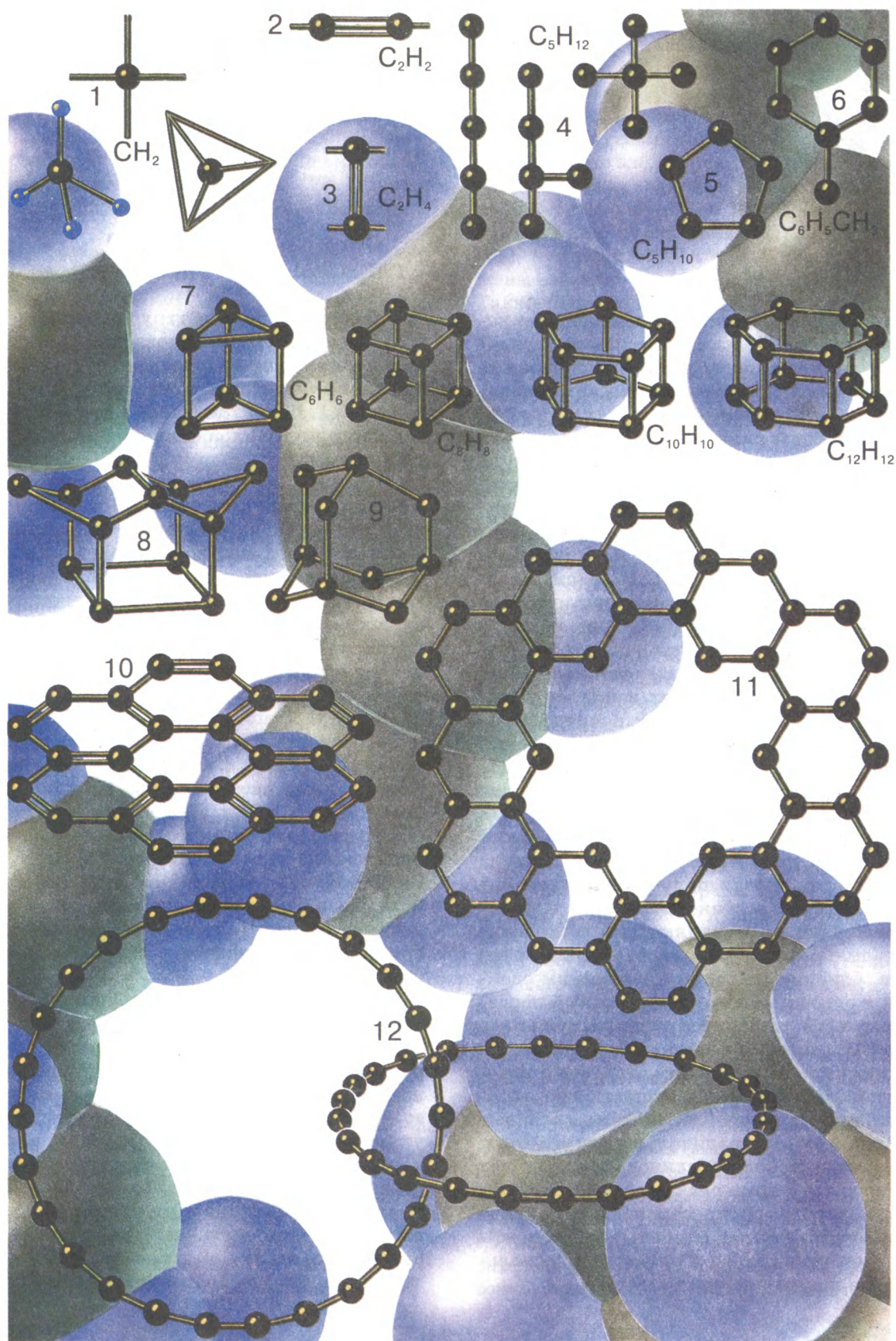
В химическом отношении отдельные классы углеводородов могут существенно отличаться друг от друга. Так, алканы, склонные только к реакциям радикального замещения, далеки от алкенов и алкинов, для которых особенно характерны реакции *присоединения*.

Углеводороды распространены в природе главным образом как основные компоненты нефти и горючего газа. Они успешно используются в промышленности и быту.

УГЛЕВОДЫ

Углеводы — большая группа органических соединений природного происхождения. Они входят в состав всех живых организмов. Название «углеводы» предложено немецким химиком Г. Шмидтом в 1844 г. как общее для всех органических соединений, состав которых выражается формулой $C_m(H_2O)_n$. Отсюда и термин, корни которого следует искать в словах «углерод» и «вода». Однако химически этот термин не совсем верен; в наше время известно множество углеводов, в которых соотношение кислорода и водорода совсем не такое, как в воде, например углевод дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$. И наоборот, у некоторых веществ, не имеющих никакого отношения к углеводам, соотношение кислорода и водорода точно такое же, как в воде: уксусная кислота — $C_2H_4O_2$, молочная кислота — $C_3H_6O_3$ и т. д. Известны углеводы, в состав которых наряду с *углеродом, водородом и кислородом* входят также азот или сера. Не удивительно, что еще в 1927 г. Международная комиссия по реформе *химической номенклатуры* предложила употреблять вместо этого термина другие — «глюциды» или «глициды», показывая тем самым, что это вещества, подобные глюкозе. Но термин «углеводы» до сих пор широко применяют и в химии, и в медицине.

Углеводы — чрезвычайно обширная группа природных соединений, тем не менее все их многообразие довольно легко классифицируется, если в основу классификации положить способность этих веществ к *гидролизу* — расщеплению водой на более простые углеводы. К простейшим углеводам, моносахаридам (простым сахарам) относятся глюкоза и фруктоза. Они не подвержены гидролизу. Олигосахариды (от греческого «олигос» — «немногочисленный») — дисахариды: сахароза, лактоза и др.; трисахариды и т. д. — гидролизуются с образованием моносахаридов.



Углевородороды 1 — простейший насыщенный углеводород метан CH_4 , 2 — в молекуле ацетилена C_2H_2 атомы углерода соединены тройной связью, 3 — молекула этилена C_2H_4 , 4 — пентан C_5H_{12} существует в трех формах, все они показаны на рисунке; 5 — циклопентан; 6 — молекула толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, одного из самых простых ароматических соединений; 7 — у призматов молекулы построены в виде трех-, четырех-, пяти- или шестигранной призмы, кубан — один из призматов, 8 — твистан, 9 — адамантан; 10 — плоская молекула кекулена и 11 — коронана, 12 — так построена молекула катенанов. На рисунке не показаны атомы водорода, даны лишь углеродные остоны различных углеводородных молекул.

дов. Целлюлоза, крахмал — это полисахариды («поли» означает «много»). По своим физическим свойствам эти вещества не похожи на сахара, но полисахариды гидролизуются с образованием сотен и тысяч молекул моносахаридов.

Углеводы чрезвычайно важны для жизнедеятельности: при их окислении выделяется необходимая организму энергия. Кроме того, они участвуют в построении сложных белков, ферментов, гормонов. К углеводам относятся и такие жизненно необходимые вещества, как гепарин, витамины С и B_{15} , а также известный антибиотик стрептомицин.

ПЬЕР ЭЖЕН МАРСЕЛЕН БЕРТЛО (1827 — 1907)



Французский ученый, академик Парижской академии наук, крупный политический и общественный деятель. Он провел классические синтезы углеводородов, внес значительный вклад в развитие термодинамики, химической термодинамики, кинетики химической.

Знаменитый русский естествоиспытатель К. А. Тимирязев назвал Бертло «Лавуазье XIX

столетия». Как и А. Л. Лавуазье, Бертло известен работами в различных областях знаний: физике и химии, философии и археологии, истории науки и физиологии... Будучи профессором наиболее известного института Франции — Коллеж де Франс и министром народного просвещения, он многое сделал для улучшения преподавания естественных наук. По различным областям знаний им было написано около 2500 работ. Бертло был избран членом почти всех академий и научных обществ мира (в 1876 г. — иностранным членом-корреспондентом Петербургской академии наук).

В середине 1850-х гг. он изучил состав и свойства органических соединений различных классов глицерина, метилового спирта, бензола, нафталина, ацетилена, этилена и многих других веществ — и разработал методы их синтеза. Нагревая в запаянных трубках глицерин с насыщенными кислотами (стеариновой, пальмитиновой и др.), он получил сложные эфиры глицерина. Проанализировав состав и свойства этих веществ, Бертло доказал в середи-

не 50-х гг., что они являются основой животных и растительных жиров. Это открытие вслед за работами Ф. Велера и других химиков-органиков нанесло окончательный удар по представлениям приверженцев идеалистической теории «жизненной силы». Они считали, что основные вещества (белки, жиры, углеводы), из которых состоят живые организмы, невозможно получить в лаборатории. На основании исследований химиков-органиков впоследствии была создана промышленность пищевых жиров.

В течение 50 лет, начиная с 1851 г., Бертло исследовал углеводороды. Он получил ацетилен из углерода и водорода в электрической дуге, синтезировал из ацетилена бензол, нафталин и более сложные ароматические соединения, а также предельные и непредельные алифатические углеводороды и их кислород- и азотсодержащие производные.

Бертло ввел понятия об экзотермических и эндотермических реакциях, одним из первых исследовал уравнение скорости реакции, проанализировал условия равновесия важных для практики реакций этерификации и омыления.

Во время франко-прусской войны в 1870 г. Бертло занимался исследованиями взрывчатых веществ. Он изучил закономерности их сгорания, определил скорость распространения взрывной волны и др. Бертло организовал производство боеприпасов для обороны Парижа.

В области агрономической и биологической химии Бертло установил, что различные по составу почвы усваивают азот воздуха неодинаково, в зависимости от жизнедеятельности микроорганизмов. Бертло выяснил роль углерода, водорода, серы, фосфора, алюминия, азота и его соединений — нитратов — в развитии растений.

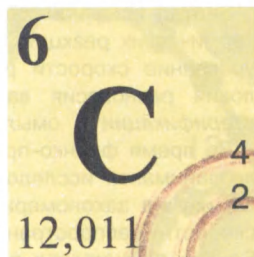
Превращения углеводов лежат в основе технологических процессов: брожения, химической переработки древесины, изготовления тканей и бумаги из природного, растительного сырья.

Все больший интерес проявляется к искусственным полимерам на углеводной основе, в частности к *полимерам* на основе крахмала. Например, моющие средства на основе крахмала, в отличие от синтетических, легко разлагаются микроорганизмами и вливаются в естественный круговорот веществ, не загрязняя землю и водоемы. В недалеком будущем «сахарохимия» станет, по-видимому, важной частью полимерной химии. Впрочем, углевод (полисахарид), целлюлозу и сейчас используют в больших масштабах, чем любой искусственный полимер. Вязкозный шелк, ацетатный шелк, целлулоид, бездымный порох — все это производные целлюлозы. На очереди — широкое применение еще одного полисахарида — хитина, строение молекул которого близко к строению молекул целлюлозы. Хитин — основной материал панцирей ракообразных, он входит также в состав грибов и многих других живых организмов. По химической стойкости хитин заметно превосходит целлюлозу, и, возможно, будущие ткани на основе модифицированного хитина будут превосходить целлюлозные волокна и по химической стойкости, и по прочности, и по яркости окраски.

Углеводы широко используются в пищевой промышленности.

УГЛЕРОД

Углерод (лат. Carbo-neum) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 6, атомная масса 12,011.



История знакомства человека с этим веществом уходит далеко в глубь веков. Неизвестно имя того, кто открыл углерод, неизвестно, какая из форм чистого углерода — графит или алмаз — была обнаружена раньше. Лишь в конце XVIII в. было признано, что

Углерод — химический элемент совершенно особый. Из химии углерода выросло мощное древо органической химии с ее сложнейшими синтезами и необъятным кругом изучаемых соединений. Появляются новые отрасли органической химии.

Все живое, составляющее биосферу, построено из соединений углерода. И деревья, которые давно отшумели, миллионы лет назад, превратились в топливо, содержащее углерод, — каменный уголь, торф и т. д. Возьмем самый обычный карандаш — предмет, всем знакомый. Не правда ли, удивительно, что скромный графитовый стерженек родственен сверкающему алмазу, самому твердому веществу в природе? Алмаз, графит, карбин — аллотропические модификации углерода (см. Аллотропия). Строение графита (1), алмаза (2), карбина (3).

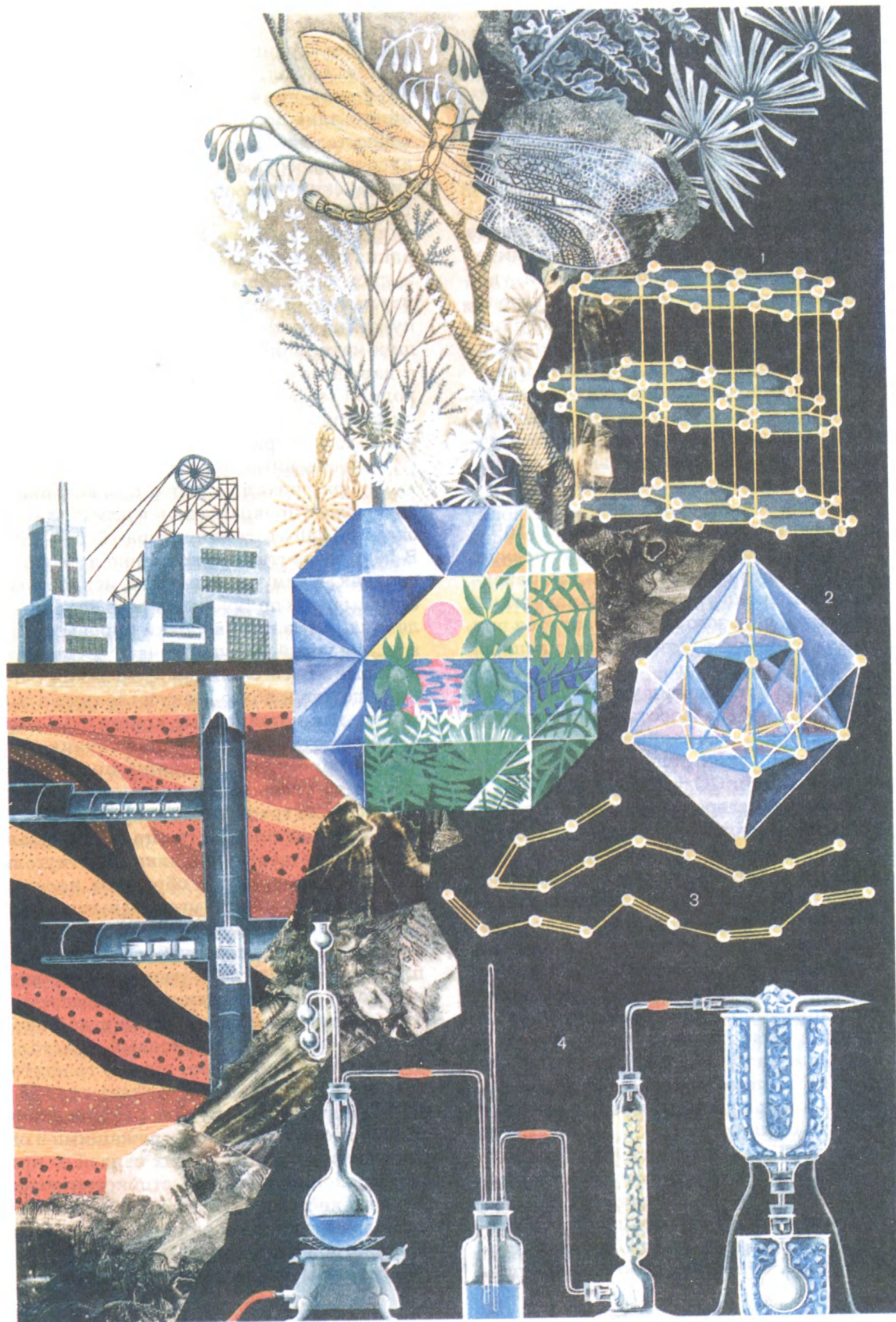
углерод — самостоятельный химический элемент.

Содержание углерода в земной коре составляет 0,1% по массе. Углерод — основная составная часть растительного и животного мира. Все горючие ископаемые — нефть, газ, торф, сланцы — построены на углеродной основе, особенно богат углеродом каменный уголь. Большая часть углерода сосредоточена в минералах — известняке CaCO_3 и доломите $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, представляющих собой соли щелочноземельных металлов и слабой угольной кислоты H_2CO_3 .

Среди жизненно важных элементов углерод — один из важнейших: жизнь на нашей планете построена на углеродной основе. Почему? Ответ на этот вопрос находим в «Основах химии» Д. И. Менделеева:

«Углерод встречается в природе как в свободном, так и соединительном состоянии, в весьма различных формах и видах... Способность атомов углерода соединяться между собой и давать сложные частицы проявляется во всех углеродистых соединениях... Ни в одном из элементов... способности к усложнению не развито в такой степени, как в углероде... Ни одна пара элементов не дает столь много соединений, как углерод с водородом».

Действительно, атомы углерода могут соединяться разнообразными способами между собой и с атомами многих других элементов, образуя огромное разнообразие веществ. Их химические связи могут возникать и разрушаться под действием природных факторов. Так возникает круговорот углерода в природе: из атмосферы — в растения, из растений — в животные организмы, из них — в неживую природу и т. д. Где углерод, там многообразие веществ, где углерод, там самые разнообразные по молекулярной архитектуре конструкции (см. Углеводороды).



С накоплением углерода в земной коре связано накопление и многих других элементов, осаждающихся в виде нерастворимых карбонатов, и т. д. Важную геохимическую роль в земной коре играют CO_2 и угольная кислота. Огромное количество CO_2 выделяется при вулканизме — в истории Земли это был основной источник углерода для биосферы.

Неорганических соединений углерода по количеству намного меньше, чем органических. Углерод в форме алмаза, графита, угля вступает в соединение только при нагревании. При высоких температурах он соединяется с *металлами* и некоторыми *неметаллами*, например с бором, образуя карбиды.

Из неорганических соединений углерода наиболее известны соли угольной кислоты, диоксид углерода CO_2 (углекислый газ) и моноксид углерода CO . Значительно менее известен третий оксид C_3O_2 — бесцветный газ с неприятным резким запахом.

В атмосфере Земли находится $2,3 \cdot 10^{12}$ т диоксида CO_2 — продукта дыхания и *горения*. Это основной источник углерода для развития растений. Оксид углерода CO , известный под названием угарного газа, образуется при неполном сгорании топлива: в выхлопных газах автомобилей и т. д.

В промышленности оксид углерода CO используют в качестве восстановителя (при выплавке *чугуна* в доменных печах) и для синтеза органических веществ (метилового спирта по реакции: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$).

Элементарный углерод образует четыре аллотропические модификации: алмаз — неорганический полимер пространственной, объемной структуры, графит — полимер плоскостной структуры, карбин — линейный полимер углерода, существующий в двух формах, отличающихся характером и чередованием химических связей (см. *Аллотропия*), и, наконец, *фуллерен*.

Алмаз — кристаллическая форма углерода, редкий минерал, по твердости превосходящий все природные и все, кроме кристаллического нитрида бора, искусственные материалы. Крупные кристаллы алмаза после огранки превращаются в драгоценнейшие из камней — бриллианты.

В конце XVII в. флорентийские ученые Аверани и Тарджони пытались сплавить несколько мелких алмазов в один крупный, нагрели их солнечными лучами с помощью зажигательного стекла. Алмазы исчезли, сгорев на воздухе... Прошло около ста лет, пре-

жде чем французский химик *А. Лавуазье* в 1772 г. не только повторил этот опыт, но и объяснил причины исчезновения алмаза: кристаллик драгоценного бриллианта сгорал точно так же, как в других опытах сгорали кусочки *фосфора* и угля. И только в 1797 г. английский ученый С. Теннант доказал идентичность природы алмаза и угля. Он установил, что объемы углекислого газа после сгорания равных по массе уголька и алмаза оказались одинаковыми. После этого множество раз пытались получить алмаз искусственным путем из графита, угля и углеродсодержащих материалов при высоких температурах и давлениях. Иногда после этих опытов находили мелкие алмазоподобные кристаллики, но произвести удачные эксперименты не удалось ни разу.

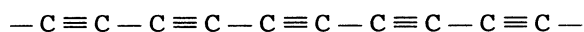
Отечественный физик А. И. Лейпунский в 1939 г. рассчитал условия, при которых графит может превращаться в алмаз (давление около 60 000 ат, температура 1600 — 2000°C). В 50-х гг. почти одновременно в нескольких странах, в том числе и у нас, искусственные алмазы были получены в промышленных условиях. Алмазные коронки буровых установок, алмазный режущий инструмент, шлифовальные круги с алмазной крошкой работают надежно и долго. Искусственные алмазы, так же как и природные кристаллы, широко используются в современной технике.

Еще шире применяется на практике другой чисто углеродный полимер — *графит*. В кристалле графита атомы углерода, лежащие в одной плоскости, прочно связаны в правильные шестиугольники. Шестиугольники с общими гранями образуют плоскостипачки. Связи между углеродными атомами разных пачек малопрочны. К тому же расстояние между углеродными атомами разных плоскостей почти в 2,5 раза больше, чем между соседними атомами одной плоскости. Поэтому незначительного усилия достаточно, чтобы расщепить графитовый кристалл на отдельные чешуйки. Вот почему графитовый стержень карандаша оставляет след на бумаге. Несравненно труднее разрушить связь между атомами углерода, лежащими в одной плоскости. Прочность этих связей — причина высокой химической стойкости графита. На него не действуют даже горячие щелочи и кислоты, за исключением концентрированной азотной кислоты.

Помимо высокой химической стойкости гра-

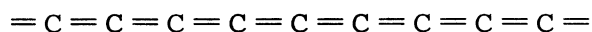
фиту свойственна и высокая термостойкость: изделия из него можно использовать при температуре до 3700°C. Способность проводить электрический ток определила многие области применения графита. Он нужен в электротехнике, *металлургии*, производстве порохов, атомной технике. Графит высочайшей чистоты используется в реакторостроении — как эффективный замедлитель нейтронов.

Линейный полимер углерода — карбин пока применяется в практике ограниченно. В молекуле карбина атомы углерода соединены в цепочки поочередно тройными и одинарными связями:



Это вещество было впервые получено российскими химиками В. В. Коршаком, А. М. Сладковым, В. И. Касаточкиным и Ю. П. Кудрявцевым в начале 60-х гг. в Институте элементоорганических соединений. Карбин обладает полупроводниковыми свойствами, причем под действием света его проводимость сильно увеличивается. На этом свойстве основано первое практическое применение — в фотоэлементах.

В молекуле другой формы карбина — поликумулена, впервые полученного также в нашей стране, углеродные атомы связаны иначе, чем в карбине, — только двойными связями:



Число известных науке органических соединений — соединений углерода — достигает 10 млн. Химия полимеров — природных и синтетических — это тоже прежде всего химия соединений углерода. Органические соединения углерода изучают такие самостоятельные науки, как *органическая химия*, *биохимия*, химия природных соединений.

УДОБРЕНИЯ

Это вещества, применяемые для улучшения питания растений и свойств почвы. По мере увеличения народонаселения Зем-

ли растут и урожаи, а с ними увеличивается вынос из почвы питательных веществ. Прежде считалось, что растения питаются перегноем, гумусом почвы. Поэтому восполнить потери можно было, лишь внося в нее навоз, перегной, торф, — одним словом, органические удобрения. Однако еще в середине прошлого века известный немецкий химик Ю. Либих сформулировал в общем виде теорию минерального питания растений, развитую и усовершенствованную позже работами многих ученых, среди которых в первую очередь следует назвать нашего соотечественника академика Д. Н. Прянишникова.

«Как бы правильно ни хранился и применялся навоз, он не может вернуть почве того, чего он сам не содержит, т. е. крупной доли фосфора, отчужденного из хозяйства в проданном зерне, костях животных, в молоке и пр.; таким образом почва постепенно, но неуклонно теряет свой фосфор (или по крайней мере усвояемую его часть)». Д. Н. Прянишников назвал фосфор наряду с азотом и калием элементами, которые больше всего выносятся растениями из почвы и потерю которых надо компенсировать в первую очередь, внося в почву минеральные удобрения.

Значит, растению прежде всего необходимы фосфорные, азотные и калийные удобрения. Содержание питательных веществ в удобрениях выражают в процентах P_2O_5 , N и K_2O . Если говорят о внесении в почву 10 кг калия, то на самом деле имеют в виду 10 кг K_2O . То же относится и к фосфору.

Главные фосфорные удобрения: суперфосфат (простой и двойной) и фосфоритная мука (ее целесообразно применять лишь на почвах определенного химического состава, поскольку фосфаты, входящие в это удобрение, труднорастворимы, они высвобождаются лишь на почвах с кислой реакцией). Среди азотных удобрений — селитры (аммиачная, натриевая и калиевая) и карбамид (мочевина). Главные калийные удобрения — хлорид калия, сульфат калия, калийная селитра, содержащая одновременно калий и азот. К комплексным удобрениям относятся также фосфаты аммония и калия, содержащие фосфор и, соответственно, азот или калий. Нитрофоска содержит и калий, и фосфор, и азот. Это сложное удобрение, состоящее из преципитата, аммофоса и аммиачной селитры, получаемых в едином технологическом процессе; в селитре 35 — 52% N, P_2O_5 и K_2O .

УРАН

Для современной агрохимии характерно широкое использование сложных концентрированных удобрений, производимых и вносимых в почву в оптимальные для растений сроки и обязательно в виде гранул — удобных в работе и транспортировке.

Конечно, для нормального роста и развития растений необходимы в микродозах и многие другие элементы: железо, магний, бор, алюминий, бром, иод, кобальт, медь, цинк. Их называют микроэлементами.

У почвы каждого поля есть свой элементный состав: одних важных для растений элементов не хватает, другие находятся в избытке. Исследованием почв и составлением рекомендаций по оптимальному использованию минеральных удобрений в нашей стране занимается государственная агрохимическая служба (см. Агрохимия).

Органические удобрения — навоз, торф, компосты, зеленая масса — тоже необходимы каждому полю, огороду и саду для образования нужной структуры почвы и нормальной жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. А в конечном счете все виды удобрений нужны для того, чтобы люди могли получать полноценные урожаи.

УРАН

Уран (лат. Uranium) — радиоактивный химический элемент; атомный номер 92, атомная масса 238,03.



В честь планеты Уран назвал немецкий химик М. Клапрот новый элемент, который он открыл в 1789 г. Но Клапрот получил лишь оксид урана, в металлическом виде его сумел приготовить французский химик Э. Пеллиго в 1841 г. Разрабатывая периодическую систему, Д. И. Менделеев поместил уран в самый ее конец, и долгое время элемент № 92 оставался последним элементом в периодической системе. Еще в конце XIX в. этот элемент сыграл важную роль в истории естествознания. В урановых минералах был впервые обнаружен земной гелий.

Изучая фосфоресценцию урановых соеди-

нений, А. Беккерель открыл явление радиоактивности.

В 1939 г. немецкие ученые О. Ган и Ф. Штрассманн открыли деление ядер урана под действием медленных нейтронов. В 1940 г. отечественные физики Г. Н. Флеров и К. А. Петржак доказали, что ядра урана способны делиться самопроизвольно. Эти открытия положили начало эре освоения атомной энергии.

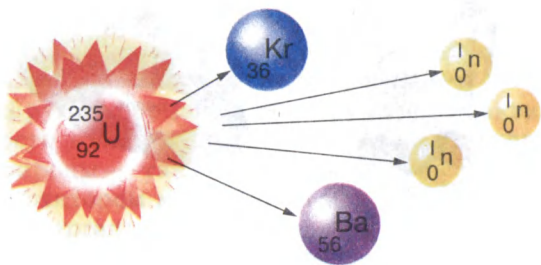
Облучая уран нейтронами, американские ученые Э. Макмиллан и Ф. Эйблсон синтезировали первый трансурановый элемент — нептуний. Тем самым в 1940 г. уран перестал быть последним элементом в периодической системе. Однако вопрос о месте в ней урана вызывал споры. Будучи похож на молибден и вольфрам по химическим свойствам, уран может быть помещен в VIb-подгруппу периодической системы, как это и было до открытия трансурановых элементов. В соответствии же с представлениями об актиноидах, уран является членом этого семейства, хотя он имеет мало общего с соседними элементами — протактинием и нептунием.

Уран — серебристо-белый блестящий металл, плотность 19,04 г/см³, $t_{пл}$ 1134°C, $t_{кип}$ около 4200°C.

В природе существуют три изотопа урана с массовыми числами 238, 235 и 234, причем ²³⁸U и ²³⁵U — родоначальники радиоактивных семейств. Периоды их полураспада соответственно равны $4,51 \cdot 10^9$; $7,13 \cdot 10^8$ и $2,48 \cdot 10^5$ лет.

В земной коре урана содержится около $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе, причем на долю ²³⁸U приходится 99,28% всего количества урана, а на долю ²³⁵U — 0,712%. Но именно последний изотоп играет главную роль в ядерных превращениях, происходящих под действием нейтронов. Делятся только ядра ²³⁵U. При этом образуются два близких по массе осколка — ядра элементов середины периодической системы — и 2 или 3 нейтрона на каждое разделившееся ядро. Эти нейтроны захватываются другими ядрами ²³⁵U, и начинается цепная реакция деления, сопровождающаяся выделением большого количества энергии.

Если этой реакцией не управлять, произойдет ядерный взрыв. Управление ядерной реакцией деления лежит в основе работы ядерных реакторов.

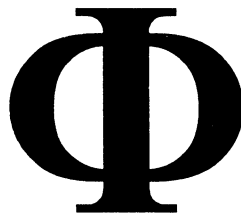


Деление урана

Изотоп ^{238}U под действием медленных нейтронов превращается в изотоп ^{239}U . Испуская β^- -частицу, он превращается в ^{239}Np , а тот, в свою очередь, в ^{239}Pu .

Долгое время уран применялся весьма ограниченно: его оксиды и соли использовались лишь для окраски стекол и в фотографии. Положение коренным образом изменилось, когда была открыта цепная реакция деления урана. Уран и его соединения используются в основном в качестве горючего в ядерных реакторах.

Хотя свое основное практическое применение уран нашел немногим более 50 лет назад, его химические свойства были изучены достаточно хорошо. В твердом состоянии известны его оксиды UO_2 , U_3O_8 ($\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$), UO_3 . Элемент проявляет степени окисления от +2 до +6. Двухвалентные и пятивалентные состояния неустойчивы. В трехвалентном состоянии он является сильным восстановителем; в четырехвалентном легко окисляется. Наиболее характерно для него шестивалентное состояние. В растворах шестивалентный уран всегда присутствует в виде уранил-иона UO_2^{2+} .



ФАЗЫ

В физической химии наиболее общее определение понятия «фазы» дается в разделе химической термодинамики. Фаза — это гомогенная, т. е. одинаковая, однородная во всех точках, система. Растворы, смеси газов или паров, чистые твердые или жидкие вещества представляют собой фазы. Гетерогенные системы, в отличие от гомогенных, состоят из нескольких фаз. Это, например, суспензии, эмульсии, туманы, смеси кристаллических веществ, композиты.

Каждое вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. При некоторых условиях в равновесии друг с другом могут существовать две или даже три фазы. Переходы жидкость — пар, твердое тело — жидкость, твердое тело — пар называют фазовыми переходами первого рода. При этих переходах внешний вид, объем, плотность и некоторые термодинамические свойства веществ скачкообразно изменяются.

Равновесие между льдом и водой наступает, как известно, при 0°C и нормальном давлении. Существует так называемая тройная точка, когда лед, вода и пар находятся в равновесии друг с другом. Это наблюдается при температуре $273,16\text{K}$ и давлении $0,006\text{ ат}$.

При давлении 2100 ат обычный лед плавится при 20°C , а при более высоком давлении он переходит в другие кристаллические модификации, образуя новые фазы. Таких модификаций в настоящее время известно семь, причем лед-VII (так его называют) устойчив при давлении около $40\,000\text{ ат}$ и температуре до 190°C .

Есть фазовые переходы, при которых объем и плотность вещества не изменяются, а скачкообразно увеличиваются или уменьшаются теплоемкость, вязкость, коэффициент термического расширения, электрические свойства. Эти явления называют фазовыми переходами второго рода.

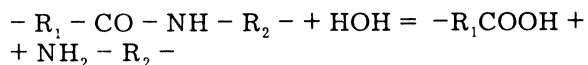
ФЕРМЕНТЫ

Ферментами называются белковые вещества (см. *Белки*), ускоряющие жизненно важные химические реакции в клетках организмов. Являясь катализаторами, они образуют с исходными веществами неустойчивые промежуточные соединения: последние, распадаясь, дают конечный продукт данной реакции и освобождают ферменты.

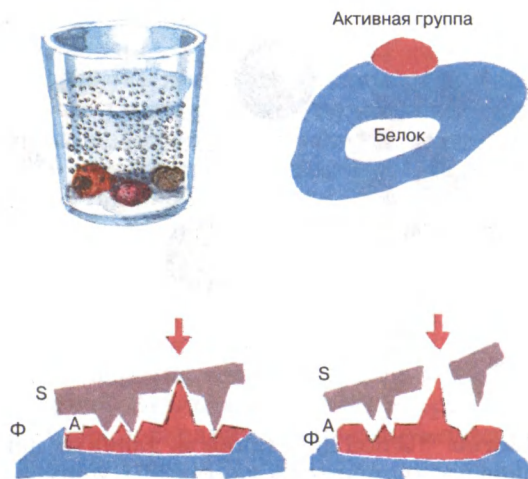
Действие некоторых ферментов легко наблюдать в опыте. Так, фермент каталаза значительно ускоряет разложение пероксида водорода H_2O_2 на воду и кислород. Это жизненно важная реакция, так как пероксид водорода образуется в результате обмена веществ в клетке и сам по себе оказывает на клетку вредное действие. Каталаза содержится почти во всех клетках животных и растительных организмов.

Известно очень много ферментов, и каждый из них ускоряет только одну какую-либо реакцию или группы однотипных реакций. Эту особенность ферментов называют специфичностью или селективностью (избирательностью) действия. Направленность их действия позволяет организму быстро и точно выполнять сложную химическую работу по перестройке молекул пищевых веществ в нужные ему соединения.

Уже во рту во время пережевывания пищи под влиянием фермента амилазы сложные сахара, в частности крахмал, начинают разлагаться на менее сложные. Эта работа в дальнейшем будет продолжена в кишечнике ферментами карбогидразами. В желудке и кишечнике разложению с участием пепсина, трипсина, химотрипсина подвергаются белки пищи. *Жиры* разлагаются на глицерин и *карбоновые кислоты* (или их соли) под влиянием ферментов, называемых липазами. Все эти реакции разложения протекают по одному принципу: разрывается определенная химическая связь в молекуле *белка*, *углевода* или *жира*, и освободившиеся валентности используются для присоединения групп OH^- и иона H^+ из молекул воды. Происходит процесс *гидролиза*. Для молекулы белка эту реакцию можно представить так:



Известны ферменты, оказывающие иное действие на молекулы. Некоторые из них ус-



Кусочки моркови, мяса, картофеля разлагают пероксид водорода с выделением кислорода; это действует фермент каталаза (вверху слева).

Общая схема строения фермента (справа).

Внизу схема действия фермента Ф. S — вещество, на которое действует фермент. Активная группа А облегчает разрыв химической связи в месте, указанном стрелкой.

коряют *окислительно-восстановительные реакции*: они способствуют переносу *электрона* от одной молекулы (окисляемой) к другой (восстанавливаемой). Существуют ферменты, соединяющие молекулы друг с другом; ферменты, переносящие большие и сложные группы атомов от одной молекулы к другой, и т. д.

Располагая богатым набором ферментов-катализаторов, клетка разлагает молекулы пищевых белков, жиров и углеводов на небольшие фрагменты и из них заново строит белковые и иные молекулы, которые будут точно соответствовать потребностям данного организма. Вот почему великий русский физиолог И. П. Павлов назвал ферменты носителями жизни.

Активность большего числа ферментов определяется строением белковой молекулы. Определенное пространственное расположение остатков *аминокислот*, образующих цепеобразную молекулу белка (полипептидная цепь, см. *Пептиды*), создает условия для протекания катализируемой ферментом реакции. Длинная цепочка остатков аминокислот свернута в сложный клубок так, что аминокислоты, расположенные в цепи далеко друг от друга, могут оказаться соседями. Некоторые из возникших таким путем группировок остатков аминокислот проявляют каталитические свойства и образуют активный центр фермента.

Пепсин, химотрипсин, принимающие участие в пищеварении, могут служить примером ферментов, в которых активная группа является частью молекулы белка.

Другие ферменты для проявления активности нуждаются в веществах небелковой природы — так называемых кофакторах. Кофактором может быть ион металла (цинка, марганца, кальция и др.) или молекула органического соединения; в последнем случае ее часто называют коферментом. Иногда для действия фермента бывает необходимо присутствие как ионов металлов, так и коферментов. В отдельных случаях кофермент очень прочно соединен с белком; это наблюдается, например, у фермента каталазы, где кофермент представляет собой комплексное соединение железа (гем). В некоторых ферментах коферменты — это вещества, близкие по строению молекулы к *витаминам*. Витамины, таким образом, являются предшественниками коферментов. Так, из витамина В₁ (тиамина) в клетках образуется тиаминпирозин — кофермент важного фермента (его называют декарбоксилаза), превращающего пировиноградную кислоту в оксид углерода (IV) и ацетальдегид; из витамина В₂ получают коферменты флавиновых ферментов, осуществляющих в клетках перенос электронов — одну из стадий окисления пищевых веществ; из витамина В₁₂ образуются коферменты, необходимые в процессе кроветворения, и т. д.

В последние годы широко используются так называемые иммобилизованные (неподвижные) ферменты. Для ускорения нужной реакции их закрепляют на поверхности инертного «носителя». В качестве его обычно используют силикагель — пористую белую массу, по составу — оксид кремния (IV) — или полимерные материалы. Через эту массу фильтруют исходные вещества. Фермент быстро и точно производит высокоспецифичную «химическую работу», в результате которой получают продукты, почти не содержащие посторонних соединений.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Еще в 1752 г. М. В. Ломоносов говорил: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных те-

лах при химических операциях». Сопоставим это определение с современным: «Наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики». Как видно, внешне эти определения похожи. Ломоносов систематически исследовал проблемы физической науки, он верно понял, насколько важно использовать физические знания и методы при изучении химии.

В 1752 — 1753 гг. М. В. Ломоносов впервые читал для студентов курс «Введение в истинную физическую химию».

Он сформулировал один из основных законов химии — закон сохранения массы вещества при химических превращениях.

Именно физика способствовала переходу химии из описательной науки в точную. Качественные характеристики веществ и их взаимных превращений все более и более дополнялись количественными.

Развитие физической химии в дальнейшем было связано с исследованиями ученых, изучавших действие тепла, электричества и света на протекание химических процессов. Изучение выделения или поглощения теплоты в процессе химических реакций положило начало *термохимии*. Русский ученый Г. И. Гесс сформулировал один из фундаментальных законов физической химии — закон постоянства сумм тепла при химических превращениях.

В 1887 г. немецкий ученый В. Оствальд основал в Лейпцигском университете кафедру физической химии и начал издавать первый физико-химический журнал.

В конце XIX в. физическая химия окончательно сформировалась как самостоятельная наука. Она включает в себя ряд научных дисциплин.

Американский ученый Дж. Гиббс разработал основы *химической термодинамики*. Благодаря законам термодинамики ученые получили возможность предсказывать, будет или не будет протекать та или иная химическая реакция. Здесь химия впервые стала широко использовать математический аппарат.

Взаимосвязь химических и электрических явлений установила *электрохимию*. Разложение воды на водород и кислород действием электрического тока дало начало изучению электролиза. Количественные законы электролиза вывел М. Фарадей. Достижения

термохимии и электрохимии лежат в основе многих современных химических производств.

Эти первые направления физической химии во многом помогли исследованию растворов, правильному пониманию их природы и свойств. Предположив, что электролиты в растворах самопроизвольно распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы, С. Аррениус создал теорию электролитической диссоциации.

Химические превращения, которые происходят под действием света, изучает фотохимия. Открытие явления радиоактивности дало возможность исследовать действие радиоактивных излучений на различные вещества. Здесь возникла новая ветвь физической химии — радиационная химия.

Уже давно было замечено, что химические реакции протекают с разной скоростью: одни — очень медленно, другие — мгновенно. Понятие скорости химической реакции легло в основу химической кинетики. Оказалось, что скорость реакции зависит от многих факторов — концентрации реагирующих веществ, температуры и др. Существенно влияет на скорость присутствие катализаторов. Ускорение реакции под действием катализаторов составляет суть явления катализа. В наше время катализаторы применяются для множества химических реакций в лабораториях и промышленности.

Химическая кинетика и катализ составляют основу современного учения о реакционной способности вещества — еще одного обширного раздела физической химии.

Когда была разработана электронная модель строения атома (после открытия электрона), в физической химии наступил принципиально новый этап. Раньше ученые ограничивались лишь изучением непосредственно наблюдаемых химических явлений и процессов, исследованием макроскопических объектов. Теперь же любой химический процесс можно объяснить, принимая во внимание изменение электронных конфигураций реагирующих молекул. Были разработаны электронные теории химической связи, валентности, строения и свойств молекул.

Главная особенность современной физической химии — широкое применение физических методов исследований, установление детального механизма протекания химических реакций. Физическая химия дает тео-

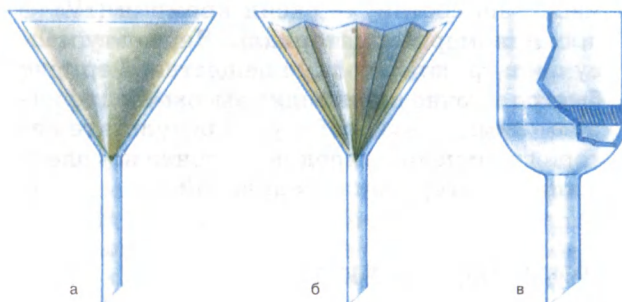
ретическую основу для развития других отраслей химической науки, химической технологии.

Появляются новые направления физической химии, связанные с изучением химических реакций, которые протекают под влиянием мощных электрических воздействий (потоки частиц больших энергий, лазерное излучение и др.). Изучаются процессы, происходящие в низкотемпературной плазме (плазмохимия), химия полимеров, электрохимия газов, влияние поверхностных явлений на свойства твердых тел и т. д.

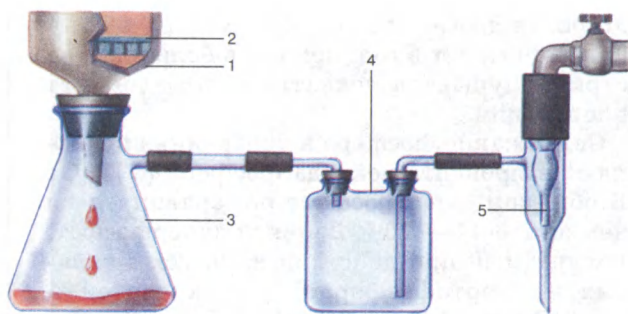
ФИЛЬТРОВАНИЕ

Отделение твердой фазы от жидкой при пропускании жидкости через фильтр. Фильтр — пористый материал, пропускающий жидкость и задерживающий твердое вещество. В лаборатории пользуются чаще всего бумажными фильтрами или стеклянными пористыми пластинками. В промышленности в качестве фильтров используют сыпучие материалы, например песок, специальные плотные ткани, системы картонных фильтров и т. д.

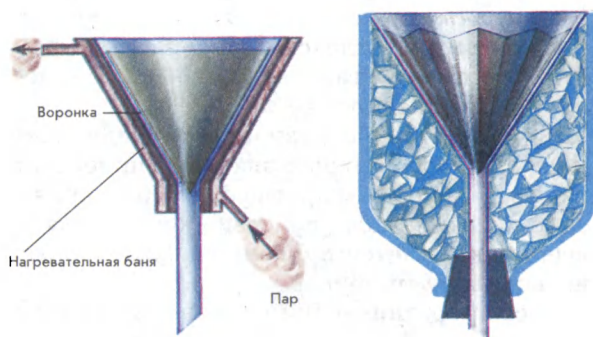
Обычно фильтрование протекает под действием гидростатического давления фильтруемой жидкости. Для ускорения процесса стараются увеличить поверхность фильтра, применяя складчатые фильтры, или фильтруют при пониженном давлении, отсасывая жидкость. Реже в лабораториях прибегают к фильтрованию при повышенном давлении. Этот метод успешно применяют в промышленных производствах. Фильтрование горя-



(а, б) Стеклянные воронки с помещенными в них бумажными фильтрами простым (а) и складчатым (б), в — стеклянный фильтр с пористой пластинкой для разделения малых количеств веществ.



Лабораторный прибор для фильтрования под вакуумом 1 — воронка, 2 — фильтр, 3 — склянка для отсасывания жидкости, 4 — предохранительная склянка; 5 — насос.



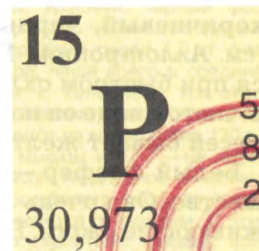
Воронка для фильтрования с обогревом (слева) Прибор для фильтрования с охлаждением (в перевернутой склянке со срезанным дном — лед).

чих растворов в лабораториях проводят в воронках с обогревом, чтобы избежать кристаллизации растворенных веществ. Системы охлаждения используют при фильтровании нестойких при комнатной температуре веществ или растворов с летучими растворителями.

Фильтрование — эффективный метод разделения жидких неоднородных систем (см. *Гетерогенные и гомогенные системы*), широко применяемый в лабораторных и промышленных условиях (в химической, пищевой, нефтеперерабатывающей, горнорудной и других отраслях промышленности). Фильтрование используют также для очистки газов. Наряду с этим термином употребляют и термин «фильтрация».

ФОСФОР

Фосфор (лат. Phosphorus) — химический элемент V группы периодической системы Менделеева; атомный номер 15, атомная масса 30,973.



Открыт фосфор в 1669 г. алхимиком из Гамбурга Х. Брандом. При нагревании сухого остатка от выпаривания мочи Бранд заметил зеленоватое свечение вещества, осевшего в колбе. Он решил, что открыл наконец философский камень (см. *Алхимия*). По представлениям алхимиков, философский камень должен был светиться. Фосфор, естественно, не превращал неблагородных металлов в золото, не дарил бессмертия, но оказался веществом чрезвычайно важным. Это первое, точно датированное открытие химического элемента.

Фосфор присутствует в костях, мышцах, в мозговой ткани и нервах живых организмов. В организме взрослого человека содержится около 4,5 кг фосфора. Почти все важнейшие физиологические процессы связаны с превращением фосфорсодержащих веществ.

Фосфор — элемент достаточно распространенный в природе: $9,3 \cdot 10^{-2}\%$ от массы земной коры. Главнейшие минералы фосфора — фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатиты: фтор-apatит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ и гидроксоапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$. Минерал апатит назван так (от греческого «апате» — «обман») потому, что его цвет не всегда одинаков и в прошлом его часто принимали за другие минералы. Богатейшие месторождения апатита на Кольском полуострове (Хибины) открыты в 20-х гг. XX в. под руководством выдающегося русского геохимика А. Е. Ферсмана.

Природный фосфор состоит лишь из одного стабильного изотопа — фосфора-31. Однако еще в 1934 г. Фредерик и Ирен Жолио-Кюри получили фосфор-30. Это был вообще самый первый радиоактивный изотоп, полученный искусственным путем. В наши дни известно шесть радиоактивных изотопов фосфора. Некоторые из них применяются в качестве «меченых атомов» при биологических исследованиях (см. *Изотопы*).

Фосфор образует многочисленные аллотропические модификации — белый, красный, коричневый, черный, фиолетовый фосфор (см. *Аллотропия*). Белый фосфор получается при быстром охлаждении паров фосфора. В чистом виде он похож на воск, но из-за примесей бывает желтоватым.

Белый фосфор — химически активное вещество. Оно очень ядовито и дает труднозаживающие ожоги. Белый фосфор имеет плотность $1,88 \text{ г/см}^3$ (у красного — $1,828 \text{ г/см}^3$), $t_{\text{пл}} = 44,14^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 257^\circ\text{C}$.

При нагревании до $250 - 300^\circ\text{C}$ без доступа воздуха белый фосфор превращается в красный порошок — другую аллотропическую модификацию.

Белый фосфор непосредственно соединяется со многими *металлами, кислородом, галогенами, серой*. Красный фосфор химически менее активен, черный фосфор с трудом вступает в реакции.

Фосфор — *неметалл*. В соединениях он обычно проявляет степени окисления +5, +3 и -3; реже +1, +2, +4. Отсюда — многообразие его соединений.

Применение фосфора весьма разнообразно. Довольно много красного фосфора тратится на изготовление спичек. Соединения фосфора входят в состав минеральных удобрений. Фосфорные удобрения нужны злакам, техническим культурам, плодовым деревьям.

Мировая добыча фосфоритной руды превысила 100 млн. т в год, причем в большинстве стран ощущается нехватка этого элемента плодородия.

Содержание фосфора в удобрениях исчисляют в процентах оксида фосфора (V) P_2O_5 . В обычном суперфосфате его сравнительно немного — 14 — 20%. Двойной суперфосфат, получаемый при действии на фосфат кальция ортофосфорной кислотой — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, значительно более концентрированное фосфорное удобрение. В нем 40 — 50% P_2O_5 .

Для промышленности минеральных удобрений важны минералы фосфора — гидроксиапатит и фосфорит, представляющие собой тот же ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с многочисленными, иногда трудноудаляемыми примесями. В состав фосфорсодержащих минералов нередко входят *уран, литий, редкоземельные* и многие другие ценные металлы, поэтому комплексная переработка фосфорного сырья стала насущной проблемой для промышленности.

Из искусственно полученных соединений фосфора особо важное значение приобрели тиофос, хлорофос и другие фосфорорганические *инсектициды*, действие которых чаще всего заключается в блокировании жизненно важных ферментов.

Фосфорорганические соединения разных

АЛЕКСАНДР ЕРМИНИНГЕЛЬДОВИЧ АРБУЗОВ (1877 — 1968)



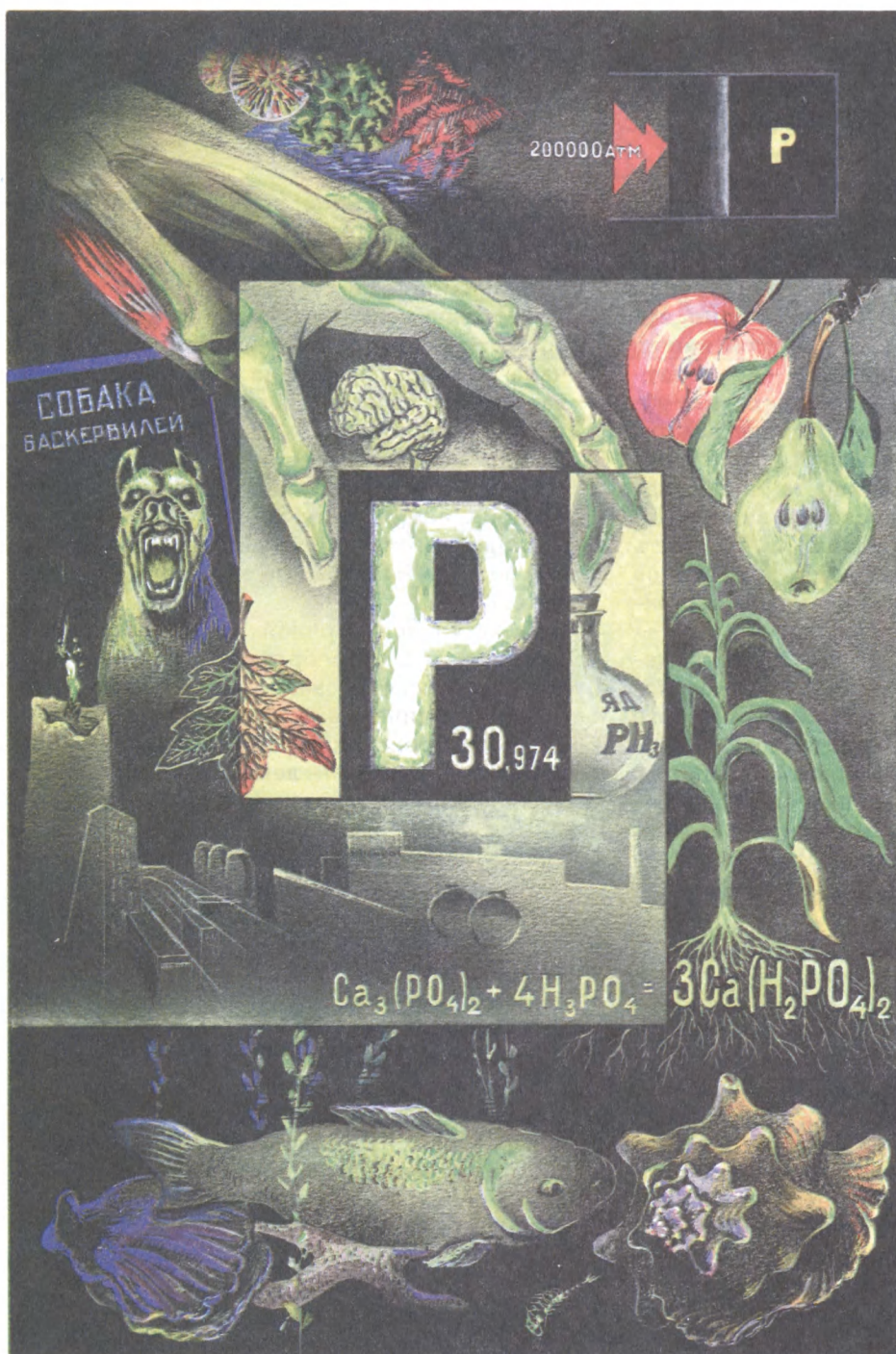
Русский химик-органик, академик, крупнейший специалист по химии фосфорорганических соединений.

А. Е. Арбузов свыше пяти десятилетий возглавлял казанскую школу химиков, основанную Н. Н. Зининым. Уже в юности он проявил интерес к химии. Блестяще закончив Казанский университет (1900), Арбузов в 1905 г. защитил

диссертацию «О строении фосфористой кислоты и ее производных», в которой была изложена открытая им реакция *изомеризации* эфиров фосфористой

кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот (под действием галогидных алкилов). Эта реакция, названная впоследствии реакцией Арбузова или изомеризацией Арбузова, легла в основу синтеза многочисленных фосфорорганических соединений.

Исследование фосфорорганических соединений, проведенное А. Е. Арбузовым и его многочисленными учениками в Казанском университете (с 1911 г.) и в Казанском химико-технологическом институте (с 1930 г.), привело к получению ряда новых фосфорорганических соединений. На основе многих из них были созданы сильнодействующие *инсектициды*. Исследование фосфорорганических соединений способствовало интенсивному развитию новой области в химии элементоорганических веществ — химии биологически активных органических соединений фосфора (см. *Элементоорганические соединения*).



Различные аллотропические модификации фосфора: белый, красный, черный фосфор. Тело человека содержит в среднем около 4,5 кг фосфора, чаще всего в соединении с кальцием. Из этого количества около 4,4 кг приходится на кости, около 130 г — на мышцы и 12 г — на нервы и мозг. Медленное окисление паров белого фосфора сопровождается свечением. С этим его свойством связана фантастическая история, описанная А. Конан Дойлем в повести "Собака Баскервилей". Хотя если бы действительно пасть собаки была намазана фосфором, то животное погибло бы. На воздухе белый фосфор способен самовоспламеняться.

классов широко используют в сельском хозяйстве и технике. Их применяют для экстракции ценных металлов, для стабилизации пластмасс и придания им негорючести, для получения некоторых лекарств. Они служат также пластификаторами, поверхност-

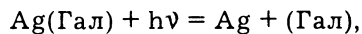
но-активными веществами, катализаторами некоторых химических реакций.

Белый фосфор и его соединения высокотоксичны, поэтому их обычно хранят под водой или в герметически закрытой металлической таре.

При работе с фосфором следует строго соблюдать правила техники безопасности.

ФОТОГРАФИЯ

В один из дней 1839 г. на заседании Парижской академии наук французский живописец-декоратор Л. Дагер сообщил, что он совместно с химиком Ж. Ньепсом нашел способ «остановить мгновение» — запечатлеть на медной посеребренной пластинке облик вечно меняющегося окружающего мира. Проецируя изображения объекта с помощью камеры-обскуры на поверхность такой пластинки, покрытую слоем светочувствительного асфальтового лака, удавалось получить через несколько минут точное позитивное изображение. Этот день считают днём рождения фотографии (по-гречески «фотос» — «свет», «графо» — «пишу»), хотя применяемый ныне способ фотографии — с использованием негативов и печатанием с них любого числа позитивов — был запатентован спустя 2 года, в 1841 г., англичанином У. Толботом. В основе этого и подобных ему способов фотографии лежит фотохимическая реакция разложения галогенидов серебра под действием света:



где $h\nu$ — квант света.

В современном фотографическом процессе для получения негативов используют слой фотографической эмульсии — смеси мельчайших кристалликов иодистого или бромистого серебра с желатиной (белковым веществом, «животным клеем»), нанесенный на прозрачную подложку из стекла или полимерной пленки. Под действием света в этой эмульсии образуется лишь ничтожное количество металлического серебра. При последующем проявлении, т. е. при обработке фоточувствительного материала водным раствором органического восстановителя, реакция восстановления ускоряется под действием первичных частиц металлического серебра; она идет преимущественно в тех местах, куда падал свет. Затем с помощью тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), образующего водорастворимую комплексную соль с галогенидом серебра, фотографы удаляют невосстановленный избыток галогенида. Эта

На этом рисунке наглядно показано, какие химические реакции сопровождают основные процессы фотографирования: экспонирование, проявление, закрепление.

стадия называется закреплением или фиксацией изображения. Промывка, сушка — и негатив готов.

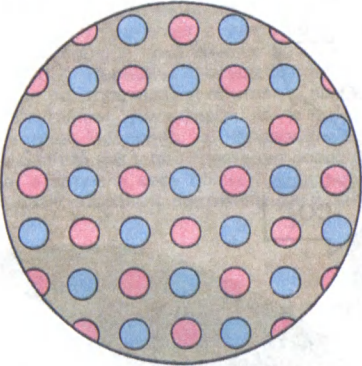
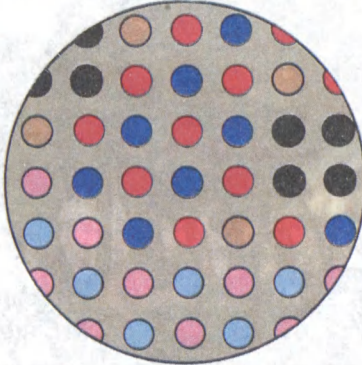
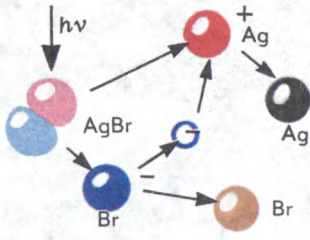
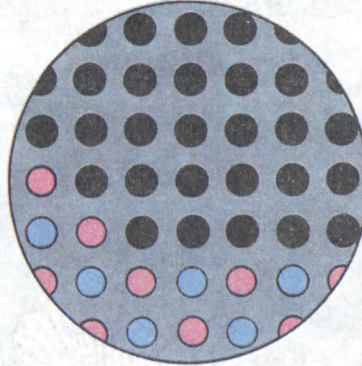
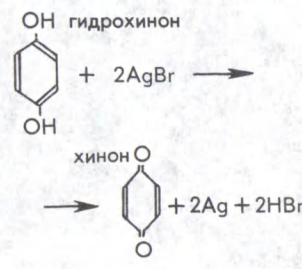
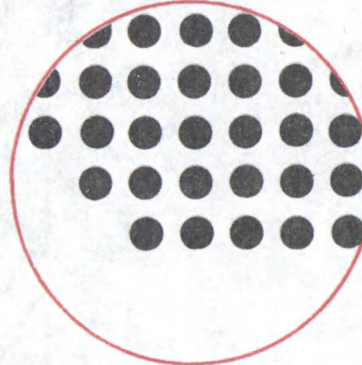
Мельчайшие восстановленные его крупинки в толще негатива — черные. После этого остается лишь повторить весь процесс от начала до конца, изготовив «негатив с негатива», иными словами, позитив — фотографическое изображение.

Современные серебряные фотографические материалы обычно содержат разные добавки, благодаря которым удается делать их чувствительными к свету с разной длиной волн — от инфракрасного до ультрафиолетового.

Наряду с «серебряной» фотографией развивались и бессеребряные процессы, основанные на использовании различных органических соединений, в которых под действием света происходит разложение или образование изомеров — веществ с одинаковым химическим составом, но разными свойствами (см. *Изомерия*). Таков, например, метод диазотипии: в результате действия кванта света происходит распад бесцветного диазосоединения на молекулу азота и окрашенный продукт. Другой способ «остановить мгновение» — метод фототермопластики, когда слой термопластичного полимера заряжают электростатическим зарядом; затем в результате действия света удаляют заряд в тех местах, где надо, а оставшиеся заряженные места при нагреве превращаются в рельефное изображение. Разрабатываются и другие способы получения изображений без применения серебра.

ФОТОСИНТЕЗ

Все живое на нашей планете разделено на растительный и животный миры. Принципиальное отличие растений от животных в том, каким образом те и другие получают энергию, необходимую для поддержания жизни. У животных для этих целей служат экзотермические (происходящие с выделением тепла) реакции окисления органических веществ кислородом. Растения — и только

Слой фотоземлюсы	Кристаллы бромистого серебра	Химическая реакция
До освещения (экспонирования)		Смесь кристаллов бромистого серебра с желатиной 
После освещения (экспонирования)		Образование центров скрытого изображения 
После проявления (восстановления)		Образование металлического серебра 
После закрепления (фиксации)		Растворение невосстановившихся галогенидов $\text{нерастворимо } 2\text{AgBr} + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{NaBr} + \text{Na}_4[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3] \text{ легко растворимо}$



В каждом зеленом растении на свету происходит реакция фотосинтеза. Она протекает с участием сложных органических катализаторов, и пока ее еще не научились проводить искусственно. Первыми осуществили эту реакцию синезеленые водоросли. Они обитали в водоемах пустынной планеты, окутанной атмосферой из углекислого газа, аммиака и метана. Медленно, но непрерывно выделяя в атмосферу свободный кислород, растения совершенно изменили ее состав, а затем и весь облик Земли: на нашей планете появился разнообразный растительный и животный мир

растения — способны непосредственно усваивать энергию электромагнитных колебаний, и прежде всего солнечного света. С помощью этой энергии они могут превращать неорганические вещества, в частности воду и углекислый газ, в органические, такие, как *углеводы*. Этот фотохимический процесс, при котором *хлорофилл* (красящее вещество листьев и других зеленых частей растений), поглощая световую энергию, переводит ее в энергию химических связей органических веществ, называется фотосинтезом.

Явление фотосинтеза впервые наблюдал в 1772 г. английский ученый Дж. Пристли. Он показал, что испорченный воздух становится пригодным для дыхания при участии зеленых растений (под действием света).

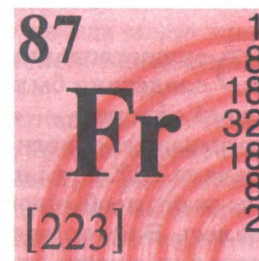
Громадную роль хлорофилла в возникновении и развитии жизни на Земле показал во второй половине XIX в. русский ученый-естествоиспытатель К. А. Тимирязев. Так, при урожае пшеницы 40 ц с 1 га растения должны усвоить за лето 20 т углекислого газа и 7,3 т воды и выделить в окружающую атмосферу 13 т кислорода, используя при этом от 2 до 20% энергии падающего на данную поверхность солнечного света. Одновременно растения переводят в усвояемую для человека форму азотистые, фосфорные и другие минеральные соединения, т. е. синтезируют *аминокислоты*, азотистые *основания*, фосфорные *эфир*ы и все то, без чего люди и животные не могли бы существовать.

Фотосинтез — сложный многостадийный химический процесс, в реакциях которого кроме хлорофилла участвуют многие другие органические и неорганические соединения. Ученые давно пытаются воспроизвести последовательность процессов фотосинтеза в лабораториях. Но и в том случае, если эта цель будет достигнута, человек не сможет обойтись без процесса фотосинтеза, происходящего в растительном мире. Ведь растения ежегодно поставляют в окружающую среду

145 млрд. т кислорода, накапливают более 100 млрд. т органических веществ и запасают около $3 \cdot 10^{21}$ Дж энергии. Это примерно столько же энергии, сколько используется ныне человечеством.

ФРАНЦИЙ

Франций (лат. Francium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 87, относится к *щелочным металлам*.



Часто этот элемент относят к синтезированным элементам, хотя первоначально он был обнаружен в природе (1939). Автор открытия франция — французская исследовательница М. Перей. Она доказала, что актиний ($Z = 89$) в очень редких случаях распадается, испуская α -частицу (обычно β -активен). Продуктом α -распада актиния и оказался франций.

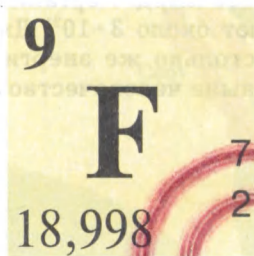
Все его изотопы короткоживущи. У самого долгоживущего изотопа ^{223}Fr период полураспада всего около 22 мин. К настоящему времени синтезировано более 20 *изотопов* франция. Это один из редчайших элементов. Чтобы изучить его свойства, ученым пришлось работать с ничтожными количествами соединений франция. Он оказался типичным щелочным элементом, одним из самых активных среди *металлов*.

Только в начале 50-х гг. франций удалось приготовить искусственно — в результате облучения *тория* потоком быстрых *протонов*.

Из-за малого периода полураспада франций невозможно накопить в сколь-либо осязаемых количествах и получить в виде металла. Поэтому его важнейшие физические свойства могут быть рассчитаны лишь теоретически. Оказалось, что плотность франция оценивается величинами $2,3 — 2,5 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}} 18 — 21^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} 640 — 660^\circ\text{C}$.

ФТОР

Фтор (лат. Fluor) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 9, атомная масса 18,998; относится к семейству галогенов.



О существовании элемента, который впоследствии был назван фтором (от греческого «фторос» — «разрушение, гибель»), догадывались многие химики конца XVIII — начала XIX в., но получить его в чистом виде из-за его необычной активности долго не удавалось. В истории фтора немало трагических страниц: многие ученые, которые изучали соединения фтора, теряли здоровье и даже гибли, потому что фтор и его соединения чрезвычайно ядовиты. Одно из самых интересных соединений фтора — плавиковая кислота HF была получена в 1771 г. шведским химиком К. Шееле. Постоянно крепло убеждение, что в веществе, открытом Шееле, содержится новый элемент, похожий на хлор. Но прошло больше ста лет, прежде чем химики выделили наконец этот элемент. Произошло это в 1886 г. Первооткрывателем свободного фтора стал французский химик А. Муассан. Что-

бы получить фтор, Муассан подверг электролизу охлажденный до -23°C безводный фтороводород и собрал на аноде несколько пузырьков желтого газа. Электроды в приборе Муассана были сделаны из химически стойкого платиноиридиевого сплава, но и его разрушал агрессивный газ.

Муассан должен был подтвердить свое открытие, получив фтор в присутствии комиссии, присланной Парижской академией наук. Он очистил фтороводород со всей тщательностью, установил новые электроды, включил ток и — ничего не получил. Оказалось, что помешала опыту слишком тщательная очистка исходного вещества: электролиз происходил лишь в присутствии гидрофторида калия KHF_2 .

Спустя 20 лет за это открытие Муассан был удостоен Нобелевской премии по химии. Электролиз и поныне остается единственным способом получения фтора.

Фтор распространен в природе довольно широко. Его содержание в земной коре $6,25 \cdot 10^{-2}\%$ от общей массы. Свободный фтор в природе не встречается. Основной его минерал — флюорит, или плавиковый шпат CaF_2 ; фтор входит также в состав фосфоритов, фтор-апатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, криолита Na_3AlF_6 .

Фтор — элемент, расположенный в таблице Менделеева «на полюсе» неметаллических свойств. Это самый активный, самый реакционноспособный окислитель. Даже кислород

АЛЕКСАНДР ПОРФИРЬЕВИЧ БОРОДИН (1833 — 1887)



Русский химик, выдающийся композитор.

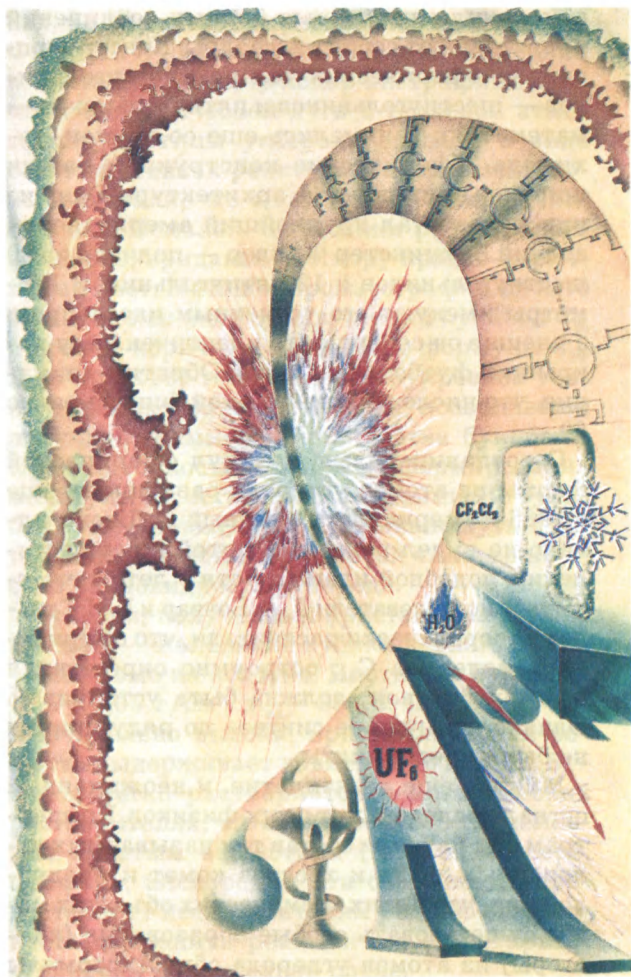
А. П. Бородин много раз слышал просьбы знаменитых химиков и музыкантов отказаться от одного из своих занятий. «Господин Бородин, — часто говорил студенту профессор Н. Н. Зинин, — поменьше занимайтесь романами, на вас я возлагаю все свои надежды». «Займитесь музыкой», — призывал

уже известного профессора-химика композитор Н. А. Римский-Корсаков.

Но Бородин не мог жить без музыки и без химии.

Работая в химической лаборатории итальянского города Пиза, в 1862 г. он получил первое ароматическое фторорганическое соединение — фтористый бензоил. Тогда же Бородин сочинил несколько музыкальных пьес.

В 1872 г. Бородин сообщил, что при исследовании химических свойств ацетальдегида им открыт новый тип реакций — альдольная конденсация. Она стала одним из классических методов химического синтеза новых кислородсодержащих органических соединений. По механизму альдольной конденсации образуются смеси различных природных сахаров из альдегидов. Этот способ используется также для синтеза важных аминокислот. Не менее плодотворен был 1872 год и для Бородина-композитора; в это время он написал первую часть Богатырской симфонии и отдельные сцены из оперы «Князь Игорь».



Фтор обладает исключительно высокой химической активностью, при нагревании реагирует со всеми металлами, в том числе с золотом и платиной. Фтор взрывается даже в соприкосновении со снегом. Связь фтора с углеродом очень прочна. Это делает фторированные углеводороды исключительно стойкими. Фторпроизводные метана и этана — фреоны — служат хладагентами в холодильниках. Благодаря высокой летучести гексафторид урана используют для разделения изотопов урана. При недостатке фтора развивается кариес зубов.

окисляется фтором. Фториды кислорода долгое время были неизвестны. Только в 1927 г. французские химики П. Лебо и А. Дамьен синтезировали OF_2 — единственный из шести фторидов, устойчивых при обычных условиях. Химическая активность фтора такова, что *инертные газы* (криптон, ксенон, радон), долгое время считавшиеся не способными к каким-либо химическим реакциям, вступают в соединения с ним.

Чрезвычайная реакционная способность

фтора объясняется особенностями строения его атома. Как и у других галогенов, на внешней оболочке атома фтора 7 электронов: для создания устойчивой электронной конфигурации — октета — не хватает лишь одного. И этот электрон атом фтора «отбирает» у любых веществ, даже у кислорода, других галогенов. У них, как и у фтора, по 7 электронов на последней оболочке, но расположена она дальше от ядра, и оттого ядро слабее притягивает валентные электроны. Поэтому и *иод*, и *бром*, и даже *хлор* иногда могут проявлять положительную степень окисления, а фтор — очень редко.

Фтор реагирует почти со всеми простыми веществами, кроме гелия, аргона, неона, азота и углерода (в виде алмаза). В результате многих реакций с участием фтора выделяется большое количество тепла, а некоторые из этих реакций протекают со взрывом.

Многие фторсодержащие вещества очень важны для современной науки и техники. Например, фтороводород (плавиковая кислота — его водный раствор) широко применяется в авиационной, химической, целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве *стекла* и некоторых *металлов*.

Плавиковый шпат CaF_2 (флюорит) — одна из важнейших *солей* плавиковой кислоты. Поскольку это достаточно распространенный минерал, его используют для получения HF и искусственного криолита — двойного фторида натрия и алюминия $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Криолит незаменим в производстве *алюминия*.

Для атомной энергетики важны соединения фтора с другими галогенами: ClF_3 , BrF , BrF_3 . С помощью этих соединений получают гексафторид урана UF_6 — единственное летучее соединение урана (температура *возгонки* всего $56,5^\circ\text{C}$). *Изотопы* урана разделяют, превратив урановые концентраты в летучий гексафторид.

Фтор вступает в реакции и с органическими веществами. Правда, на практике для таких реакций обычно используют не сам фтор, а его неорганические соединения. Из органических фторсодержащих соединений наибольшее значение приобрели фреоны, получающиеся из *углеводородов* при замене в их молекулах водородных атомов на фтор и хлор. Фреоны работают в холодильниках, в установках для кондиционирования воздуха. В домашних холодильниках охлаждение обычно достигается испарением в замкнутом

пространстве холодильного агрегата одного из таких соединений — фреона-12 CF_2Cl_2 . Однако было установлено, что фреоны оказывают разрушающее действие на озоновый слой атмосферы. В связи с этим возникла необходимость прекращения производства и применения фреонов.

Очень важно еще одно фторсодержащее органическое соединение — тетрафторэтилен C_2F_4 . При полимеризации этого вещества образуется отличающийся чрезвычайной химической стойкостью фторопласт-4, или тефлон, впервые полученный в 1938 г. Царская водка — смесь концентрированных соляной и азотной кислот в пропорции 3:1 — растворяет почти все металлы, в том числе золото и платину. А на фторпласт-4 она практически не действует. За необычайную химическую стойкость это белое легкое вещество иногда называют пластмассовой платиной.

ФУЛЛЕРЕНЫ

Еще в конце 80-х гг. полагали, что существует три и только три аллотропические разновидности углерода: алмаз, графит и карбин. В алмазе каждый углеродный атом углерода соединен с четырьмя другими, располагаясь в вершинах тетраэдра. В графите углеродные атомы образуют отдельные слои и каждый слой построен из правильных шестиугольников, соединенных ребрами. И наконец, карбин состоит из длинных цепочек атомов углерода, причем цепочки слабо связаны между собой (см. Углерод и рисунок на с.281). Однако в самом начале 1990 г. появилось сообщение, что удалось синтезировать гигантскую молекулу из 60 атомов углерода. Она и оказалась носителем свойств четвертой аллотропической разновидности элемента. Молекула имела удивительную структуру, а само вещество, названное фуллереном, обладало не менее удивительными свойствами. И необычной была история его синтеза.

Химики уже сравнительно давно научились синтезировать соединения из атомов углерода и водорода, молекулы которых имели геометрические формы многогранников, но в большинстве случаев оказывались неустойчивыми. В то же время известны неорганические комплексы октаэдрического строения,

а молекулы некоторых борных соединений представляют собой икосаэдры. Конструированием сферических тел из многоугольников — шестиугольников и пятиугольников — математики занимались еще со времен Архимеда. Сферические конструкции нашли широкое применение в архитектуре. Одну из них разработал крупнейший американский зодчий Букминстер Фуллер — полиэдр из 20 шестиугольников и 12 пятиугольников. Геометры именуют его усеченным икосаэдром, а внешне он совершенно идентичен виду покрышки футбольного мяча. Обратим внимание, что число вершин в такой фигуре равно 60.

О создании полых молекул сферической формы из атомов углерода размышлял еще в 1966 г. американский ученый Д. Джонс, однако не видел реальных путей к осуществлению подобной идеи. Спустя 7 лет отечественные исследователи Д. А. Бочвар и Е. Н. Гальперн теоретически рассчитали, что сферическая молекула C_{60} , остроумно окрещенная ими футболом, должна быть устойчивой. Однако попытки ее синтеза по ряду причин не были предприняты.

Минуло еще десятилетие, и неожиданный сигнал последовал от астрофизиков. По спектрам они изучали состав так называемых углеродных звезд и хвостов комет и предположили, что в этих космических объектах могут существовать особые образования (кластеры) из атомов углерода общей формулы C_n . Предположение решили проверить в лабораторных условиях. В 1985 г. английские химики Г. Крото и Р. Смолли испаряли графит под действием мощного лазерного луча в условиях высокого вакуума. Масс-спектрометрическое изучение образовавшихся продуктов показало, что среди них преобладают кластеры C_{60} и C_{70} . Обсуждая полученные результаты, исследователи пришли к выводу: молекула C_{60} и представляет пресловутый усеченный икосаэдр, попросту говоря, «футбольный мяч». Будучи наслышаны о конструкциях Фуллера, они сначала предложили для новой молекулы предлинное наименование «букминстерфуллерен», которое вскоре сократилось до «букибола» или «фуллерена»; второе название стало общепотребительным уже для целого семейства подобных молекулярных образований.

Но что представляет собой букибол? Нужно было получить его в осязаемых количествах.

вах, но для этого потребовалось почти 5 лет. Физик Д. Хуффман из США и его немецкий коллега В. Крэтчмер испаряли графит в пламени электрической дуги в гелиевой атмосфере. Частицы углерода оседали в виде сажи на стенках реактора. Экспериментаторы подумали, что в ней может содержаться букибол. Немалая часть сажи растворялась в бензоле, придавая раствору красно-коричневый цвет. Методом хроматографии из него был выделен желто-коричневый букибол C_{60} и красно-коричневое вещество формулы C_{70} . В начале 1991 г. была сконструирована технически несложная установка, позволявшая получать граммовые количества букибола. Правда, тонкости механизма формирования молекулы C_{60} оставались неясными. Но букибол существовал, и это открывало путь к детальному изучению четвертой аллотропической разновидности углерода.

Букибол, полученный кристаллизацией из гексана, — маленькие кубики черного цвета, устойчивые на воздухе. Плотность букибола $1,65 \pm 0,05$ г/см³, $t_{пл} = 360^\circ\text{C}$. Прочность исключительно высока: кристаллическая решетка выдерживает давление до 20 ГПа. Букибол легко растворяется в органических растворителях, что свойственно лишь немногим простым веществам (галогенам, сере, фосфору, кислороду). Эта особенность предоставляет исследователям редкую возможность проводить реакции с элементарным углеродом в гомогенной среде.

Строение молекулы букибола было установлено за короткое время. Она шарообразна, каждый атом в молекуле C_{60} находится одновременно в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника; следовательно, все углеродные атомы совершенно идентичны. Ее диаметр равен примерно 1 нм. Атомы углерода удалены от центра молекулы примерно на 3,512 Å; длина связи С — С в ребре, которое соединяет два шестиугольника, составляет 1,432 Å, а два пятиугольника — 1,388 Å. Букибол, однако, не является единственным в своем роде, он лишь один из

представителей соединений нового класса. Его ближайший родственник — фуллерен C_{70} , форма молекулы которого напоминает мяч для игры в регби. На повестке дня — синтез гигантских фуллеренов C_{240} и C_{540} .

Химия букибола быстро стала фактически самостоятельной областью исследований, приведших к весьма необычным результатам. Оказалось, что он инертен по отношению к реакциям присоединения. Даже фтор присоединяется к букиболу постепенно, в несколько стадий: в первую очередь образуется соединение $C_{60}F_6$, далее $C_{60}F_{36}$ и наконец получается полностью фторированный $C_{60}F_{60}$. В то же время букибол — сильный окислитель. Получено соединение $C_{60}H_{60}$, синтезированы металлоорганические производные C_{60} с осмием, платиной, иридием, палладием.

Диапазон возможных практических применений фуллеренов и их производных весьма широк. Они, например, дают основу для получения полимерных материалов с необычными свойствами, органических высокотемпературных проводников, аккумуляторных батарей, уникальных смазочных материалов. Несомненно, у фуллеренов великое будущее. Но метод их получения (испарение графита) выглядит все же экзотическим. А нельзя ли синтезировать хотя бы букибол C_{60} исходя из органических реагентов? В качестве опорного «фрагмента» ученые предлагают использовать циклический углеводород сложного строения — кораннулен. Его молекула $C_{20}H_{10}$ имеет форму блюдца. Существуют и другие идеи, но очевидно, что органический синтез букибола окажется чрезвычайно сложным и многостадийным и под силу лишь химикам-синтетикам высочайшего класса.

Между тем список «химических необычностей» недавно пополнился благодаря получению так называемых тубуленов. Их углеродные молекулы представляют трубчатые структуры со сферическими фрагментами фуллеренов на концах. Тубулены формируются посредством «сворачивания» слоев графита в трубки.

Х

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Природа химического взаимодействия на протяжении столетий была предметом размышлений многих поколений ученых и философов. В попытках разгадать тайну химического сродства веществ ученые сделали немало важных наблюдений, выдвинули множество интересных гипотез, но значительного успеха удалось добиться лишь с созданием в 1925—1927 гг. квантовой механики (см. *Квантовая химия*).

Согласно квантовомеханической теории, определенному расположению атомных ядер (см. *Атом, Электрон*) в пространстве отвечает некоторое распределение электронной плотности (рис. 1). При образовании молекулы электронные облака, соответствующие внешним, валентным, орбиталям атомов, перекрываются и между ядрами образуется некоторый отрицательный заряд, называемый зарядом перекрывания (рис. 2). Наличие значительной электронной плотности в межъядерном пространстве как бы «цементирует» молекулу, стягивая ядра к области перекрывания электронных облаков взаимодействующих атомов.

То, что принято называть химической связью, представляет собой взаимодействие атомов, энергия которого лежит в пределах от нескольких десятков до примерно 1000 кДж/моль. Так, в молекуле Cs_2 энергия связи составляет около 42 кДж/моль, тогда как в N_2 она порядка 940 кДж/моль. Однако энергетический критерий еще не дает возможности отличить химическую связь от других видов взаимодействий (от межмолекулярного, энергия которого может достигать 80 кДж/моль). Правильнее будет определить химическую связь исходя из электронного строения соединений, ибо при всем разнообразии типов химического взаимодействия его характерная черта состоит в перестройке электронных оболочек связывающихся атомов. В результате этой

перестройки происходит коллективизация (обобществление) валентных электронов атомов (см. *Валентность*) и перенос заряда (если связь образуется между различными атомами). Причем обобществление валентных электронов особенно важно, так как образование химической связи только путем переноса заряда от одного атома к другому без коллективизации электронов в природе не осуществляется. Иными словами, чисто ионные связи не существуют, хотя ионная модель химического взаимодействия во многих случаях (для описания сильно полярных соединений, находящихся в твердом состоянии, NaCl , KBr и т. д.) оказывается весьма полезной и правильно отражает основные свойства веществ.

Итак, под химической связью следует подразумевать ковалентную связь, т. е. межатомное взаимодействие, сопровождающееся перестройкой валентных электронных оболочек атомов и коллективизацией электронов. Это определение позволяет охватить практически все случаи химической связи.

Как правило, ковалентная связь осуществляется локализованной (сосредоточенной) между двумя атомами парой электронов с противоположно направленными (антипараллельными) спинами (спин — собственный момент количества движения элементарных частиц), т. е. представляет собой двухэлектронную, двухцентровую связь (под «центром» понимают атомное ядро), сокращенно — $(2e^- - 2\sigma)$ -связь. Рассмотрим теперь более детально ковалентную связь в молекуле водорода (рис. 3). При ее образовании электронные $1s$ -облака ($1s$ -орбитали) перекрываются и в пространстве между ядрами появляется некоторая дополнительная электронная плотность — отрицательный заряд перекрывания, стягивающий положительно заряженные ядра. Сближение ядер может происходить до тех пор, пока силы межъядерного отталкивания не будут уравновешены сила-

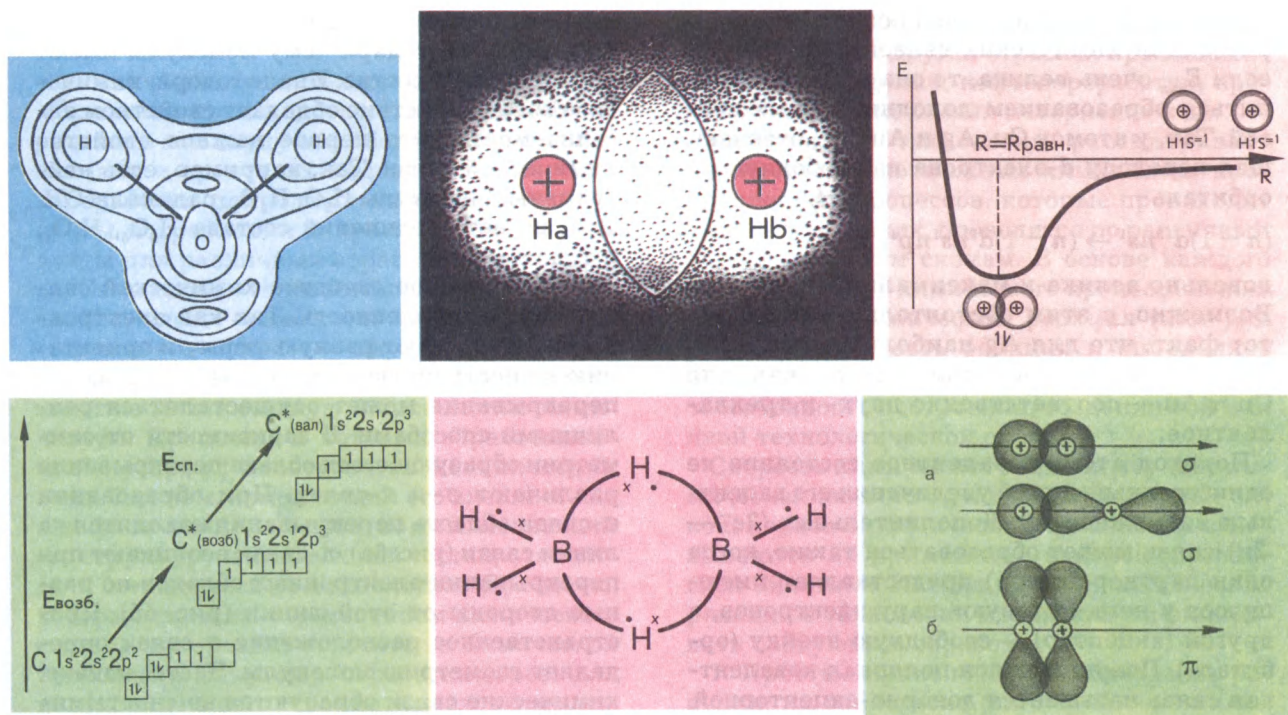


Рис. 1. Определенному расположению атомных ядер в пространстве отвечает некоторое распределение электронной плотности.

Рис. 2. Возникновение заряда перекрывания при образовании молекулы.

Рис. 3. Изменение энергии атомов водорода при образовании ими молекулы.

Рис. 4. Переход атома углерода в валентное состояние

Рис. 5. Химическая связь в молекуле диборана (символ «x» обозначает электроны атомов бора, символ «•» — электроны водородных атомов)

Рис. 6. Способы взаимного перекрывания электронных облаков в пространстве (рис. 6а — σ -связь, рис. 6б — π -связь).

ми притяжения ядер к заряду перекрывания. Межъядерное расстояние, отвечающее равенству указанных сил, называется равновесным ($R_{\text{равн}}$) и принимается за длину химической связи. Энергия системы взаимодействия атомов по мере их сближения сначала падает, достигая минимума при $R = R_{\text{равн}}$, а затем возрастает, что свидетельствует о преобладании сил отталкивания между ядрами при сближении их на расстояние меньше $R_{\text{равн}}$.

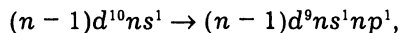
Мы видим, что каждый валентный штрих в классической структурной химической формуле, как правило (но не всегда!), можно сопоставить с ($2e^-$ — $2c$)-связью. Поэтому число химических связей, образуемых данным атомом, зависит в первую очередь от количества имеющихся в нем неспаренных электронов. Однако зачастую атом в молекуле дает связей больше, чем у него имеется

неспаренных электронов в основном (невозбужденном) состоянии. Как же образуются эти «дополнительные» связи? В качестве примера обратимся к соединениям углерода. В подавляющем большинстве случаев атом С образует четыре ковалентные связи, хотя в основном состоянии у него только два неспаренных электрона. Но если, затратив некоторую энергию, возбудить атом так, чтобы один из $2s$ -электронов перешел на свободную $2p$ -орбиталь, то число неспаренных электронов станет равным четырем (рис. 4).

Перевод атома в валентное состояние не сводится только к его возбуждению. Атому в молекуле, в отличие от свободного атома, отвечает хаотическое распределение ориентаций спинов неспаренных электронов. Учет этого обстоятельства требует добавки к энергии возбуждения атома ($E_{\text{возб}}$) энергии, связанной с переориентацией спинов ($E_{\text{сп}}$). Вклад $E_{\text{сп}}$ в суммарные затраты энергии, необходимые для перевода атома в валентное состояние ($E_{\text{вал}}$), весьма заметен и соизмерим с $E_{\text{возб}}$. Кроме того, электронные облака атома в молекуле могут быть так или иначе гибридизованы, чему также соответствует определенная энергия ($E_{\text{гипр}}$). Однако ее вклад в $E_{\text{вал}}$ обычно не превышает 20 — 60 кДж/моль, и им часто пренебрегают.

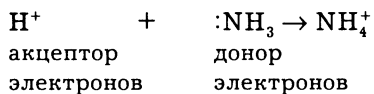
Все указанные энергетические затраты на перевод атома в валентное состояние компен-

сируются энергией, выделяющейся при образовании химических связей. Разумеется, если $E_{\text{вал}}$ очень велика, то она не может окупиться образованием дополнительных связей. Так, у атомов Cu, Ag и Au $E_{\text{вал}}$, отвечающая переходу d -электрона на свободную p -орбиталь



довольно велика и максимальна у серебра. Возможно, с этим обстоятельством связан тот факт, что для Ag наиболее характерно одновалентное состояние, тогда как для Cu и Au — соответственно двух- и трехвалентное.

Переход атома в валентное состояние не единственный способ увеличения его валентных возможностей. Дополнительная ($2e^-$ — 2π)-связь может образоваться также, когда один партнер (донор) предоставляет имеющуюся у него «готовую» пару электронов, а другой (акцептор) — свободную ячейку (орбиталь). Получающаяся полярная ковалентная связь называется донорно-акцепторной. Хорошо известный пример — образование иона аммония:



Заметим, что донорно-акцепторная связь отличается от обычной ковалентной связи только своим происхождением, поэтому при рассмотрении «готовой» молекулы не имеет смысла различать эти два типа связи.

Валентные возможности атома могут увеличиваться также путем образования ($2e^-$ — 3π)-связей. В этом случае два электрона в своем движении «охватывают» три ядра, как, например, в молекуле диборана B_2H_6 (рис. 5), где мостиковая связь $\text{B} - \text{H} - \text{B}$ осуществляется двумя электронами. В молекуле B_3H_3 имеется ($6e^-$ — 5π)-связь, охватывающая все пять атомов бора. Иными словами, движение электронов не всегда ограничено областью только двух ядер, электроны могут быть делокализованы по всей молекуле или по ее фрагменту (см. Бензол).

Несмотря на разнообразие типов химических связей, можно выделить три общих и наиболее важных их свойства. Прежде всего, валентные возможности атомов каждого элемента, т. е. его способность образовывать

химические связи, строго упорядочены и ограничены, благодаря чему молекулы имеют определенный состав. Иначе говоря, химическое взаимодействие обладает свойством насыщаемости. Это первое важное свойство химической связи. Так, например, есть нейтральные молекулы H_2O , H_2O_2 , радикалы OH , O_2H , но нет соединений состава H_3O_5 , H_7O_{12} и т. д.

Второе важное свойство химической связи — ее направленность. Так как электронные облака имеют разную форму и ориентацию в пространстве (см. Атом), их взаимное перекрывание может осуществляться различными способами. В зависимости от симметрии образующегося облака перекрывания различают σ - и π -связи. При образовании σ -связи область перекрывания находится на линии связи (рис. 6а); π -связи возникают при перекрывании электронных облаков по разные стороны от этой линии (рис. 6б). Пространственное расположение σ -связи определяет геометрию молекулы. Часто, однако, химические связи образуются не «чистыми» электронными облаками, характерными для изолированных атомов, а «смешанными» или гибридными облаками атомов. При гибридизации n различных по форме и энергии облаков их первоначальная форма, энергия и ориентация изменяются и образуются n новых электронных облаков одинаковой формы и энергии, которые ориентированы в пространстве так, чтобы отталкивание между ними было минимальным. Иными словами, при гибридизации электронных облаков (орбиталей) атомов происходит как бы «выравнивание» их по форме и энергии.

И наконец, третье важное свойство химической связи — ее полярность. Связь между атомами разных элементов всегда в той или иной степени полярна, так как разные атомы имеют различную электроотрицательность. Например, в молекуле HCl электронная плотность смещена к атому хлора, потому что его электроотрицательность больше, чем у водорода. В результате на атомах образуются эффективные частичные заряды $\text{H}^{+0,18}\text{Cl}^{-0,18}$.

Рассмотренные выше понятия и представления лежат в основе современной теории химической связи. В настоящее время строение молекул и твердых тел методами квантовой механики изучает *квантовая химия*.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Химическая технология — наука о химическом производстве. Еще ее можно определить как науку о наиболее экономичных методах и средствах массовой химической переработки природных материалов в продукты потребления и промежуточные продукты для различных отраслей производства. Само слово «технология» состоит из греческих слов: «технос» — «искусство» или «ремесло» и «логос» — «наука».

Понятие *технология* включает в себя технологию механическую и технологию химическую. Процессы, в которых обрабатываемый материал подвергается механическим воздействиям, изменяющим его внешний вид или физические свойства, но не изменяющим его структуру и химический состав, относятся к механической технологии. Процессы, которые связаны с изменением химического состава материала, относятся к химической технологии. Например, обработка дерева для получения из него стройматериалов относится к механической технологии, а обработка дерева для получения из него бумаги, уксусной кислоты и других продуктов — к химической технологии. Процессы обработки металла ковкой, литьем, прокаткой для получения различных предметов и деталей относятся к механической технологии, а получение металлов из руд — к химической технологии.

Исходное вещество в химической технологии называют сырьем. Исходя из этого определение химической технологии звучит так: химическая технология — наука, изучающая способы переработки сырья в предметы потребления с наименьшими затратами сырья и энергии.

Понятие «сырье» в химической технологии важно также и для подразделения ее на два основных раздела. Первый — химическая технология минеральных веществ, которая рассматривает процессы переработки неорганического сырья. Второй раздел — химическая технология органических веществ, изучающая процессы переработки сырья органического происхождения, например угля и нефти, продуктов жизнедеятельности животных и растительных организмов.

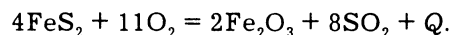
Предметом изучения химической технологии являются промышленные химические процессы, но эти процессы имеют место не только в

химической промышленности; они могут лежать в основе и других отраслей промышленности: *металлургии*, нефтепереработки, производства строительных материалов и др.

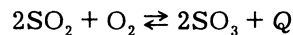
Химическая технология рассматривает множество всевозможных химических промышленных процессов, которые происходят в разных условиях, проводятся по различным технологическим схемам. В основе каждого промышленного химического процесса лежит конкретная *химическая реакция* (или ряд реакций). Скорость реакции и определяет характер всего процесса в целом, а отсюда — и особенность построения, создания той или иной технологической схемы.

Скорость химических реакций изучает *химическая кинетика*, и поэтому основные закономерности химической технологии основываются на применении законов химической кинетики. Исходя из этого, химические реакции в технологии можно классифицировать следующим образом:

1. Простые практически необратимые реакции; их равновесие (см. *Равновесие химическое*) смещено фактически полностью в сторону образования продуктов реакции при любых условиях, например:
горение угля: $C + O_2 = CO_2 + Q$,
горение серы: $S + O_2 = SO_2 + Q$,
обжиг колчедана (первая стадия в сернокислотном производстве):

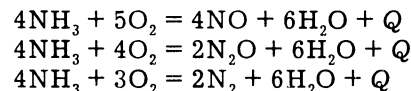


2. Простые обратимые реакции. Например, образование оксида серы (VI) SO_3 при получении серной кислоты:



При повышении температуры до 1100° SO_3 полностью разлагается.

3. Практически необратимые сложные реакции. Они протекают по аналогии с простыми реакциями с образованием нескольких продуктов; такие реакции могут идти как параллельно, так и последовательно. Пример — реакция окисления аммиака (использующаяся при получении азотной кислоты), которая может в зависимости от условий протекать разными путями:



4. Сложные обратимые реакции — такие же, как и простые, но идущие по разным направлениям. Здесь примерами могут служить многие органические превращения; например, при нагревании метана до высоких температур, выше 1000° , образуются кроме углерода (сажи) и водорода также и разные углеводороды, в частности ацетилен. При крекинге нефтепродуктов (см. *Нефтехимия*) протекает множество параллельных и последовательных реакций.

Реакции можно подразделить также на экзотермические и эндотермические (идущие с выделением или поглощением тепла); на гомогенные и гетерогенные (когда взаимодействие веществ происходит в одной фазе, или в разных, или на границе фаз); на каталитические и некаталитические (когда реакция может произойти в присутствии определенного вещества — катализатора (см. *Катализ*) — или ее протекание возможно без катализатора).

Основная задача химической технологии — осуществление химического процесса, разработанного в лаборатории, в крупном масштабе, в промышленности. Главной проблемой химической технологии всегда была и остается проблема масштабного перехода. Ясно, что условия протекания химической реакции в лаборатории (в колбе, пробирке, реторте) отличаются от промышленных. Поиски кратчайших путей от лабораторного опыта до производства в промышленном масштабе явились определяющими для развития химической технологии как науки.

В основу теории химической технологии легли законы химии, физики, математики, механики, гидравлики, гидродинамики, автоматики, кибернетики и других наук. Химическое производство оказывает значительное влияние на окружающую среду и человека. Поэтому химическая технология как наука неотделима от физической и экономической географии, от биологии и экологии. Вопросы охраны биосферы стоят в настоящее время особенно остро. Полностью понять закономерности, по которым развивается химическая технология, нельзя без знания экономики, общественных и производственных отношений. Наконец, химическая технология немыслима без развития соответствующей техники: техника в химическом производстве исключительно разнообразна и сложна. Таким образом, химическая технология — это наука синтетическая.

И все же главное в химической технологии — ее теоретические основы. Они позволяют осуществить химический процесс наименее затратным образом: с наименьшими затратами энергии, материалов, с большей скоростью и с возможно большим выходом требуемого продукта. Чтобы рассчитать процесс, существует несколько методов, из которых следует выделить плодотворно развивающийся в настоящее время метод математического моделирования. Его стали применять сравнительно недавно — около 40 лет назад. Моделирование — изучение процессов на моделях с целью предсказать результаты их протекания в аппаратах заданной конструкции и любого масштаба. Для химической технологии моделирование — это и теоретическая основа, и метод решения проблем, связанных с разработкой химического процесса, сооружением аппаратуры, определением оптимальных условий и созданием систем комплексной автоматизации.

Главный агрегат любой химико-технологической схемы — реактор (например, печь, котел, ректификационная или поглотительная колонна, автоклав). Поэтому метод моделирования обращен в первую очередь на расчет и конструкцию такого реактора, в котором химический процесс проходил бы оптимально — в самом выгодном режиме. Химический реактор — сложная система, характеризующаяся физико-химическими, физическими и конструктивными параметрами. Разработка химических реакторов методом математического моделирования требует совместных усилий специалистов в области физической химии, химической технологии, математики, экономики и автоматизации, а также участия различных коллективов научно-исследовательских организаций и предприятий.

Таким образом, химическая технология использует методы и законы самых различных отраслей науки и техники.

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Химическая физика — научная дисциплина, появившаяся на рубеже физики и химии в первой трети XX в. Она изучает закономерности химических явлений и процессов на основе теоретических представлений о строении атомов и молекул. Главное вни-

мание уделяется количественным методам исследования, созданию теорий реакционной способности, физическим методам воздействия на *химические реакции*, изучению физических явлений, сопутствующих химическим реакциям.

Химическая физика выделилась из *физической химии* после того, как в химию вошли понятия атомной физики и квантовой механики, развитие которых чрезвычайно углубило физическую теорию строения вещества и позволило создать новые методы исследова-

ования химических реакций (см. *Квантовая химия*).

Термин «химическая физика» предложил в 1930 г. немецкий ученый А. Эйкен.

В качестве объектов исследования химической физики очень часто выбираются простые на первый взгляд реакции, например взаимодействие *водорода с кислородом* или *хлором*. Но изучение их на основе химической физики показало, что эти процессы очень сложны.

На этом пути открыты и изучены некото-

НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕМЕНОВ (1896 — 1986)



Академик, один из основоположников *химической физики* и создателей теории разветвленных *цепных реакций*, глава отечественной научной школы по *химической кинетике*.

В 1916 г. в «Журнале Русского физико-химического общества» была опубликована статья студента Петроградского университета Николая Семенова «О столкновениях медленных электронов с молекулами», где впервые проявился интерес будущего выдающегося ученого к изучению превращений молекул. Но лишь спустя десять лет Семенов начал систематические исследования превращений молекул при рассмотрении скоростей и механизмов нового класса реакций — *цепных разветвленных*.

Сотрудникам Семенова была поставлена поисковая тема — анализ реакции окисления паров *фосфора*. Как выяснилось, она протекает лишь выше определенного значения давления *кислорода*. Ниже этого давления (названного впоследствии критическим) реакция мгновенно прекращалась. С удивлением наблюдали Н. Н. Семенов и его сотрудники в 1925 г. за тем, как при добавлении малейшего количества *кислорода* в газовую смесь при переходе через критическое давление *кислорода* (тысячные доли миллиметров ртутного столба) «мертвая» ранее смесь начинала бурно, со вспышкой реагировать. Аналогичным образом действовало добавление и столь же малого количества инертного газа — *аргона*. Вскоре было обнаружено и похожее действие

изменения (увеличения) диаметра реакционного сосуда (критический диаметр).

Объяснение всех этих наблюдений было дано в конце 20 — начале 30-х гг. (независимо друг от друга) Н. Н. Семеновым и английским ученым С. Хиншелвудом в русле теории разветвленных *цепных реакций*. Эти реакции разветвляются, т. е. дают цепи на разных стадиях развития основной цепи. За счет разветвления они могут ускоряться, вплоть до взрыва («цепной взрыв», как назвал его Н. Н. Семенов в своей статье «К теории процессов горения», 1928). Н. Н. Семенов с сотрудниками в Ленинграде и С. Хиншелвуд в Оксфорде изучили механизм наиболее известных в то время *цепных разветвленных реакций* — окисления *водорода*, *фосфора*, *оксида углерода (II)* и др.

В 1934 г. была опубликована монография Н. Н. Семенова «Цепные реакции». Она и ее перевод, вышедший в Англии спустя год под названием «Химическая кинетика и цепные реакции», стали настольными книгами ученых разных стран, интересующихся проблемами *цепных реакций*. В этих книгах содержались изложение теории *цепных реакций* и примеры их практического использования в науке и технике. В дальнейшем — с середины 30-х гг. — основными направлениями изучения *цепных реакций* были исследование их химического механизма и расширение сферы их применения в различных областях практики: физике, биологии, технике, медицине и др.

За научные изыскания в изучении *цепных реакций* Н. Н. Семенову и С. Хиншелвуду в 1956 г. была присуждена Нобелевская премия по химии.

Большая часть основополагающих исследований *цепных реакций* в нашей стране проводилась в созданном в 1931 г. при активном участии Н. Н. Семенова Институте химической физики, которым он руководил до конца своей жизни. Ныне этот институт носит его имя.

рые не известные ранее типы химических взаимодействий. Так, Н. Н. Семенов и С. Хиншелвуд изучили цепные разветвленные реакции (см. *Цепные реакции*). Механизмы химических реакций в химической физике рассматриваются как совокупность элементарных процессов с участием электронов, атомов, молекул, ионов, свободных радикалов.

Для современной химической физики характерно применение многочисленных физических методов исследования, дающих глубокую и разнообразную информацию о механизме взаимодействия веществ, о структуре молекул и атомов. Среди проблем, которыми занимается эта наука, — такие первостепенно важные, как исследование химической кинетики реакции горения и взрыва, теоретический расчет скоростей реакций в газовой, жидкой и твердой фазах, изучение катализа в гетерогенных и гомогенных системах, выявление закономерностей полимеризации и т. д. Все шире развиваются исследования реакций, протекающих в экстремальных (особых) условиях — при сверхнизких или, наоборот, сверхвысоких температурах, например в плазме; в условиях глубокого вакуума или, напротив, под большим давлением; под действием лазерных излучений и т. п. Методы химической физики применяются при изучении многих биологических объектов и процессов, происходящих в живой природе.

ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ТЕОРИЯ

В наиболее общем и систематическом виде теория химического строения (сокращенно ТХС) впервые была сформулирована русским химиком А. М. Бутлеровым в 1861 г. и впоследствии развита и дополнена им и его учениками и последователями (в первую очередь В. В. Марковниковым, А. М. Зайцевым и др.), а также многими зарубежными химиками (Я. Вант-Гоффом, А. Ле Белем и др.)

Рассмотрим основные положения классической ТХС и прокомментируем их с позиции современной структурной химии.

1. Каждый атом в молекуле способен образовывать определенное число химических связей с другими атомами.

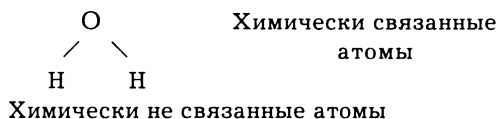
Уже в первой половине XIX в. в химии сформировались представления о способно-

сти атомов соединяться друг с другом в определенных отношениях. По выражению Бутлерова, каждому атому «прирождено определенное количество силы, производящей химические явления (сродства). При химическом соединении потребляется... часть этой силы или все ее количество». Тем самым подчеркивались две особенности межатомного химического взаимодействия: а) дискретность — все присущее атому сродство полагалось как бы составленным из отдельных порций или, по Бутлерову, «отдельных единиц химической силы», что наглядно было выражено символикой валентных штрихов (например, $\text{H} - \text{O} - \text{H}$, $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ и т. д.), где каждый штрих характеризовал одну химическую связь; б) насыщенность — число образуемых атомом химических связей ограничено, в силу чего существуют, например, такие нейтральные молекулярные системы различной устойчивости, как CH , CH_2 , CH_3 , CH_4 , но нет молекул CH_5 , CH_6 и т. д.

Количественной мерой способности атома образовывать химические связи служит его валентность. Формирование в 1850-х гг. понятий валентности и химической связи послужило важнейшей предпосылкой создания ТХС. Однако до начала XX в. физический смысл валентного штриха, а следовательно, и природа химической связи и валентности оставались неясными, что приводило иногда к парадоксам. Так, изучая свойства ненасыщенных углеводов, Бутлеров принял в 1870 г. идею немецкого химика Э. Эрленмейера о существовании в них кратных связей. Между тем оставалось неясным, почему кратная связь оказывалась менее прочной (склонной к реакциям присоединения), чем ординарная связь (в эти реакции не вступающая). Были и другие свидетельства неравноценности некоторых или всех химических связей в молекуле.

С созданием квантовой химии стало ясно, что каждому валентному штриху отвечает, как правило, двухцентровая двухэлектронная связь и что химические связи могут отличаться по энергии, длине, полярности, поляризуемости, направленности в пространстве, кратности и т. д. (см. Химическая связь).

Понятие о химической связи влечет за собой разделение атомов молекулы на химически связанные и химически не связанные (см. рис.), из чего вытекает второе положение ТХС.



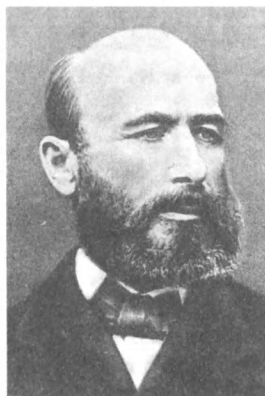
2. Атомы в молекуле связаны друг с другом в определенном порядке, согласно их валентности. Именно «порядок химического взаимодействия», или, другими словами, «способ взаимной химической связи» атомов в молекуле, Бутлеров называл химическим строением. В итоге химическое строение, наглядно выражаемое структурной формулой (иногда также именуемой графической, а в последнее время — топологической), показывает, какие пары атомов химически связаны между собой, а какие нет, т. е. химическое строение характеризует топологию молеку-

лы (см. *Молекула*). При этом Бутлеров специально подчеркивал, что каждому соединению отвечает только одно химическое строение и, следовательно, только одна структурная (графическая) формула.

Рассмотренное положение ТХС в целом справедливо и сегодня. Однако, во-первых, далеко не всегда молекулярное строение можно передать одной классической структурной формулой (см. *Бензол*), во-вторых, в нежестких молекулах порядок связи атомов может самопроизвольно изменяться и довольно быстро (см. *Молекула*), и, в-третьих, современная химия открыла широкий круг молекул с «необычными» структурами (скажем, в некоторых карборанах атом углерода связан с пятью соседними атомами).

3. Физически и химически свойства соеди-

АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ БУТЛЕРОВ (1828 — 1886)



Русский химик, создатель классической теории химического строения органических соединений, академик Петербургской академии наук.

В 1844 г. А. М. Бутлеров поступил в Казанский университет, где занялся изучением химии, слушал лекции известного химика-неорганика К. К. Клауса, проводил под его руководством первые экспери-

ментальные работы. Но непреходящий интерес к химическим исследованиям пробудил у Бутлерова Н. Н. Зинин. После окончания университета Бутлеров был оставлен на кафедре химии, а в 26 лет стал профессором химии Казанского университета.

В 1861 г. А. М. Бутлеров сформулировал положения теории химического строения органических соединений. Ее разработка проложила основные пути развития органической химии в XIX—XX вв. Бутлеров ввел в науку понятие о химическом строении молекул, т. е. об определенной последовательности распределения связей между атомами. Проведенные под руководством Бутлерова исследования подтвердили правильность его теории. Наиболее ярко это проявилось при объяснении *изомерии* различных свойства органических соединений одинакового

состава обусловлены их разным химическим строением. В 1863 г. Бутлеров получил первый третичный бутиловый спирт — триметилкарбинол. Вскоре (1865) ученый синтезировал гомологи этого спирта, предсказанные им на основании теоретических положений (см. *Гомология*).

Дальнейшее развитие представлений об изомерии было тесно связано с работами Бутлерова. В 1864 г. он предсказал существование изомерии для предельных углеводородов — бутана и пентана. Спустя два года получил в лаборатории изобутан — первый предельный углеводород с разветвленной цепью, а затем и первый непредельный изомерный углеводород, предсказанный на основании теории химического строения, — изобутилен (см. *Химического строения теория*).

В 1867 г., действуя на синтезированный им ранее третичный бутиловый спирт серной кислотой, Бутлеров получил изобутилен и установил способность этого соединения к *полимеризации*. Ученый предсказал большое будущее полимеризации — «одной из самых замечательных синтетических реакций».

А. М. Бутлерову принадлежит важная роль в создании первой в России школы химиков-органиков, из которой вышло немало первоклассных ученых — В. В. Марковников, Д. П. Коновалов, А. Е. Фаворский и другие.

«А. М. Бутлеров — один из величайших русских ученых, — писал Д. И. Менделеев, — он русский и по ученому образованию, и по оригинальности трудов»

нения определяются как его качественным и количественным составом, так и его химическим строением, а также характером связей между атомами.

Это положение является в ТХС центральным. Именно его утверждение в химии составило главную научную заслугу Бутлерова. Из этого положения вытекает ряд важных следствий: объяснение *изомерии* различием химического строения изомеров, идея о взаимном влиянии атомов в молекуле, а также раскрывается смысл и значение структурных формул молекул.

В 1874 г. ТХС обогатилась стереохимическими представлениями (см. *Сtereохимия*), в рамках которых удалось объяснить явления оптической, геометрической и конформационной изомерии (см. *Изомерия*).

В современной химии термин «строение молекулы» понимают тройко: а) как химическое строение (т. е. топология молекулы); б) как пространственное строение, характеризующее расположение и движение ядер в пространстве; в) как электронное строение (см. *Молекула, Химическая связь*).

Таким образом, основное положение ТХС, с современной точки зрения, может быть представлено так: физические и химические свойства соединений определяются их количественным и качественным элементарным составом, а также химическим (топологическим), пространственным (ядерным) и электронным строением их молекул.

4. Химическое строение можно изучать химическими методами, т. е. анализом и синтезом.

Развивая это положение, Бутлеров сформулировал ряд правил для «распознавания химического строения» и широко применял их в своих экспериментальных работах.

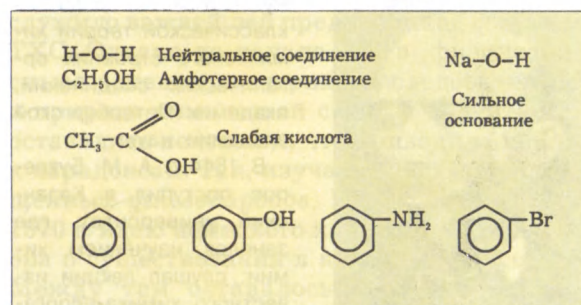
В настоящее время строение молекул изучают как химическими, так и физическими методами (см. *Спектральный анализ*).

5. Входящие в молекулу атомы, как химически связанные, так и несвязанные, оказывают друг на друга определенное влияние, что проявляется в реакционной способности отдельных атомов и связей молекулы, а также в других ее свойствах.

ТХС, как и всякая научная теория, основана на некоторых модельных представлениях, имеющих определенную область применимости и отображающих лишь отдельные стороны реальности. Так, говоря о ТХС, не

следует забывать, что в действительности молекула представляет собой единую целостную систему ядер и электронов и выделение в ней отдельных атомов, функциональных групп, химических связей, неподеленных электронных пар и т. д. есть приближение. Но коль скоро это приближение оказалось эффективным при решении многообразных химических проблем, оно получило широкое распространение. Вместе с тем теоретическое, мысленное расчленение, структурирование целостного по своей природе объекта (молекулы) заставляет вводить в теорию дополнительные представления, учитывающие то обстоятельство, что выделенные молекулярные фрагменты (атомы, связи и т. д.) в действительности связаны и взаимодействуют друг с другом. С этой целью и была создана концепция взаимного влияния атомов (ВВА).

Свойства и состояние каждого атома или функциональной группы молекулы определяются не только их природой, но и их окружением. Например, введение ОН-группы в молекулу может привести к различным результатам:



Поэтому при изучении характера и интенсивности влияния различных заместителей на свойства молекулы поступают так: рассматривают реакционные серии, т. е. ряд однотипных соединений, отличающихся друг от друга или наличием заместителя, или расположением кратных связей, например: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ и т. д., или по каким-либо иным деталям строения. При этом исследуют способность веществ данной серии участвовать в однотипных реакциях, скажем, изучают бромирование фенола и бензола. Наблюдаемые различия связывают с влиянием различных заместителей на остальную часть молекулы.

Что касается органических соединений, то

одна из их характерных особенностей — способность заместителя передавать свое влияние на цепи ковалентно связанных атомов (см. *Химическая связь*). Разумеется, и заместители испытывают на себе влияние остальной части молекулы. Передача влияния заместителя по σ -и π -связям приводит к изменению этих связей. Если влияние заместителей передается с участием σ -связей, то говорят, что заместитель проявляет индуктивный или I-эффект. При наличии в цепи π -связей они также поляризуются (I_π -эффект). Кроме того, если в цепи имеется система сопряженных кратных связей ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) или заместитель с неподеленной электронной

парой при кратной связи ($\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{CH}=\text{CH}_2$) или при ароматическом ядре ($\text{H}\ddot{\text{O}}-\text{C}_6\text{H}_5$), то передача влияния происходит по системе π -связей (эффект сопряжения, или C-эффект), при этом электронное облако частично смещается в область соседней σ -связи. Например, такие заместители, как $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, имеющие неподеленные электронные пары, являются донорами π -электронов. Поэтому говорят, что они обладают +C-эффектом. В то же время они смещают к себе электронную плотность по σ -связям, т. е. обладают -I-эффектом. Для $-\text{Br}$, $-\text{Cl}$ преобладает I-эффект, для $-\text{OH}$ и $-\text{NH}_2$ —, наоборот, +C-эффект. Поэтому, скажем, в феноле π -электронная плотность на бензольном ядре больше, чем в бензоле, что облегчает протекание в феноле (по сравнению с бензолом) реакций электрофильного замещения.

Теория химического строения широко используется также и в неорганической химии, в особенности после создания А. Вернером в 1893 г. координационной теории (см. *Координационные соединения*).

ХИМИЯ

Химия — одна из важнейших областей естествознания, сыгравшая огромную роль в создании современной научной картины мира. Обычно ее определяют как науку, которая изучает вещества и их превращения. Этому определению нельзя отказать в справедливости, хотя оно не совсем точно. Ведь физика тоже изучает вещества и их превра-

щения, разумеется, своими специфическими методами и в своих собственных целях. В химии же свойства простых и сложных веществ выявляются и проявляются в ходе тех химических взаимодействий, в которых эти вещества участвуют. Поэтому химическими превращениями являются такие, в результате которых образуются новые химические индивидуумы со своими характерными свойствами. Все химические превращения обязательно связаны с перестройкой внешних электронных оболочек атомов элементов, участвующих в реакциях, тогда как внутренние оболочки и атомное ядро остаются незатронутыми.

Ныне в сферу действия химической науки вовлечено около 100 доступных для химических исследований элементов (существующих в природе и полученных посредством ядерного синтеза) и их самые разнообразные соединения.

Хотя с различными химическими превращениями человек имел дело еще в древние времена, становление химии как самостоятельной науки — со своими целями и задачами, с собственным арсеналом понятий и терминов — фактически начало происходить во второй половине XVIII в. Это становление подготавливалось исподволь, на протяжении многих столетий. Первоначальные сведения о химических явлениях и процессах накапливались в результате практической деятельности людей — в ходе выплавки металлов, изготовления стекла и керамики, прядения и крашения тканей, получения различных продуктов питания и т. д. В этом плане историки науки часто используют термин «ремесленная химия». Конечно, она была еще не наукой, а лишь своеобразным сводом определенных химических приемов и рецептов. Некоторые задатки будущей химии сформировались и в период господства алхимии. Хотя алхимики преследовали мистические цели, им принадлежали и многие важные практические достижения; они предложили способы разложения различных руд и минералов, получили некоторые необходимые реактивы (например, азотную, серную и соляную кислоты, царскую водку, ряд солей и щелочей), изобрели приборы, необходимые для химических исследований (колбы, реторты, нагревательные печи), описали такие процессы, как прокаливание, перегонка, дистилляция, растворение и осаждение. Далее внесла свой вклад в фундамент будущей химической

науки и ятрохимия — область знаний, которая, в частности, ставила целью изготовление различных лекарств для лечения людей.

XIV — XVI века вошли в историю человечества как эпоха Возрождения. Для нее характерен расцвет многих наук — механики, математики, физики. Что касается химии, то она лишь начала осознавать свое истинное место в системе человеческих знаний.

В XVII столетии засверкали имена многих ученых, которые своими идеями и трудами подготавливали приобретение химией статуса определенной области познания. Французский физик П. Гассенди ввел понятие «молекула», которое обозначало соединение «атомов». Его соотечественник Ж. Рей установил: при прокаливании металлов их вес увеличивается. Англичане Р. Гук и Дж. Майов значительно обогнали время, сформулировав правильные представления о процессах горения и дыхания. Голландский естествоиспытатель Я. ван Гельмонт ввел термин «газ» (от греческого слова «хаос») и фактически впервые наблюдал выделение углекислого газа. Французский ученый Н. Лемері написал первый фундаментальный учебник «Курс химии», в котором четко определил химию как искусство разделять различные вещества, содержащиеся в смешанных телах, существующих в природе, — минералах, растительных и животных телах.

Выдающегося английского естествоиспытателя Р. Бойля Ф. Энгельс назвал создателем научной химии: «Бойль делает из химии науку». Книга Бойля, называвшаяся «Химик-скептик» (увидела свет в 1661 г.), критически пересматривала многие прежние химические воззрения. Главная заслуга ученого состояла в том, что он стал рассматривать химические элементы не как некие отвлеченные понятия, а как реально существующие минеральные вещества. Он считал: в действительности химических элементов может быть много — и тем самым нацеливал на их поиск в природе. Бойль дал и определение элементов как простых тел, не составленных друг из друга, а являющихся составными частями всех смешанных (сложных) тел. И наконец, Бойль ввел в практику химический анализ как главный метод изучения состава веществ. Бойля даже считают основоположником *аналитической химии*. Столетие спустя именно химико-аналитический метод стал приносить обильные плоды в смысле большо-

го числа открываемых химических элементов.

Анализ позволил химии решать одну из ее важнейших задач: изучать, что из чего состоит. Так возникло учение о составе *химических соединений*. Позднее возникли проблемы познания их свойств и строения. Этот классический «треугольник познания»: состав — строение — свойства определил основное содержание химических исследований фактически вплоть до нашего времени.

На рубеже XVII и XVIII вв. немецкий химик Г. Шталь предложил так называемую теорию флогистона, — по существу, первую химическую теорию. Хотя она и оказалась ошибочной, но позволила систематизировать процессы горения и обжига (кальцинации) металлов, объяснив эти процессы с единой точки зрения. Шталь считал, что различные вещества и металлы содержат в своем составе особое «начало горючести» — флогистон. При прокаливании металлы теряли флогистон, превращаясь в оксиды, т. е. процессы окисления заключались в потере окислявшимися веществами флогистона. Напротив, в ходе процессов восстановления оксиды приобретали флогистон, вновь становясь металлами. Критика учения о флогистоне во многом способствовала развитию химического мышления.

Выдающимися достижениями М. В. Ломоносова в области естествознания, и в частности химии, являются материалистическое толкование химических явлений, создание корпускулярной теории веществ, формулировка основополагающего закона природы — *закона сохранения массы вещества и движения*.

В середине XVIII в. на авансцену вышла так называемая пневматическая химия, изучавшая газы с химической точки зрения. Одним из выдающихся ее достижений стало открытие *кислорода*. Понимание его природы как самостоятельного газообразного химического элемента позволило А. Лавуазье развенчать концепцию флогистона и сформулировать кислородную теорию горения и дыхания. Вместе с крупными достижениями химического анализа данное событие положило начало первой химической революции. Эту революцию трудно ограничить четкими временными рамками. В последние десятилетия XVIII в. начал развиваться количественный подход к изучению химических процессов, была разработана первая номенклатура химических на-

званий; А. Лавуазье предложил «Таблицу простых тел», которая, по существу, оказалась первой систематикой известных к тому времени (1789) химических элементов.

Важнейшей составляющей первой химической революции стала атомистика Дж. Дальтона. В самом начале XIX в. он четко сформулировал основы атомистического учения: тождественность атомов одного и того же вещества; способность различных атомов соединяться в различных соотношениях; абсолютную неделимость атомов. Наконец, Дальтон ввел фундаментально важное понятие *атомного веса*, т. е. практически первый измеримый количественный параметр, характеризующий атом. Ф. Энгельс вполне справедливо полагал, что «новая эпоха начинается в химии с атомистики (следовательно, не Лавуазье, а Дальтон — отец современной

химии)» (см. *Атомно-молекулярное учение*).

Основным результатом первой химической революции стало создание *атомно-молекулярного учения*. Под его прямым и непосредственным влиянием проходило развитие химии на протяжении всего XIX столетия. Химия полностью обрела статус самостоятельной науки в ряду других естественных наук. Она создала свои специфические понятия и термины; ее практическое значение с каждым годом все отчетливее осознавалось; она становилась предметом преподавания в учебных заведениях. Во многих странах возникали химические общества, появлялись специальные химические журналы.

К началу 1890-х гг. сформировалась та совокупность химических знаний, которая составила так называемую классическую химию. Она достаточно четко подразделялась

РОБЕРТ БОЙЛЬ (1627 — 1691)



Английский физик и химик, один из творцов научной химии, создатель и многолетний президент Лондонского королевского общества.

Уже в первой химической работе — книге «Химик-скептик» (1661) Бойль высказал мнение, что химия имеет собственные цели и задачи, а не является собранием методов приготовления лекарств или извлечения

и превращения металлов. Главной задачей химии, по мнению Бойля, является ответ на основной вопрос, волновавший ученых на протяжении многих веков. из чего состоит материальный мир, как состав веществ влияет на их свойства? Бойль считал что все тела окружающего мира состоят из «элементов» — мельчайших экспериментально обнаруживаемых частей вещества. «Элементы» Бойля отличаются от фантастических «элементов» — «качеств», «начал», «принципов» алхимиков и ятрохимиков (см. *Алхимия*) не только материальностью, но и составом. Они состоят из более мелких частиц — прообразов современных атомов («первичных частиц») и молекул («корпускул»). «Элементы состоят из опре-

деленных и первичных соединений мельчайших частиц материи». В этом определении содержится идея столь естественного для нас сейчас вывода: элементы состоят из атомов. Корпускулярная теория Бойля, по существу, была первой научной теорией состава вещества (см. *Атомно-молекулярное учение*). Хотя в этой теории отсутствовала важная характеристика вещества — масса, значение корпускулярной теории Бойля для развития химии велико. Она позволила рассматривать реальный состав и анализировать химические свойства конкретных веществ. Не удивительно, что Бойль ввел понятие «химический анализ».

Работы Бойля обогатили разные области химии. исследованные им реакции и открытые вещества широко использовались в практике. Мало изменений претерпели предложенные Бойлем приборы для определения объемов газов и жидкостей. Современный химик, определяя кислотность раствора лакмусовой бумажкой, повторяет опыты Бойля.

Развитие науки стимулировали даже те работы Бойля, в которых он не мог дать удачного объяснения наблюдениям. Например, результаты изучения им *горения*, переосмысленные 100 лет спустя французским химиком А. Лавуазье, легли в основу антифлогистонной кислородной теории. Обнаружение условий свечения *фосфора* привлекло внимание многих поколений химиков и физиков к этому явлению. Общая теория этого сложного процесса была дана лишь в XX в.

на четыре фундаментальных раздела: *неорганическую, органическую, физическую и аналитическую химию*. К краеугольным камням классической химии относились, в частности, учение о периодичности; учение о строении органических соединений; учение о *координационных соединениях*; учение о *валентности*; учение о химическом процессе (включающее проблемы кинетики и катализа); учение о *растворах* (вместе с теорией *электролитической диссоциации*). Достаточное развитие получили аналитические методы. Таким «богатством» располагала химия на исходе XIX в. Но на пути ее дальнейшего развития вставляли вполне определенные трудности и преграды.

Дело в том, что первая химическая революция уже в значительной степени исчерпала себя. Атомно-молекулярное учение достигло больших высот развития, но ведь никто не знал, как устроен *атом*. Никакой заслуживающей внимания модели его строения наука прошлого столетия предложить не могла. А без этого знания многие фундаментальные теории и идеи химии не могли получить необходимого объяснения и обоснования. В том числе учение *Д. И. Менделеева* о периодичности свойств элементов (см. *Периодический закон химических элементов*), *химического строения* теория *А. М. Бутлерова*. Поэтому становилась неизбежной новая, вторая революция в химии. Ее основное содержание составила разработка учения об атоме (см. *Атом*). Оно стало своеобразным «знаменем» новейшей химии, химической науки XX в., подобно тому как компасом химии прошлого века было атомно-молекулярное учение.

Попробуем вкратце охарактеризовать основные особенности новейшей химии. Что же представляет ныне эта область человеческого знания?

Первая отличительная черта новейшей химии — она оказывается мощной «производительной силой». И не в том очевидном смысле, что химия производит обширный ассортимент самых разнообразных практически важных продуктов. Она синтезирует, извлекает из природного сырья, растительных и животных организмов огромное количество новых химических соединений. Тем самым химия порождает непрерывно и в массовом масштабе объекты своего исследования, и, видимо, о каких-либо пределах получения новых соединений нет смысла ставить вопрос.

Каждую неделю становятся известными более десятка неведомых ранее химических индивидуумов. Правда, лишь очень немногие «новорожденные» соединения получают путевку в практику: в основном они имеют теоретический интерес. Но вот что особенно важно: получение новых соединений проводится, как правило, по предварительно разработанному плану. Исследователь, хотя бы в общем плане, видит цель эксперимента.

С этой чертой связана весьма тесно вторая черта новейшей химии — решение задачи получения веществ с заранее заданными свойствами. Такими, которые характеризуются необходимыми параметрами, удовлетворяющими определенным потребностям практики. Конечно, даже на заре своего существования химия преследовала цели извлечения и получения веществ практически ценных. Но все это делалось, разумеется, ощупью: достаточная осмысленность начала приобретаться в XIX в. Ныне поставленная задача решается с начала до конца осмысленно: выбираются наиболее рациональные методы синтеза и способы проведения эксперимента; при предварительных расчетах нередко прибегают к помощи ЭВМ. Между прочим, без широкого получения веществ с заданными свойствами современная научно-техническая революция не могла бы развиваться столь стремительно...

Однако, очевидно, — говорим мы о синтезе «просто» веществ или веществ с необходимыми свойствами — сама постановка задачи должна широко опираться на теорию. На самую современную строгую научную теорию, притом такую, которая дает реальные возможности прогнозировать. А отсюда — третья характерная черта новейшей химии — наличие у нее фундаментальных теоретических основ. Одна из основ — учение о строении *атома и химической связи* с многочисленными следствиями. Теоретический аппарат химии включает также многоплановое учение о химическом процессе, объединившее в себе современные представления о *химической кинетике, катализе* и реакционной способности. Без широчайшего использования физических и математических знаний современному химику делать нечего. Ныне сплошь да рядом говорят о «физикализации» и «математизации» химии. А это означает, что новейшая химия, безусловно, может быть отнесена к разряду точных наук. Кстати, само

возникновение новейшей химии нередко связывают с появлением и стремительным развитием квантовомеханических методов исследования (см. *Квантовая химия*).

Химия начала процесс своего осознания с анализа минералов. Фактически вся история классической и новейшей химии — это история становления и развития самых разнообразных аналитических методов: химических, физико-химических и физических. Высокой чувствительности достиг *спектральный анализ* в самых разных своих направлениях и приложениях. Следы примесей в исследуемых материалах позволяет определять радиоаквационный анализ. В арсеналах ла-

бораторий — методы ЭПР (электронного парамагнитного резонанса), ЯМР (ядерного магнитного резонанса), радиоспектроскопия, масс-спектрометрия, спектрофотометрия. Этот перечень не составляет труда продолжить. Названные методы позволяют изучать тончайшие особенности строения молекул и механизмов протекания химических реакций. С каждым годом химия становится все более и более «зрячей». И отсюда следует четвертая черта новейшей химии — широкое использование аналитических методов. Ныне затруднительно дать однозначное определение *аналитической химии*, настолько всеобъемлющей и всепроникающей научной

МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ ЛОМОНОСОВ (1711 — 1765)



Великий русский ученый-энциклопедист, первый русский академик.

Ломоносов оказал громадное влияние на развитие науки и культуры России. Он и поэт, который открыл новые способы стихосложения, и художник, создатель грандиозных мозаичных панно, и автор первого учебника древней истории России, и картограф, и географ, и геолог.

Химик и историк химии П. И. Вальден так сказал о Ломоносове: «Если в Древней Греции семь городов спорили, кому принадлежит слава быть родным городом Гомера, то ныне в России более семи наук спорят между собою о праве и чести считать Ломоносова своим основателем или первым представителем». Один из выдающихся естествоиспытателей своего времени, Ломоносов известен также как автор книг по *металлургии*, как талантливый инженер, педагог, основатель первого в стране Московского университета (1755). Основными достижениями Ломоносова в области естественных наук, в первую очередь *химии*, были материалистическое истолкование химических явлений, широкое введение физических методов и представлений, создание корпускулярной теории и общая формулировка закона *сохранения массы вещества и движения*.

Талантливому крестьянскому сыну удалось поступить учиться в Москве в Славяно-греко-латинскую академию. В год ее окончания (1735) Ломоносов как один из лучших учеников был послан в Петер-

бург, а в 1736 г. — в Германию для изучения металлургии и горного дела. В 1741 г. он вернулся в Россию естествоиспытателем, интересующимся наиболее важными проблемами физики и химии.

В 1740-х гг. Ломоносов разработал корпускулярную теорию строения вещества, отдельные положения которой предвосхищали представления *атомно-молекулярного учения*. Атомы он называл «элементами», а молекулы — «корпускулами». «Корпускулы разнородны, — считал Ломоносов, — когда элементы их различны и соединены различным образом или в различном числе. от этого зависит бесконечное разнообразие тел».

В своем произведении «Размышления о причине теплоты и холода» (1744) Ломоносов показал, что теплота — это не особая жидкость, как считалось ранее, а результат движения частиц («корпускул»), которое прекращается лишь при достижении «нижнего градуса холода» (так он называл температуру абсолютного нуля).

В 1750-е гг., работая в Петербурге в химической лаборатории Академии наук, созданной благодаря его многолетним усилиям, Ломоносов изучал действие кислот на металлы, разрабатывал способы получения минеральных красок и цветных стекол из отечественного сырья, проводил анализы состава солей и минералов, создавал русский «химический язык».

Подводя итог своим многочисленным естественнонаучным исследованиям, в 1760 г. он предложил общую формулировку закона сохранения массы вещества и движения: «...все перемены. в натуре случающиеся, такого суть состояния, что сколько чего у одного тела отнимется, столько присовокупится к другому... Сей всеобщий естественный закон простирается и в самые правила движения...»

дисциплиной стала она в наше время.

В новом свете предстают и три других фундаментальных раздела химической науки: *неорганическая, органическая и физическая химия*. Все более и более размываются границы между неорганикой и органикой. Вот два обширных класса химических соединений: элементоорганические и координационные. Их количество стремительно возрастает. Между тем многие из них не так-то просто отнести к неорганическим или органическим. Химики-органики включают в сферу своих интересов все большее число элементов. В то же время неорганики синтезируют постоянно новые координационные соединения с органическими лигандами. Многие аналитические методы с одинаковым успехом используются в обоих фундаментальных разделах химии.

Все более расширяется дифференциация (дробление) химии на отдельные самостоятельные химические дисциплины — и в этом состоит пятая характерная черта новейшей химической науки. Современная *неорганическая химия* включает в себя «химии» как отдельных элементов, так и их совокупностей. Привычными стали, например, понятия: химия азота, химия фосфора, химия фтора, химия урана; исследования некоторых наиболее важных элементов достигли такого размаха, что оформились в самостоятельные подразделы неорганической химии. А ведь есть еще химия редких элементов и химия редкоземельных элементов, химия трансурановых элементов и химия инертных газов. Наконец, обрели самостоятельность и направления, изучающие отдельные классы неорганических соединений, — химия гидридов, химия карбидов и т. д.

Еще более пестрая картина в *органической химии*. Назовем белки, жиры, углеводы, ароматические и алифатические соединения, насыщенные и ненасыщенные соединения, ферменты и гормоны, терпены и полимеры. У каждого класса из этих соединений — своя, самостоятельная химия.

Дифференциация химии — веяние времени. Объем накапливаемой химической информации поражаел воображение еще в середине прошлого века. Ныне он поистине безбрежен. Поэтому даже самый высокоодаренный химик не может быть специалистом-химиком «широкого профиля», как это было присуще некоторым ученым в первой половине XIX в. Он не может «охватить» всю ор-

ганику или неорганику. Даже в отдельной химической дисциплине он не всегда одинаково уверенно ориентируется от А до Я. А потому узкая специализация в новейшей химии, как и вообще в науке, неизбежна.

Мы не сказали еще о *физической химии*. В качестве фундаментального раздела химической науки она оформилась в 1880-х гг., объединив такие направления исследований, как *электрохимия, термoхимия*, учение о кинетике, учение о катализе, учение о растворах наряду с развившимся теоретическим аппаратом *химической термодинамики*. В XX в. она также испытала процесс дифференциации, когда от классических дисциплин физической химии отпочковывались новые. Но в то же время возникли и совершенно новые: *радиохимия, радиационная химия*, плазмохимия и ряд других. Физическую химию иногда считают плодом тесного взаимодействия, интеграции химии и физики. С этим представлением нельзя целиком согласиться. Однако процесс взаимопроникновения естественных наук в нашем столетии развивался интенсивно. Примером такого рода «интегрированных» наук могут служить *биохимия, геохимия*, биогеохимия, космохимия. Поэтому тенденцию химии вкладывать накопленные ею знания в развитие других наук можно рассматривать как еще одну, шестую ее характерную черту.

Как и другие области знаний, химия переживает информационный взрыв. Объем новой химической информации возрастает прямо-таки в геометрической прогрессии. В настоящее время в мире выходит несколько сотен химических журналов, которые публикуют результаты, полученные химиками разных стран. Сведения о достижениях химии публикуются и в журналах более общего профиля. Издаются многие сотни монографий по химии. Чуть ли не каждую неделю происходят съезды и конференции по различным химическим проблемам. Чтобы как-то облегчить исследователям ознакомление с информацией по химии, во многих странах мира выходят специальные реферативные журналы. Все большую роль играет компьютерная обработка информации.

Вот, пожалуй, основные особенности химической науки нашего времени. Науки, без которой немыслима современная цивилизация. Науки, которая кормит, поит, одевает, обучает, строит, добывает полезные ископаемые, позволяет покорять космос и опускаться

ся на дно океана, создавать материалы, которые не знает природа. В содружестве с другими науками она помогает все глубже постигать тайны мироздания.

...Душу химии составляют химические реакции. Они протекают в различных условиях. Одни — на холоде, другие — при комнатной температуре, третьи — при небольшом нагревании, четвертые — при высоких температурах. Одни реакции происходят мгновенно, иногда со взрывом. Другие в обычных условиях или вообще не идут, или протекают чрезвычайно медленно, но их можно ускорить с помощью катализаторов. В перечне современных химических дисциплин не могут быть не упомянуты такие, как химия высоких температур и химия низких температур. Они изучают химические процессы, происходящие в экстремальных условиях: с одной стороны — десятки тысяч градусов, с другой — темпе-

ратуры, близкие к абсолютному нулю. Частью новейшей химии является химия плазмы: здесь предмет химического исследования — четвертое состояние вещества. Мы можем назвать далее химию высоких давлений. Именно на этом направлении исследований были приготовлены искусственные алмазы, получено такое удивительное вещество, как водород в металлическом состоянии.

Химия оперирует различными материальными структурами. На одном «полюсе» — огромные, состоящие из многих тысяч атомов молекулы, например молекулы *белков*; на другом — единичные атомы химических элементов, которые к тому же имеют чрезвычайно малую продолжительность жизни, — атомы синтезированных тяжелых *трансурановых элементов*. На одном «полюсе» — простейшая молекула водорода, на другом — сложнейшая по структуре молекула инсулина... Поистине

АНТУАН ЛОРАН ЛАВУАЗЬЕ (1743 — 1794)



Выдающийся французский химик, один из создателей научной химии, академик Парижской академии наук.

Интерес к естественным наукам проявился у Лавуазье еще в юности. Но Антуан не смог нарушить семейной традиции: он стал заниматься на юридическом факультете Парижского университета и лишь в свободное время слушал лекции по

физике, химии, геологии, минералогии. Стремление к тщательному количественному измерению различных факторов, влияющих на протекание химических реакций, мастерство тонкого экспериментатора и желание раскрыть общие закономерности природы — основные черты творческого метода Лавуазье — сформировались у него еще в годы учебы.

В 70-х гг. XVIII в. Лавуазье приступил к решению наиболее важной проблемы химии — изучению процессов *горения* и дыхания, которые рассматривали тогда с позиции теории флогистона, носителя «горючести» тел.

Ученому потребовались годы напряженной работы, чтобы доказать несовершенство этой теории.

Он провел многочисленные количественные анализы продуктов реакций и установил, что горение — это не разложение «горючих веществ» с выделением флогистона, а соединение веществ с *кислородом*. По словам Ф. Энгельса, Лавуазье «впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистонной форме стояла на голове». В 1783 г. Лавуазье привел доказательства сложной природы *воды*. Оказалось, что самое распространенное на земле вещество представляет собой оксид «горючего воздуха» (*водорода*).

«Горючий воздух» Лавуазье обнаружил и в составе продуктов сгорания «животных и растительных тел», как называли тогда органические соединения. Он выяснил, что главными частями этих веществ являются *углерод*, *водород* и *кислород*. Тем самым Лавуазье заложил основы анализа органических соединений, что создало предпосылки для возникновения в XIX в. *органической химии*.

В 1789 г. Лавуазье опубликовал «Начальный курс химии», в котором была приведена «таблица простых тел». В этот список простых веществ вошли 23 элемента (кислород, азот, водород, сера, фосфор, углерод и т. д.) и некоторые соединения (известь, глинозем, кремнезем и т. д.).

В новой, научной химии место таинственных трансформаций «начал» заняли реакции реальных химических элементов и их соединений, рассматриваемые на основе закона сохранения вещества и движения.

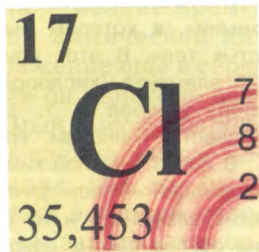
химия выглядит наукой контрастов.

Классической химия становилась во многом благодаря самой себе, своим собственным теоретическим представлениям, идеям и понятиям. Новейшая химия своим возникновением и развитием существенно обязана физике. Прежде всего физическому учению о строении атома. Нередко утверждают, что химия ныне вообще не должна рассматриваться как фундаментальная наука. Что она не более чем раздел физики. На чем основано это утверждение? На том, что в основе механизмов любых химических процессов лежат физические закономерности. Ведь даже самая простая реакция — это в конечном счете перераспределение электронов между участвующими в ней атомами. А описывается это перераспределение языком физики, понятиями квантовой механики (см. *Квантовая химия*). Все это трудно оспаривать. Но мир химических превращений и явлений настолько сложен, ярок, многообразен и беспределен, что свести его к попыткам объяснения через физические реалии и математические уравнения было бы совершенно неоправданным упрощением, «выхолащиванием» вечно юной души науки химии. Ведь это то же самое, что свести очарование какого-нибудь музыкального произведения к совокупности математических уравнений, описывающих колебания воздуха, вызываемые звуками музыкального инструмента.

Конечно, физика и впредь будет помогать химии глубже познавать природу вещей и процессов, на своем языке объяснять открываемые ею законы и закономерности. Но она не отнимет у химии ее важнейшей цели — получения новых фактов и сведений о свойствах химических элементов и их соединений и разработки методов получения бесконечного множества новых веществ и материалов.

ХЛОР

Хлор (лат. Chlorum) — химический элемент VII группы периодической системы Менделеева; атомный номер 17, атомная масса 35,453; относится к семейству галогенов:



С соединениями хлора, прежде всего с поваренной солью NaCl, человечество знакомо с доисторических времен. Алхимикам была известна соляная кислота HCl и смесь ее с азотной кислотой — царская водка. Однако свойства элементарного хлора впервые были описаны лишь в 1774 г. шведским химиком *К. Шееле*, получившим хлор при взаимодействии соляной кислоты с пиролюзитом $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Но ни сам Шееле, ни его современники не считали этот желто-зеленый газ с характерным резким запахом самостоятельным химическим элементом. Шееле называл его дефлогистированной соляной кислотой. После победы кислородной теории *А. Лавуазье* этот газ стали считать оксидом не открытого еще элемента мурия. Такого мнения придерживались многие крупные химики — *А. Лавуазье, К. Бертолле, Г. Дэви*.

Разложив с помощью электрического тока поваренную соль на щелочной металл *натрий* и, как он считал, газообразную «окись мурия», Дэви предпринял попытку получить и сам мурий. Три года продолжалась работа с ядовитым газом. Только в 1810 г. Дэви сделал единственно правильный вывод: полученный газ — *простое вещество*, образованное элементом, который Дэви назвал хлорином. В переводе с греческого «хлорос» — «желто-зеленый». Через два года *Ж. Гей-Люссак* дал газу название «хлор».

Содержание хлора в земной коре составляет $1,7 \cdot 10^{-2}\%$ по массе.

Хлор в природе встречается лишь в виде соединений, часто очень распространенных. Это многие хлорсодержащие минералы, в первую очередь галит (каменная соль) NaCl, сильвин KCl, сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, а также бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{KCl} \times \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Хлор — тяжелый газ, почти в 2,5 раза тяжелее воздуха; его плотность при нормальных условиях 3,214 г/см³. При температуре $-34,1^\circ\text{C}$ он становится жидким, а при -101°C затвердевает.

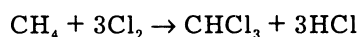
Хлор химически активен. Сильный окислитель, он непосредственно соединяется со многими *металлами* и *неметаллами*. Соединений хлора — множество. Самое главное из них — поваренная соль NaCl, вещество жизненно важное и необходимое для производства многих химических продуктов, начиная с самого хлора Cl₂. Хлорид калия KCl — важнейшее калийное минеральное удобрение. Во



В природе хлор встречается только в виде соединений. Наиболее известный минерал хлора — галит, или каменная соль. Хлор получают, в частности, электролизом водных растворов хлоридов щелочных металлов. Соединения хлора с кислородом весьма нестойки и на свету становятся взрывоопасными. Хлорсодержащие органические соединения — ценное сырье в производстве товаров для народного хозяйства. Хлор участвует в энергетическом обмене растений, положительно влияет на поглощение корнями кислорода.

всех этих соединениях степень окисления хлора -1 .

Хлороводород HCl (при обычных условиях газ) образуется в результате прямой реакции между водородом и хлором: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$. В промышленности помимо этой реакции для получения HCl пользуются также реакциями хлорирования органических соединений. Во многих таких реакциях HCl образуется в виде побочного продукта, например:



Хлорированный углеводород (трихлорметан, или хлороформ CHCl_3) в свое время широко применялся в хирургической практике для общего наркоза, однако в наши дни он уступил место более совершенным и менее токсичным препаратам. Хлороформ важен как растворитель и особенно как полупродукт при получении фреона — «рабочей жидкости» в холодильниках.

Безводный хлороводород почти не применяется на практике, а вот его водный раствор (до 40%) — соляная кислота — вещество чрезвычайно важное. Ее широко применяют для травления металлов (очистки их от окислы и продуктов коррозии), для получения многих неорганических хлоридов (аммония, цинка, марганца, железа и др.). Соляная кислота — неременная составляющая желудочного сока.

Хлор образует и кислородсодержащие соединения, в том числе *кислоты*: хлорноватистую HClO , хлористую HClO_2 , хлорноватую HClO_3 и хлорную HClO_4 . Степени окисления хлора в них соответственно: $+1$, $+3$, $+5$, $+7$. Некоторые соли этих кислот используют как окислители. Так, перхлорат аммония NH_4ClO_4 стал важным компонентом некоторых твердых ракетных топлив. Известны также соединения, в которых степень окисления хлора $+4$ (ClO_2) и $+6$ (Cl_2O_6).

Хлор используется для хлорирования питьевой воды, уничтожения болезнетворных бактерий, для производства хлорсодержащих веществ.

Соединения хлора применяют в сельском хозяйстве для приготовления *инсектицидов*. Хлор входит в состав такого известного полимера, как поливинилхлорид.

Соединения хлора с кислородом весьма нестойки и на свету становятся взрывоопасными. Хлорсодержащие органические соединения — ценное сырье в производстве товаров для народного хозяйства. *Ионы* хлора участвуют в энергетическом обмене растений, положительно влияют на поглощение корнями кислорода.

ХЛОРОФИЛЛ

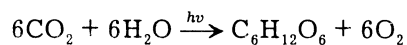
Еще в конце XVIII в. ученые обнаружили, что зеленые листья способны превращать недоброкачественный воздух в пригодный

На рисунке в кружках изображены по диагонали снизу вверх: в первом — зеленое растение, во втором — клетки зеленого растения, содержащие особые образования темно-зеленого цвета — хлоропласты; в третьем и четвертом — хлоропласты при сильном увеличении; в пятом — формула хлорофилла, осуществляющего реакцию фотосинтеза. Внизу слева: опыт Дж. Пристли, впервые наблюдавшего эту реакцию. Вверху справа хроматографическая колонка для разделения растительных пигментов.



для дыхания. В 1817 г. французские химики П. Пельтье и Ж. Каванту с помощью спирта экстрагировали (извлекли) из листьев растений зеленый пигмент, который называли хлорофиллом (от греческих слов «хлорос» — «желто-зеленый», «филлон» — «лист»). Они

доказали, что с помощью этого пигмента на свету растения способны превращать углекислый газ и воду в кислород и глюкозу:

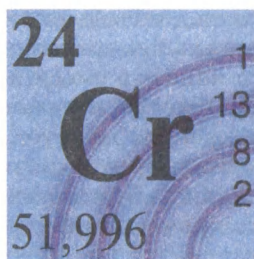


В 1903 г. русский ученый М. С. Цвет хроматографически разделил две модификации (видоизменения) хлорофилла — *a* и *b* (см. *Хроматография*). Окончательно формула одной из них (*a*) была установлена в 1939 г. немецким химиком Г. Фишером. Но химический синтез этого очень сложного соединения удалось осуществить двадцать лет спустя. В 1960 г. американский химик Р. Вудворд синтезировал обе модификации — *a* и *b*.

Хлорофилл относится к числу широко распространенных в живой природе пигментов — порфиринов, в основе молекул которых лежит порфин — структура из 4 колец пиррола (см. *Гетероциклические соединения*). Основу структуры молекулы хлорофилла (см. рис. на с. 318) составляет магниевый комплекс порфиринового цикла. Хлорофилл содержится в особых клеточных структурах — хлоропластах. На рисунке показано: при сильном увеличении внутри хлоропласта видны грани — ровные столбики, сложенные из плоских мешочков — ламелл. Оболочки, образующие эти мешочки, и содержат хлорофилл, осуществляющий реакцию *фотосинтеза*. Явление фотосинтеза наблюдал в 1772 г. английский ученый Дж. Пристли, который установил, что зеленые растения, освещенные солнцем, «дают воздух, пригодный для дыхания».

ХРОМ

Хром (лат. *Chromium*) — химический элемент VI группы периодической системы Менделеева; атомный номер 24, атомная масса 51,996.



Хром открыт в 1797 г. французским химиком Л. Вокленом в минерале крокоите PbCrO_4 , который в то время называли красной свинцовой рудой. В земной коре хрома $8,3 \cdot 10^{-3}\%$ по массе. В природе он встречается в основном в виде хромистого железняка (хромита) $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Из этой руды обычно выплавляют не чистый хром, а феррохром, сплав хрома с железом, один из самых важных ферросплавов. Феррохром содержит не

менее 60% хрома. Добавка хрома повышает стойкость стали к окислению и коррозии. Такая сталь сохраняет прочность при высоких температурах. Нержавеющая сталь обычно содержит 18% хрома и 8% никеля. Хром входит также в состав износостойких сталей, из которых делают инструменты, шарикоподшипники, пружины.

Хром — металл серо-стального цвета (плотность $7,19 \text{ г/см}^3$), обладает всеми свойствами типичного металла: имеет характерный металлический блеск, хорошо проводит тепло и электрический ток. Плавится он при 1890°C , кипит при 2680°C . Хром — один из самых твердых металлов, важная легирующая добавка. Поскольку хром хорошо противостоит окислению и действию многих агрессивных веществ, прежде всего кислот, этот металл в виде тонкой пленки методом электролитического осаждения наносят на поверхность других металлов, а иногда и пластмасс. Хромовые покрытия придают изделиям привлекательный вид и предотвращают их износ.

В соединениях хром проявляет степени окисления от +2 до +6. Соединения двухвалентного хрома — сильные восстановители, а шестивалентного хрома — сильные окислители. Наиболее важны соединения трех- и шестивалентного хрома. Соединения шестивалентного хрома CrO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, K_2CrO_4 и другие широко используют в химической, кожевенной промышленности для дубления кож, в пиротехнике, полиграфии, а также при производстве красителей, например для приготовления масляной краски. Последнее не удивительно: многие соединения хрома ярко окрашены, и диапазон цветов довольно широк — от оранжевого до темно-зеленого.

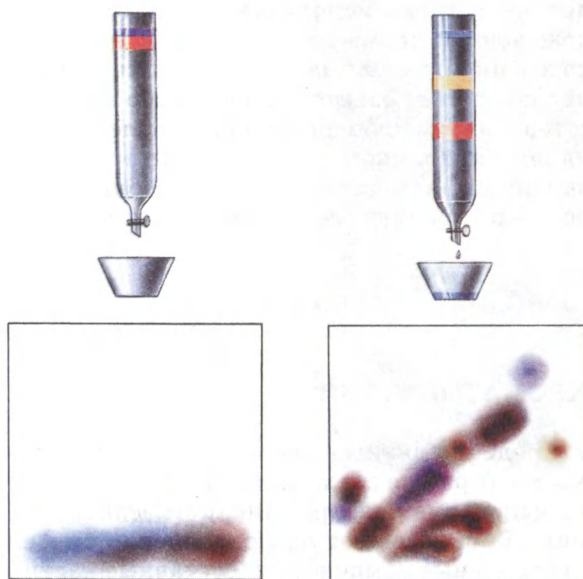
ХРОМАТОГРАФИЯ

Среди аналитических методов химии хроматография стала одним из самых широко используемых (см. *Аналитическая химия*). Ее применяют для разделения смесей на отдельные компоненты (составные части), выделения и идентификации (опознания) компонентов жидких и газообразных смесей, контроля за изменением концентрации реа-

гентов непосредственно в ходе *химических реакций*. Хроматограф — прибор для проведения хроматографического анализа — можно встретить во многих химических лабораториях и химических производствах.

Впервые метод анализа применил М. С. Цвет в 1903 г. Он изучал состав *хлорофилла* и сумел разделить его на слои с различной окраской, пропуская раствор хлорофилла через трубку с порошком мела. Цветовая гамма подсказала ему, вероятно, название метода (по-гречески «хрома» — «цвет», «графо» — «пишу»). В большинстве современных методов анализа цвет исследуемых образцов не играет никакой роли, но название этого способа исследования сохранилось.

Бурный расцвет метода приходится на середину века, когда была создана газожидкостная хроматография. Сущность ее заключается в том, что порция исследуемой смеси током газа увлекается в разделительную колонку, которая заполнена специально подобранной разделяющей нелетучей жидкостью, нанесенной на твердую нейтральную насадку (стеклянные шарики, керамика и др.). Компоненты исследуемой смеси избирательно сорбируются, т. е. разделяются по длине колонки. В современных приборах колонки представляют собой узкие металлические трубки, свернутые в спираль.



Получение хроматограммы свежей земляники с помощью прибора для проведения хроматографического анализа

Газ, непрерывно поступая в колонку, поочередно вытесняет из нее разделенные компоненты. Сначала будет вытеснен наиболее слабо сорбируемый компонент смеси и т. д. Подбирая длину колонки, тип насадки и разделяющей жидкости, а также температуру и скорость потока газа, химик-аналитик может разделить даже очень сложные смеси синтетических и природных веществ, которые возможно перевести в газовую фазу.

Однако разделить смесь на компоненты недостаточно. Необходимо измерить концентрацию веществ, определить их состав. Поэтому каждый хроматограф оборудован измерительным устройством — детектором, который сигнализирует о прохождении через него вытесняемых из колонки компонентов. Чаще всего приборы снабжают двумя типами детекторов.

Катарометр фиксирует изменение теплопроводности газового потока по изменению силы тока в тонкой металлической проволоке. На химическую природу поступающего в детектор вещества прибор не реагирует. Через усилитель он соединен с пером самописца, и при появлении в детекторе порции вещества на движущейся бумажной ленте вычерчивается пик, ограничивающий площадь, пропорциональную концентрации вещества.

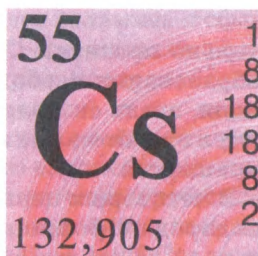
Ионизационный детектор основан на ионизации паров органических веществ и усилении ими постоянного тока. На хроматограмме анализируемая смесь регистрируется как последовательность пиков, соответствующих отдельным компонентам. Оpozнание каждого из них в смеси неизвестного состава превращается в самостоятельную исследовательскую работу с применением различных химических и физико-химических методов анализа. Однако если состав смеси известен, то хроматограф позволяет быстро измерить концентрацию каждого компонента.

В других видах хроматографии используют различные типы взаимодействия между компонентами смеси и разделяющими веществами. Это ионообменная хроматография, адсорбционная (ее частным случаем является газожидкостная), осадительная и др. (см. *Сорбционные процессы, Качественный анализ, Количественный анализ*). Большую роль стала играть жидкостная хроматография, особенно в биологических и медицинских исследованиях.

Ц

ЦЕЗИЙ

Цезий (лат. Caesium) — химический элемент I группы периодической системы Менделеева; атомный номер 55, атомная масса 132,905; относится к группе *щелочных металлов*.



Цезий был первым элементом, открытым с помощью метода *спектрального анализа*. В 1860 г. немецкие ученые Р. Бунзен и Г. Кирхгоф по ярким синим линиям в спектре обнаружили в воде минеральных источников в Баварии новый химический элемент. Название элемента происходит от латинского слова «цезиус» — «небесно-голубой».

Цезий — достаточно редкий элемент по распространенности в земной коре ($6,5 \cdot 10^{-4}\%$ по массе). Из-за высокой химической активности он встречается только в виде соединений. Незначительное количество цезия есть в морской воде. Промышленное значение имеет лишь один из минералов цезия — поллуцит ($\text{Cs, Na} [\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Цезий — легкий (плотность $1,904 \text{ г/см}^3$), мягкий металл бледно-золотистого цвета. Он чрезвычайно легко плавится — температура плавления всего $28,4^\circ \text{C}$; кипит при $667,7^\circ \text{C}$.

Цезий обладает ярко выраженными металлическими свойствами, это самый химически активный щелочной металл. Не удивительно, что он бурно реагирует с *галогенами, серой, фосфором и водой*, даже в виде льда. Цезий реагирует с *углеродом* в форме не только графита, но и алмаза. Степень окисления цезия всегда +1. Гидроксид цезия CsOH — самая сильная щелочь.

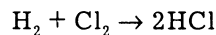
Соединения цезия используют на практике довольно широко — в оптике, электротехнике, радиолокации, химической промышленности. Элементарный цезий шире всего

применяется в исследованиях по физике плазмы и в плазмохимии. Поскольку оторвать от атома цезия единственный валентный электрон очень легко, получение плазмы из цезия требует меньших затрат энергии, чем из любого другого металла. Способность цезия отдавать электрон даже при незначительных воздействиях извне (например, при инфракрасном облучении) сделала этот металл незаменимым для изготовления фотоэлементов.

ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

Многие *химические реакции* — окисление органических веществ кислородом, хлорирование, бромирование водорода и других веществ, пиролиз, *полимеризация* — протекают по весьма своеобразному механизму. В начале реакции образуется небольшое количество активных атомов или свободных радикалов, которые быстро реагируют с молекулами исходных веществ. Но на каждой следующей стадии реакции снова образуются подобные же активные частицы, так что их концентрация все время остается более или менее постоянной. Получается, что одна активная частица способна вызвать целую цепочку последовательно протекающих повторяющихся реакций, общее число которых может достигнуть 10^6 !

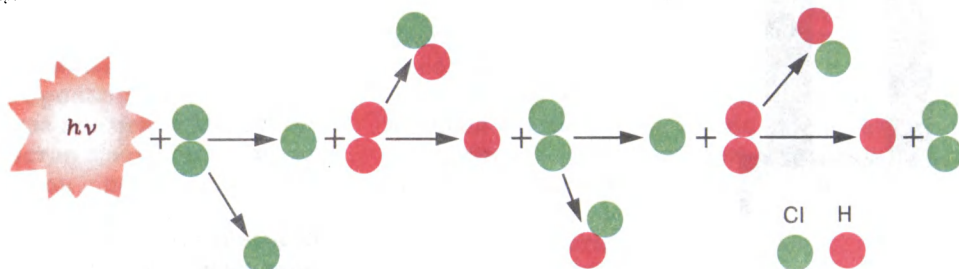
Впервые понятие о цепных реакциях было введено в науку в 1913 г. немецким ученым М. Боденштейном, изучавшим реакцию соединения хлора с водородом, протекающую при освещении реагентов. В темноте реакция не происходит. Ее уравнение можно записать так:



Подобные реакции называют *фотохимическими*. Незадолго до работ М. Боденштейна немецкий физик А. Эйнштейн сфор-

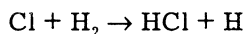
Цинк

Реакция соединения хлора с водородом — одна из первых изученных цепных реакций

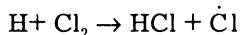


мулировал основной закон фотохимии: молекула реагирующего вещества может стать активной, поглотив фотон — квант света.

Но почему один фотон, поглощенный молекулой хлора, может вызвать цепь реакций и почему скорость этой реакции непропорциональна концентрациям реагентов? Немецкий физико-химик В. Нернст в 1918 г. предположил, что молекула хлора, поглотив фотон, распадается на атомы. Атомарный хлор чрезвычайно активен. Он стремится вырвать атом водорода из молекулы:



При этом образуется также активный атомарный водород. Он будет атаковать молекулу хлора, отрывая от нее атом:



И вновь образуется атомарный хлор. Точка в формуле означает неспаренный электрон.

Эти реакции будут чередоваться до тех пор, пока не исчерпаются реагенты или один из атомов не столкнется со стенкой сосуда, не адсорбируется на его поверхности (см. *Сорбционные процессы*).

Впоследствии было открыто много цепных реакций. В некоторых из них активными частицами были не атомы, а свободные радикалы. Свободные радикалы образуются при пиролизе многих органических соединений, когда разрываются ковалентные связи (см. *Химическая связь*). Например, при пиролизе этана образуются два метильных свободных радикала: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{H}_3\text{C}\cdot$.

В цепных радикальных реакциях различают стадии зарождения цепи, когда образуется активная частица (здесь свободные радикалы); развития цепи, когда последова-

тельно протекают реакции превращения и образования свободных радикалов; обрыва цепи, когда свободные радикалы превращаются в неактивные молекулы и реакция прекращается.

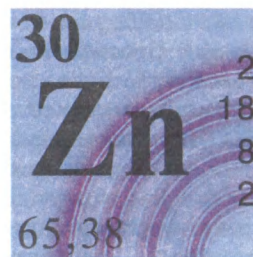
В некоторых цепных реакциях (окисление водорода, фосфора, серы, углеводородов и т. д.) на стадии развития цепи число свободных радикалов начинает возрастать, так как их образуется больше, чем расходуется. Такие реакции были открыты в конце 20-х гг. и получили название *цепных разветвленных*. Они могут начинаться медленно, но затем самоускоряться вплоть до протекания со взрывом. Наиболее изученная цепная разветвленная реакция — окисление водорода. Теорию таких реакций разработали в конце 20-х — начале 30-х гг. *Н. Н. Семёнов* и его английский коллега *С. Хиншелвуд*.

В начале 40-х гг. отечественными учеными *Ю. Б. Харитоном* и *Я. Б. Зельдовичем* на основании представлений о протекании цепных реакций был предложен правильный механизм цепной реакции деления урана, положенной впоследствии в основу ядерной энергетики.

Использование представлений о цепных разветвленных реакциях в значительной мере способствовало созданию теории *горения* и *взрыва* и большим практическим достижениям в этих областях.

Цинк

Цинк (лат. *Zincum*) — химический элемент II группы периодической системы Менделеева; атомный номер 30, атомная масса 65,38.



Цинковые руды были известны людям с глубокой древности. Во II в. до н. э. греки уже умели получать латунь — сплав цинка с медью. Есть основания полагать, что еще в XII в. в Индии существовало производство металлического цинка, но в Европе оно появилось намного позже. Саксонский металлург И. Генкель составил в 1721 г. описание цинка как металла, а также некоторых его минералов и соединений. В 1746 г. немецкий химик А. Маргграф разработал способы получения цинка из минералов каламина и сфалерита. Оксид цинка ZnO , смешанный с углем, нагревали без доступа воздуха. Цинк восстанавливался, возгонялся, и его пары конденсировались в охлаждаемой части реакционного сосуда. До того европейским мастерам не удавалось получить металлический цинк, поскольку восстановление его углем из оксида происходит при $1000 - 1100^\circ C$, а температура кипения цинка — всего $906^\circ C$. Парообразный цинк образовывался, но тут же вступал в реакцию с кислородом воздуха и вновь окислялся до ZnO .

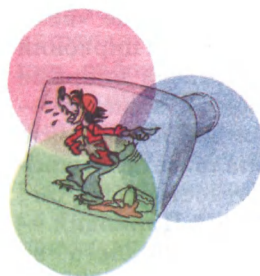
Цинк относится к числу элементов средней распространенности ($8,3 \cdot 10^{-3}\%$ от массы земной коры). Главный минерал — цинковая обманка ZnS , или сфалерит. Другие минералы цинка — смитсонит $ZnCO_3$, цинкит ZnO — образовались, как полагают, из цинковой обманки.

Обычно соединения цинка входят в состав полиметаллических руд.

Чистый цинк — блестящий серебристый металл с голубоватым оттенком (плотность $7,133 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 419,5^\circ C$). Химическая актив-



Добыча цинка в Древнем Китае. Со старинной гравюры



Многие соединения цинка являются люминофорами. Три основных цвета на экране кинескопа телевизора зависят от соединений цинка. синий — $ZnS \cdot Ag$, зеленый — $ZnSe \cdot Ag$, красный — $Zn_3(PO_4)_2$.

ность его высока — на воздухе цинк всегда покрывается пленкой, причем состав ее обычно не ZnO , а $nZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$.

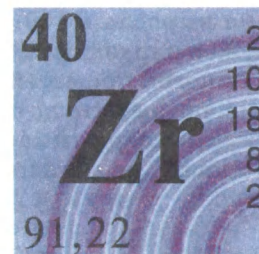
Защитная пленка того же состава образуется во влажном воздухе и на оцинкованном железе, которым часто покрыты крыши домов. Как нетрудно догадаться, в реакции участвуют и кислород воздуха, и пары воды, и углекислый газ.

На защиту от коррозии металлических конструкций и кровельных материалов расходуется почти половина производимого в мире цинка. Много цинка идет на производство латуней и других сплавов. Из многочисленных соединений цинка особенно важны два. Оксид ZnO — основа цинковых белил, компонент молочного стекла и цинковой мази, применяемой при кожных заболеваниях. Кристаллический сульфид цинка ZnS , способный светиться под действием электронного луча, используется в экранах телевизоров, осциллографов и др.

Цинк применяется в медицине в виде солей как вяжущее и прижигающее средство (цинковая мазь, раствор хлористого цинка и др.).

ЦИРКОНИЙ

Цирконий (лат. Zirconium) — химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 40, атомная масса 91,22.



Открыт в 1789 г. немецким химиком М. Клапротом при анализе драгоценного камня циркона, привезенного с Цейлона. Кла-

прот получил новый элемент в виде «земли» — оксида ZrO_2 . Металлический цирконий с большим количеством примесей впервые получен в 1824 г. *Й. Берцелиусом*, а чистый — лишь через 90 лет. Чистый цирконий — это блестящий, похожий на *сталь* металл, пластичный и тугоплавкий (плотность $6,50 \text{ г/см}^3$, $t_{пл} = 1855^\circ \text{С}$, $t_{кип}$ около 4340°С). Цирконий — металл химически стойкий. На него не действует вода, на воздухе он покрывается защитной пленкой ZrO_2 , предохраняющей его от дальнейшей коррозии. Он не растворяется в щелочах, в соляной и азотной кислотах. При повышенных температурах цирконий взаимодействует с *галогенами*, проявляя, как правило, степень окисления +4.

Хотя цирконий не редок ($2 \cdot 10^{-2}\%$ от массы земной коры), крупных залежей циркониевых минералов нет, он рассеян. Главные его минералы — циркон $ZrSiO_4$ и бадделейт ZrO_2 . Прозрачные, желто-красного цвета кристаллы циркона называются *гиацинтами*. А рукотворные самоцветы — *фианиты* готовят из оксида циркония.

В природных соединениях циркония всегда есть примесь его аналога — *гафния*. Разделение этих элементов — сложная химико-технологическая проблема.

Цирконий используют в качестве легирующей добавки к другим металлам. *Сплавам с молибденом* он придает твердость, сплавам с *титаном* — еще большую стойкость к действию *кислот*. Но главная служба циркония — в атомной технике. Тугоплавкость, высокие механические свойства, а также способность почти не захватывать *нейтроны*, возникающие в ходе цепной ядерной реакции, определили интерес к цирконию этой важной отрасли техники. Не случайно с 1949 по 1959 г. — время бурного развития атомной энергетики — мировое производство циркония выросло в 100 раз. Но атомной технике нужен цирконий высокой чистоты, свободный от многих примесей, и прежде всего от гафния, потому что по отношению к нейтронам и другим ядерным характеристикам цирконий и гафний не аналоги, а антиподы.

Ч

ЧИСТОЕ ВЕЩЕСТВО

Чистое вещество — понятие условное; таковым считается вещество, свойства которого (плотность, твердость, температуры плавления и кипения, электропроводность, показатель преломления и др.) с достаточной точностью неизменны, вне зависимости от метода получения. Таким образом, чистым считается такое вещество, в котором примеси не влияют в заметной степени на физические и химические свойства.

Для очистки веществ химики используют много разных методов, от простейших — *фильтрование*, *перегонка* — до сложных — различные виды *хроматографии*, высоковакуумная сублимация и др.

Только изучение веществ в чистом виде дает представление об истинных физических и химических свойствах, а следовательно, позволяет правильно использовать эти вещества. Некоторые примеси даже в ничтожно малых количествах сильно изменяют реакционную способность веществ, действуют как катализаторы — ускорители реакций. Например, чистый сахар не горит, но стоит добавить к нему даже очень малое количество оксида или другого соединения марганца, кобальта или молибдена, и кусок рафинада легко поджечь. Совсем небольшие добавки тетраэтилсвинца $(C_2H_5)_4Pb$ или ферроцена $(C_5H_5)_2Fe$ резко повышают *октановое число* моторных топлив. Примеси меди или ее соединений ускоряют окисление и разложение синтетических полимеров. Примеси сернистых соединений отравляют многие катализаторы.

Знание свойств чистых веществ и их изменений под влиянием различных примесей очень важно для правильного практического использования разнообразных химических продуктов. В настоящее время в полупроводниковой технике применяются сверхчистые вещества, где допустимые примеси составляют всего 1 атом на миллион атомов основного элемента (например, германия).

ЧУГУН

Чугун — общее название группы сплавов на основе *железа*, содержащих более 2,2% углерода, а также *кремний* (0,3 — 5%), *марганец* (до 1%), *серу* (до 0,12%), *фосфор* (до 0,2%). Иногда для придания чугуна каких-либо особых свойств в него добавляют так называемые легирующие элементы — *хром*, *никель*, *алюминий* и др. Такой чугун называют легированным.

Получают чугун из железной руды в доменных печах (см. *Кокс и коксование*). Чугун — важнейший первичный продукт черной металлургии. Его используют как сырье в производстве стали (перелитейный чугун) и в качестве литейного сплава. В современном машиностроении на долю литейного чугуна приходится около 75% общей массы отливок.

В машиностроении и строительных конструкциях наиболее широко применяется серый чугун. В нем углерод присутствует в свободном состоянии, в виде включений графита пластинчатой формы. Такая структура обеспечивает высокие прочностные свойства чугуна, поэтому из него изготавливают, в частности, цилиндры, втулки и другие детали двигателей.

Чтобы сделать серый чугун наиболее прочным, следует придать графитовым включениям форму шариков. Для этого в жидкий чугун при плавке добавляют в малых количествах как присадки магний, церий, иттрий, кальций и некоторые другие элементы. Чугун с шаровидным (сфероидальным, глобулярным) графитом называют высокопрочным, у него высокие технологические свойства.

В белом чугуне углерод находится в связанном состоянии, в виде карбида железа Fe_3C — цементита. Этот чугун из-за низких механических свойств и хрупкости имеет ог-

раниченное применение: используется при изготовлении деталей простой конфигурации, работающих на трение.

Ковким называют белый чугун, подвергнутый специальной термической обработке — графитизирующему отжигу, в результате которого цементит распадается и образуется графит в форме хлопьев. Ковкий чугун используется, в частности, в автомобилестроении, тракторостроении и сельскохозяйственном машиностроении. В последнее время его часто заменяют высокопрочным чугуном, для того чтобы повысить прочность отливок и упростить технологию их изготовления.

Некоторые специальные чугуны (доменные ферросплавы, ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец и др.) применяют для раскисления и легирования сталей.

Различные добавки к чугуну расширяют области его применения. Так, чугун, содержащий фосфор, используется для художественного литья, поскольку в этом случае металл легче плавится, медленно остывает и заполняет даже мелкие изгибы формы. Хромистый чугун характеризуется повышенной прочностью и устойчивостью в агрессивных средах, в связи с чем применяется в химическом машиностроении. Высокой прочностью обладает и чугун, содержащий медь; из него изготавливают коленчатые валы, маховики и станины. Алюминиевый чугун мало подвергается коррозии в газовой среде при высокой температуре и используется для изготовления печной арматуры. Такими же качествами характеризуется хромоникелевый чугун. Наконец, чугун с большим содержанием марганца оказывается полезным для электротехники, так как имеет невысокую магнитную проницаемость и достаточно высокое электросопротивление.

Щ

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Щелочноземельные металлы — химические элементы, принадлежащие к IIa-подгруппе периодической системы Менделеева: *кальций, стронций, барий, радий*.

Понятие «щелочные земли» употреблялось с давних пор для некоторых веществ, имеющих определенные свойства. К ним относились магнезия (MgO), баритовая и стронциевая «земли» (BaO и SrO). Главная их особенность состояла в том, что при растворении в воде они сообщали ей щелочную реакцию. Металлы, содержащиеся в этих оксидах, получили название щелочноземельных. Иногда щелочноземельным называют также *магний*, поскольку он имеет много общих свойств с кальцием и его аналогами. Однако причислять сюда же *бериллий* неправильно, так как его химическая природа отличается большим своеобразием.

По своей химической активности щелочноземельные металлы уступают только *щелочным металлам*, причем и здесь активность увеличивается по мере роста порядкового номера. Все они двухвалентны, и только в особых условиях удастся получить соединения, в которых они проявляют степень окисления +1, например: $CaCl$, $SrCl$. Щелочноземельные металлы также образуют солеобразные гидриды с общей формулой MeH_2 .

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Щелочные металлы — химические элементы, входящие в Ia-подгруппу периодической системы Менделеева: *литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций*.

С давних времен были известны такие сильные щелочи, как едкий натр ($NaOH$) и

едкое кали (KOH). Когда из этих *гидроксидов* посредством электролиза выделили свободные металлы — натрий и калий, они получили название щелочных.

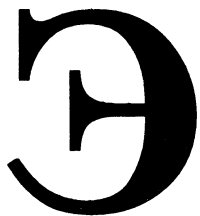
Для всех щелочных металлов характерна очень высокая химическая активность, которая увеличивается по мере роста порядкового номера элемента. Это объясняется строением их атомов. В атоме каждого щелочного металла начинается построение новой электронной оболочки. На ней находится единственный *электрон*, который легко отщепляется, притом тем легче, чем дальше от ядра он расположен. Поэтому литий и его аналоги во всех своих соединениях проявляют степень окисления +1, и для многих соединений характерна главным образом ионная связь (см. *Химическая связь*).

Щелочные металлы образуют твердые солеобразные *гидриды*, где степень окисления водорода равна -1.

На фоне других металлов щелочные выделяются наиболее низкими значениями нескольких характеризующих их величин. Так, они являются самыми легкими металлами (литий, натрий и калий имеют плотность, меньшую, чем вода) и плавятся при невысоких температурах (цезий уже при $28,4^\circ C$). Наконец, атомы щелочных металлов — каждый в своем периоде — имеют максимально низкие значения ионизационных потенциалов.

Щелочные металлы бурно реагируют с водой и окислителями, поэтому в лабораториях с ними надо обращаться предельно осторожно. Их обычно хранят под слоем керосина.

Комплексных соединений они почти не образуют. Справедливо поэтому считать, что химия щелочных металлов — это главным образом химия их элементарных ионов.



ЭКОЛОГИЯ И ХИМИЯ

Экология—от греческого «ойкос»—дом, жилище, местообитание—наука об отношениях растительных и животных организмов между собой и с окружающей средой, в буквальном смысле слова—наука о местообитании. Объекты экологического исследования—биологические виды, популяции организмов, сообщества, экосистемы и биосфера в целом. Термин «экология» введен в научный обиход в 1860 г. немецким биологом Э. Геккелем.

Экологи исследуют биологические виды не на уровне отдельной особи, как это делают физиологи, а популяцию в целом, причем в естественной для нее среде, где на каждого из представителей действуют разнообразные силы внешнего мира. В своей работе экологи используют методы и понятия комплекса биологических и географических наук, а также математики, физики, *химии*.

Если раньше экология ограничивалась лишь теоретическими изысканиями, то в наши дни в связи со значительными, иногда катастрофическими воздействиями техносферы на среду обитания чрезвычайно возросло практическое значение этой науки. Часто используют термин «химическая экология», имея в виду изучение химических воздействий на среду обитания и способы их предотвращения.

Производственная деятельность человечества нанесла биосфере серьезный урон, нарушив всеобщее экологическое равновесие. Так, в нашем веке площади лесов на земле сократились вдвое. И производство, и население планеты растут столь быстро, что для многих регионов и стран дефицит пресной воды становится реальностью.

Химические производства дают множество вещей, без которых немислимы нормальная жизнь и дальнейшее развитие человечества. Но в то же время воздействие многих из этих

производств на биосферу стало причиной различных экологических проблем. Возьмем, к примеру, нитраты—соли азотной кислоты, важный элемент минерального питания растений, вносимый в почву для ускорения их роста. Сами по себе нитраты мало токсичны, но при их избытке на полях, а значит, и в нашей пище возникает опасность для здоровья человека, поскольку под действием микрофлоры кишечника в организме идет процесс восстановления нитратов в нитриты, из которых, в свою очередь, получают нитрозамины—канцерогенные вещества...

Из-за выброса в атмосферу оксидов серы и азота бедой многих промышленно развитых стран стали кислотные дожди. Такие дожди не только вызывают коррозию металлов, но и разрушают жизненно важный гумусовый слой почвы, без которого земля уже не сможет дать полноценного урожая.

Ученых, прежде всего химиков и экологов, волнует состояние озонового слоя земной атмосферы. С середины 70-х гг. количество озона в атмосфере заметно сокращается, над Арктикой и Антарктикой и над другими регионами планеты образуются «озонные дыры». Установлено, что озоновый слой атмосферы разрушается под действием определенных химических реакций и веществ. Особую роль среди них отводят метану, оксидам азота и фторхлорорганическим фреонам, используемым в холодильных установках и аэрозольных баллонах. Фреоны, распадаясь, выделяют оксид хлора, наиболее активно участвующий в разрушении озона. Поэтому в рамках Организации Объединенных Наций принята программа повсеместного сокращения производства фреонов с заменой их на другие, безопасные для озонового слоя вещества.

Выбрасываемый в атмосферу во все больших количествах углекислый газ и в меньшей мере метан создали так называемый парниковый эффект, что ведет к изменению климата всей планеты.

Перед экологией встают проблемы, и в частности химические, связанные с загрязнением биосферы промышленными отходами. В числе способов их решения—очистка отходящих газов и сточных вод, создание безотходных и малоотходных технологий. В очистных сооружениях вредные вещества, содержащиеся в отходящих газах, удаляют, используя *сорбционные процессы* или каталитические реакции (см. *Катализ*), в результате которых эти вещества превращаются в безопасные соединения. Очистку газов от пылей и дымов производят с помощью гидромеханических процессов в циклонах, фильтрах и т. п.

Для очистки сточных вод применяют различные методы. С помощью отстаивания и *фильтрования* воду очищают от взвешенных твердых частиц. Физико-химические методы основаны на массообменных процессах (см. *Сорбционные процессы*, *Экстракция*). Так, путем адсорбции на активированных углях из сточных вод цветной металлургии извлекают цинк, медь, свинец и другие металлы. Химические методы очистки заключаются в обработке сточных вод химическими реагентами. В результате реакций *нейтрализации*, *окислительно-восстановительных реакций* ядовитые вещества переходят в нетоксичные продукты или выпадают в осадок. При биохимической очистке воду направляют в железобетонные бассейны—аэротенки, где помещаются особые бактерии. Пищей для них служат органические вещества, содержащиеся в стоках. Поглощая эти вещества, бактерии очищают воду. При термическом методе очистки воду сжигают, получая нетоксичные газообразные продукты горения и твердый осадок.

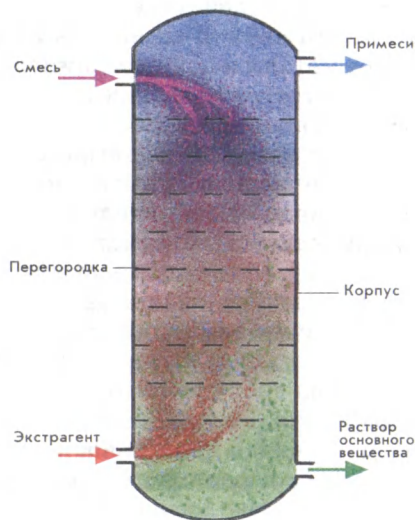
Действенный метод борьбы с загрязнением водоемов—создание на предприятиях водоборотных систем, которые не имеют стока, а циркулирующая в них вода непрерывно подвергается очистке.

И наконец, безотходные и малоотходные производства подразумевают разработку таких технологических процессов, которые обеспечивают максимально возможную комплексную переработку сырья. Это позволяет наиболее эффективно использовать природные ресурсы, снижать количество отходов и тем самым уменьшать их отрицательное влияние на окружающую среду.

ЭКСТРАКЦИЯ

Процесс разделения смеси жидких или твердых веществ с помощью экстрагирования—избирательного растворения в определенных жидкостях (экстрагентах) того или иного компонента (составной части) смеси. Чаще всего экстрагируют вещества из водных растворов неполярными органическими растворителями, обычно не смешивающимися с водой. Главные требования к экстрагентам: селективность (избирательность действия), нетоксичность, возможно малая летучесть, химическая инертность и, конечно, относительно низкая стоимость. Процессы экстракции широко применяются в производстве (на рисунке изображена экстракционная колонна).

Экстракцией пользуются в химической промышленности, нефтепереработке, приготовлении лекарств и особенно широко в цветной металлургии. Именно экстракционными методами удается лучше всего разделить такие близкие по свойствам химические элементы, как никель и кобальт, цирконий и гафний, тантал и ниобий, скандий и иттрий.



ЭЛЕКТРОЛИЗ

Под этим названием объединяются процессы, которые протекают на электродах, когда электрический ток проходит через растворы или расплавы электролитов. При этом на аноде происходят реакции элек-

трохимического окисления, поскольку на его поверхности ионы, атомы или молекулы теряют свои электроны. Напротив, на катоде происходит присоединение электронов—реакции электрохимического восстановления. Количество вещества, образующегося или расходуемого в процессе электролиза, непосредственно зависит от времени пропускания тока через раствор или расплав (от количества электричества). Эта зависимость подчиняется строгим количественным законам, сформулированным в 1833—1834 гг. английским ученым *М. Фарадеем*. В соответствии с первым законом, количество вещества (Δm) пропорционально количеству электричества (Q)

$$\Delta m = k_s Q.$$

В этой формуле k_s — коэффициент пропорциональности («электрохимический эквивалент»), показывающий, сколько вещества прореагировало при прохождении через электролит единицы количества электричества. Второй закон гласит, что при определенном количестве электричества отношение масс прореагировавших веществ равно отношению их химических эквивалентов (A):

$$\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \frac{\Delta m_3}{A_3} = \text{const}$$

Фарадей экспериментально определил количество электричества, потребное для электролитического выделения на одном из электродов 1 г/экв различных веществ и равное 96 500 кулонам. Эта величина была названа постоянной Фарадея (ее современное значение $96484 \pm 0,27$ Кл/моль).

Если в ходе электролиза на каждом из электродов одновременно образуется несколько продуктов, то доля тока (в %), затраченная на образование одного из них, называется выходом данного продукта по току. На практике электролиз проводят в аппаратах, называемых электролизерами. Минимальное напряжение, которое необходимо приложить к электродам, чтобы электролитический процесс начался, называется напряжением разложения.

Электролиз позволяет осуществлять такие реакции окисления и восстановления, которые другими химическими методами трудно достижимы.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Самопроизвольный частичный или полный распад растворенных *электролитов* (см.) на ионы называется электролитической диссоциацией. Термин «ионы» введен *М. Фарадеем* (1833). Теория электролитической диссоциации была разработана *С. Аррениусом* (1887) для объяснения свойств водных растворов электролитов. В дальнейшем она развивалась многими учеными на основе учения о строении *атома* и *химической связи*. Современное содержание этой теории можно свести к следующим трем положениям:

1. Электролиты при растворении в воде диссоциируют (распадаются) на ионы—положительно и отрицательно заряженные. («Ион» в переводе с греческого означает «странствующий». В растворе ионы беспорядочно движутся в различных направлениях.)

2. Под действием электрического тока ионы приобретают направленное движение: положительно заряженные движутся к катоду, отрицательно заряженные—к аноду. Поэтому первые называются *катионами*, вторые — *анионами*. Направленное движение ионов происходит в результате притяжения их противоположно заряженными электродами.

3. Диссоциация—обратимый процесс. Это означает, что наступает такое состояние равновесия, при котором сколько молекул распадается на ионы (диссоциация), столько их вновь образуется из ионов (ассоциация). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации вместо знака равенства ставят знак обратимости.

Например:

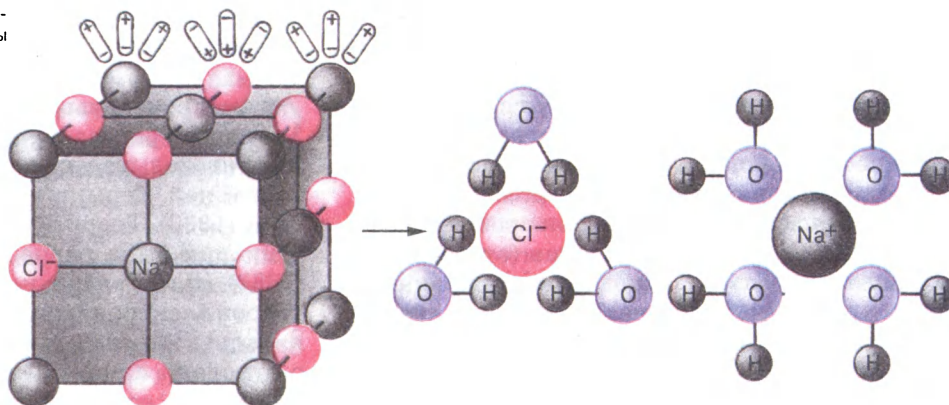


где KA — молекула электролита, K^+ — катион, A^- — анион.

Учение о химической связи помогает ответить на вопрос, почему электролиты диссоциируют на ионы. Легче всего диссоциируют вещества с ионной связью, так как они уже состоят из ионов (см. *Химическая связь*). 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

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Схема растворения кристалла поваренной соли. Ионы натрия и хлора в растворе



раствор. Аналогично диссоциируют и электролиты, молекулы которых образованы по типу ковалентной полярной связи. Диссоциация полярных молекул может быть полной или частичной—все зависит от степени полярности связей. В обоих случаях (при диссоциации соединений с ионной и полярной связью) образуются гидратированные ионы, т. е. ионы, химически связанные с молекулами воды.

Основоположником такого взгляда на электролитическую диссоциацию был И. А. Каблуков. В отличие от теории Аррениуса, не учитывавшей взаимодействия растворенного вещества с растворителем, И. А. Каблуков к объяснению электролитической диссоциации применил гидратную теорию растворов Д. И. Менделеева. Он показал, что при растворении происходит химическое взаимодействие растворенного вещества с водой, которое приводит к образованию гидратов, а затем они диссоциируют на ионы. И. А. Каблуков полагал, что в водном растворе содержатся только гидратированные ионы. В настоящее время это представление общепринято. Итак, гидратация ионов—основная причина диссоциации. В других, неводных растворах электролитов химическая связь между частицами (молекулами, ионами) растворенного вещества и частицами растворителя называется сольватацией.

Гидратированные ионы имеют как постоянное, так и переменное число молекул воды. Гидрат постоянного состава образует ионы водорода H^+ , удерживающие одну молекулу воды,—это гидратированный протон $H^+(H_2O)$. Его принято изображать формулой H_3O^+ (или OH_3^+) и называть ионом гидроксония.

Поскольку электролитическая диссоциа-

ция—процесс обратимый, то в растворах электролитов наряду с их ионами присутствуют и молекулы. Поэтому растворы электролитов характеризуются степенью диссоциации (обозначается буквой α). Степень диссоциации—это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, n к общему числу растворенных молекул N :

$$\alpha = n/N \quad (2)$$

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$, или 100%, то электролит полностью распадается на ионы. Различные электролиты имеют свою степень диссоциации. С разбавлением раствора она увеличивается, а при добавлении одноименных ионов (одинаковых с ионами электролита)—уменьшается.

Однако для характеристики способности электролита диссоциировать на ионы степень диссоциации не очень удобная величина, так как она зависит от концентрации электролита. Более общей характеристикой является константа диссоциации K . Ее легко вывести, применив закон действия масс к равновесию диссоциации электролита (1):

$$K = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]}, \quad (3)$$

где KA — равновесная концентрация электролита, $[K^+]$ и $[A^-]$ — равновесные концентрации его ионов (см. *Равновесие химическое*). K от концентрации не зависит. Она зависит от природы электролита, растворителя и

температуры. Для слабых электролитов чем больше K (константа диссоциации), тем сильнее электролит, тем больше ионов в растворе.

Сильные электролиты констант диссоциации не имеют. Формально их можно вычислить, но они не будут постоянными при изменении концентрации.

Многоосновные кислоты диссоциируют по ступеням, а значит, такие кислоты будут иметь несколько констант диссоциации—для каждой ступени свою. Например:

$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ — первая ступень:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,51 \cdot 10^{-3} (25^\circ \text{C});$$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ — вторая ступень:

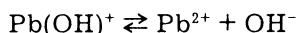
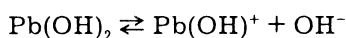
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,23 \cdot 10^{-8};$$

$\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ — третья ступень:

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 2,2 \cdot 10^{-13}$$

Всегда $K_1 > K_2 > K_3$, т. е. многоосновная кислота при диссоциации по первой ступени ведет себя как более сильная кислота, чем по второй или третьей.

Ступенчатой диссоциации подвергаются и многие основания. Например:



СВАНТЕ АВГУСТ АРРЕНИУС (1859—1927)



Шведский физико-химик, создатель теории электролитической диссоциации.

С первых дней учебы в старинном университете города Упсала (севернее Стокгольма) Аррениус серьезно занялся физикой, хотя и лекции по химии тоже посещал охотно.

Знание физики помогло Аррениусу решить одну из важнейших проблем химии:

выяснить природу растворов электролитов. В статье «О диссоциации растворенных в воде веществ», опубликованной в конце 1887 г., Аррениус сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации.

1) электролиты в растворах состоят из частично диссоциированных молекул, количество которых растет при разбавлении раствора;

2) образующиеся при диссоциации молекул ионы определяют специфические физические и химические свойства растворов электролитов,

3) в бесконечно разбавленных растворах молекулы существуют только в виде ионов,

4) соединение в растворе тем более активно, чем больше оно диссоциировано на ионы.

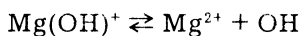
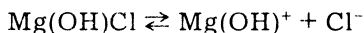
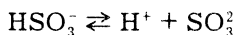
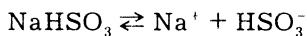
На основании представлений об образовании активных частиц в растворах электролитов Аррениус выдвинул общую теорию образования «активных»

молекул при химических реакциях. В 1889 г., изучая инверсию тростникового сахара, он показал, что скорость данной реакции определяется столкновением только «активных» молекул. Резкое повышение скорости с ростом температуры определяется значительным увеличением при этом количества «активных» молекул в системе. Для вступления в реакцию молекулы должны обладать некоторой добавочной энергией по сравнению со средней энергией всей массы молекул вещества при определенной температуре (эта добавочная энергия будет впоследствии названа энергией активации). Аррениус наметил пути изучения природы и вида температурной зависимости констант скорости реакции. При дальнейшем исследовании другими учеными (в первую очередь английским химиком У. Мак-Льюисом) в 1920—1930-х гг. было окончательно выведено уравнение этой зависимости, получившее имя Аррениуса. Оно стало одним из основных уравнений химической кинетики, а энергия активации—важной количественной характеристикой реакционной способности веществ (см. *Кинетика химическая, Энергия активации*). В 1903 г. Аррениус был удостоен Нобелевской премии «в признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии».

Научные интересы Аррениуса не ограничивались физической химией. Он написал около двух сотен работ по различным вопросам химии, биологии, астрофизики, космогонии. В 1923 г. Аррениус высказал мысль, что основным источником энергии Солнца является энергия, выделяющаяся при термоядерной реакции образования гелия из водорода.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

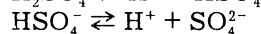
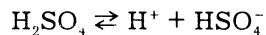
Кислые и основные соли также диссоциируют ступенчато. Например:



При этом по первой ступени соль полностью распадается на ионы, что обусловлено ионным характером связи между Na^+ и HSO_3^- , $\text{Mg}(\text{OH})^+$ и Cl^- ; диссоциация по второй ступени незначительная, так как заряженные частицы (ионы) дальнейшей диссоциации подвергаются как очень слабые электролиты.

С точки зрения теории электролитической диссоциации даются определения и описываются свойства таких классов химических соединений, как кислоты, основания, соли.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только ионы водорода. Например:



Все общие характерные свойства кислот — кислый вкус, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с основаниями, основными оксидами, солями — обусловлены присутствием ионов водорода H^+ , точнее, H_3O^+ .

ИВАН АЛЕКСЕЕВИЧ КАБЛУКОВ (1857—1942)



Русский физико-химик, почетный член Академии наук, высказал идею о гидратации ионов в растворах

Еще во время обучения в Московском университете И. А. Каблуков начал проводить исследования свойств многоатомных спиртов в лаборатории В. В. Марковникова. Через год после окончания университета, в 1880 г., он получил командировку

для продолжения исследований в лаборатории А. М. Бутлерова в Петербургском университете.

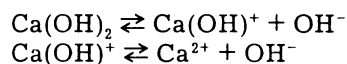
В конце 80-х—начале 90-х гг. И. А. Каблуков увлекся *физической химией*. Работая в лаборатории немецкого ученого В. Оствальда в Лейпциге, он обнаружил, что молекулярная электропроводность электролитов (хлористого водорода) в органических растворителях изменяется по-иному, чем в водных растворах. В органических средах молекулярная электропроводность раствора уменьшается с его разбавлением. Этот факт был очень интересен, так как ранее В. Оствальд, С. Аррениус обнаружили, что в водных растворах молекулярная электропроводность при разбавлении увеличивается. Чтобы объяснить данный факт, И. А. Каблуков привлек положения гидратной теории растворов Д. И. Менделеева. В теории электролитической диссоциации

проводилась полная аналогия между поведением газов и разбавленных растворов и игнорировалось химическое взаимодействие между растворенным веществом и раствором. В гидратной теории растворы рассматривались как системы ассоциаций частиц, которые теперь называют сольватами (для водных растворов—гидратами), но при этом не принимался во внимание распад молекул электролитов в растворе на ионы.

В 1889—1890 гг. одновременно И. А. Каблуков и другой русский ученый—В. А. Кистяковский (1865—1952) высказали мнение, что при рассмотрении механизма растворения веществ следует учитывать положение обеих теорий: электролитической диссоциации и гидратной. В докторской диссертации «Современные теории растворов в связи с учениями о химическом равновесии» (1891) Каблуков доказал, что при растворении многих веществ образуются их ионы (положение теории электролитической диссоциации), которые сольватируются—взаимодействуют с молекулами растворителя (положение гидратной теории). В дальнейшем И. А. Каблуков отстаивал необходимость объединения представлений обеих теорий растворов. После создания в начале XX в. сольватной теории ученый пропагандировал ее в статьях и учебниках.

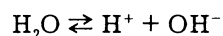
Одновременно с научной деятельностью И. А. Каблуков вел преподавательскую работу. В Московском университете он прочитал первый курс *физической химии*. Опубликованный в 1900 г. учебник И. А. Каблукова «Основные начала неорганической химии» выдержал 13 изданий.

Основаниями называются электролиты, при диссоциации которых в качестве анионов образуются только гидроксид-ионы:



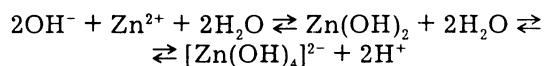
Согласно теории электролитической диссоциации все общие щелочные свойства растворов—мылкость на ощупь, изменение цвета индикаторов, взаимодействие с кислотами, ангидридами кислот, солями—обусловлены присутствием гидроксид-ионов OH^- .

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

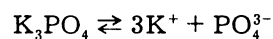


Следовательно, у нее в равной мере выражены и кислотные свойства, обусловленные наличием ионов водорода H^+ , и щелочные свойства, обусловленные наличием ионов OH^- .

Диссоциацию гидроксида цинка Zn(OH)_2 можно выразить уравнением:



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



Так диссоциируют средние соли. Кислые и основные соли, как уже отмечалось, диссоциируют ступенчато.

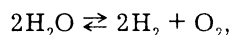
Поскольку все реакции в водных растворах электролитов представляют собой взаимодействие ионов, уравнения этих реакций можно составлять в ионной форме.

Значение теории электролитической диссоциации состоит в том, что она объяснила многочисленные явления и процессы, протекающие в водных растворах электролитов. Однако она не объясняет процессов, протекающих в неводных растворах. Так, если хлорид

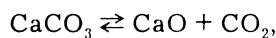
аммония в водном растворе ведет себя как соль (диссоциирует на ионы NH_4^+ и Cl^-), то в жидком аммиаке проявляет свойства кислоты—растворяет металлы с выделением водорода. Как основание ведет себя азотная кислота, растворенная в жидком фтороводороде или в безводной серной кислоте.

Все эти факторы противоречат теории электролитической диссоциации. Их объясняет протолитическая теория кислот и оснований.

Сам термин «диссоциация» означает распад молекул на несколько более простых частиц. В химии помимо электролитической диссоциации различают термическую диссоциацию. Это обратимая реакция, происходящая при повышении температуры. Например, термическая диссоциация водяного пара:



карбоната кальция:



молекул иода:



Равновесие термической диссоциации подчиняется закону действия масс.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Электролиты—жидкие и твердые вещества, которые в растворенном или расплавленном состоянии проводят электрический ток. Вещества, водные растворы или расплавы которых не проводят электрический ток, называют неэлектролитами. Электролиты—проводники второго рода. Передача электричества в них осуществляется движением положительных и отрицательных ионов, тогда как в проводниках первого рода—движением электронного газа.

Электролиты являются электрическими проводниками только в растворе, а некоторые из них—и в расплаве. В кристаллическом (твердом) состоянии они плохо или вовсе не проводят электрический ток.

Примером типичного электролита может служить хлорид натрия. К электролитам от-

носятся кислоты, основания и соли. При растворении в воде они диссоциируют (распадаются) на ионы (см. *Электролитическая диссоциация*). Присутствие ионов обуславливает особые свойства электролитов по сравнению с неэлектролитами.

Для удобства изучения электролиты делят на сильные и слабые.

Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся: 1) почти все растворимые соли; 2) многие неорганические кислоты, например H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HClO_3 , HClO_4 ; 3) гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Слабые электролиты при растворении в воде лишь частично диссоциируют на ионы. К ним относятся: 1) почти все растворимые органические кислоты; 2) некоторые неорганические кислоты, например: H_2CO_3 , H_2S , HNO_2 , HClO , H_2SiO_3 , H_3BO_3 ; 3) многие гидроксиды металлов (кроме гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов), а также гидроксид аммония NH_4OH . К слабым электролитам относится вода.

Слабые электролиты не могут создавать большой концентрации ионов в растворе.

Сильные и слабые электролиты учитываются при написании ионных уравнений реакций. Однако деление это условно.

Сила электролита в значительной степени зависит от природы растворителя. Так, хлорид натрия—сильный электролит в водном растворе и слабый—в растворителе с более низкой диэлектрической проницаемостью, например в спирте.

Электролиты очень важны в науке и технике. Они служат средой для проведения электролиза и многих химических синтезов. Их содержат все жидкие системы в живых организмах.

ЭЛЕКТРОН

Электрон—элементарная частица, носитель наименьшей массы и наименьшего электрического заряда в природе. Электрон обладает отрицательным зарядом, величина которого составляет, по современным данным, $-1,6021892 \cdot 10^{-19}$ кулон или $-4,803242 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, а масса электрона равна $0,9109534 \cdot 10^{-27}$ г.

Установление существования электрона было подготовлено трудами многих выдаю-

щихся исследователей. В 1897 г. электрон был открыт английским физиком Дж. Томсоном и независимо немецким физиком Э. Вихертом.

Для химии электрон представляет большой интерес, так как эта частица—неотъемлемая составная часть атомов и молекул. Движение электрона, как и других элементарных частиц, подчиняется законам квантовой механики (см. *Квантовая химия*). В чем же заключается главная особенность квантовомеханического описания движения микрообъектов? Рассмотрим такой опыт. Электроны определенной энергии, вылетая из источника, проходят поодиночке через маленькие отверстия, находящиеся в поставленной на их пути преграде (например, пластинке), а затем попадают на фотопластинку, вызывая ее почернение. После проявления фотопластинки на ней можно увидеть совокупность чередующихся светлых и темных колец (рис. 1), т. е. дифракционную картину. Дифракционная картина представляет собой очень сложное физическое явление, включающее в себя как собственно дифракцию—огибание волной препятствия, так и интерференцию, т. е. наложение вторичных волн. И дифракция, и интерференция говорят о наличии у электрона волновых свойств, ибо только волны способны огибать препятствия и налагаться друг на друга в местах их встречи. Однако, попадая на фотослой, электрон дает почернение лишь в одном месте, в одном зерне фотослоя, что свидетельствует о наличии у него корпускулярных свойств. Ведь будь он волной, он засвечивал бы, более или менее равномерно, всю пластинку.

Таким образом, получается, что в одних условиях, скажем проходя через малое отверстие, электрон ведет себя как волна, тогда как в других, засвечивая фотопластинку,—как частица (корпускула).

Вследствие дифракции электрон, пройдя отверстие, может в принципе попасть в любую точку фотопластинки, но с разной вероятностью. Иными словами, можно говорить о вероятности обнаружения электрона в той или иной области фотослоя или, более общо, в области пространства. Именно с помощью понятия вероятности описывают физики движение электрона.

Часто вероятность нахождения электрона в пространстве изображают наглядно с помощью множества точек, похожего на обла-

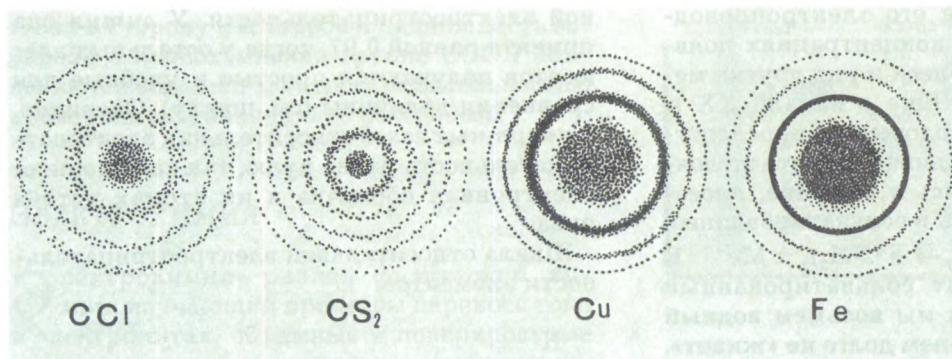


Рис. 1 Электронограммы газов (слева) и кристаллов (справа). Центральное пятно обусловлено нерассеянным пучком электронов, а кольца — электронами, рассеянными под разными углами

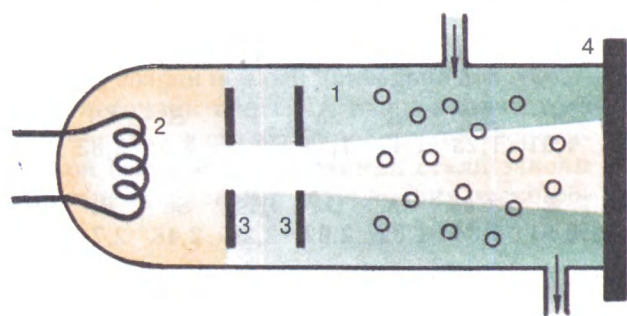


Рис. 2 Принципиальная схема электронографа для изучения строения молекул газов. 1—пары исследуемого вещества, 2—источник электронов (сильно нагретая металлическая нить), 3—устройство для ускорения электронов, 4—фотопластинка. Встречаясь с молекулами, электроны дифрагируют. Результат дифракции регистрируется на фотопластинке.

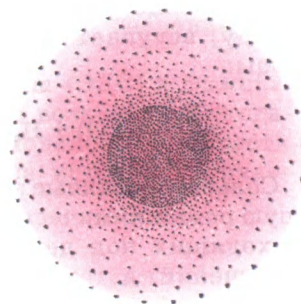
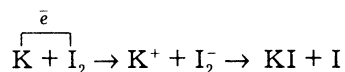


Рис. 3 Электронное облако атома водорода

ко (рис. 3). Поэтому, говоря о вероятности обнаружения электрона в той или иной области пространства, употребляют выражения «электронное облако», «распределение электронной плотности» или просто «электронная плотность». Следует помнить, что электронное облако—это не наглядный образ самого электрона, «размазанного» в пространстве, а лишь наглядное изображение распределения вероятности его нахождения в разных областях пространства, т. е. в конечном счете электронное облако характеризует движение электрона (см. *Атом*).

Распределение электронной плотности в атомах и молекулах—их важнейшая характеристика, так как позволяет понять многие их физико-химические свойства (см. *Химическая связь*). Кроме того, все химические реакции сопровождаются изменением распределения электронной плотности в реагентах. При этом химики выделяют в особую группу окислительно-восстановительные реакции, в которых происходит кажущийся перенос электронов от одних частиц к другим. «Кажущийся»—так как в действительности, как правило, электронная плотность изменяется постепенно, непрерывно подстраиваясь под движения ядер. Однако в последнее время были изучены реакции, в ко-

торых сначала переносится электрон, а затем происходит существенное перемещение атомных ядер. Примером может служить следующая газофазная реакция:

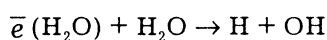


Благодаря скачку электрона реакция начинается на таком расстоянии между K и I₂, когда обычные химические силы еще практически равны нулю. Химические реакции в ионосфере, многие окислительно-восстановительные реакции в растворах и на электродах, многие радиационно- и фотохимические процессы, некоторые каталитические окислительно-восстановительные процессы, процессы дыхания и фотосинтеза в живых организмах—вот далеко не полный перечень сложных процессов, включающих в себя стадию переноса электрона.

Возникло еще одно направление в «химии электрона»—изучение так называемого сольватированного электрона ($\bar{e}_s$). Понятие о $\bar{e}_s$ появилось впервые при изучении свойств растворов щелочных металлов в жидком аммиаке. Эти растворы имеют яркую окраску: синюю, голубую или бронзовую. С ростом концентрации металла уменьшается плотность

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

раствора, повышается его электропроводность, а при больших концентрациях появляются характерный блеск и ряд других металлческих свойств. Еще в начале XX в. было высказано предположение, впоследствии полностью подтвердившееся, что щелочной металл, растворяясь в аммиаке, диссоциирует на ион металла и сольватированный электрон: $\text{Me} + x\text{NH}_3 \rightarrow \bar{e}(\text{NH}_3)_x + \text{Me}^+$. В 1960-х гг. был открыт сольватированный электрон в воде. Если мы возьмем водный раствор, то электрон в нем долго не «живет». Он сравнительно быстро (время жизни электрона в воде составляет примерно миллисекунду) вступает в реакцию с молекулами воды:



Сольватированные электроны играют большую роль в химических превращениях, происходящих под действием ионизирующих излучений, а также в электрохимических реакциях (см. *Электрохимия*).

Электроны позволяют химикам установить структуру молекул и кристаллов. На рис. 2 показана принципиальная схема электронографа для изучения молекул газов. Получаемые с помощью этого прибора электронограммы имеют вид, показанный на рис. 1. Характер колец и их интенсивность на электронограмме зависят от строения исследуемых молекул. Существующие методы расшифровки электронограмм дают возможность установить по ним симметрию молекулы, величины валентных углов и межъядерных расстояний.

Особенностями движения электронов в атомах, подчиняющегося законам квантовой механики, определяются оптические, электрические, магнитные, химические и механические свойства веществ.

Электроны участвуют в электромагнитных, слабых и гравитационных взаимодействиях (см. *Атом*).

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Электроотрицательность—способность атома в молекуле притягивать к себе электроны, участвующие в образовании химической связи. Эта способность оценивается эмпирическими величинами относитель-

ной электроотрицательности. У лития она принята равной 0,97, тогда у остальных элементов получаются простые и удобные для сравнения величины (см. шкалу). Очевидно, у инертных газов относительная электроотрицательность равна нулю, так как внешняя электронная оболочка в их атомах устойчива.

Шкала относительной электроотрицательности элементов:

H							
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
0,97	1,47	2,01	2,50	3,07	3,50	4,10	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
1,01	1,23	1,47	1,74	2,1	2,6	2,83	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
0,91	1,04	1,82	2,02	2,20	2,48	2,74	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	
0,89	0,99	1,49	1,72	1,82	2,01	2,21	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	
0,86	0,97	1,44	1,55	1,67	1,76	1,96	

Существуют различные способы вычисления относительной электроотрицательности и несколько вариантов шкалы.

Приведенная общепринятая шкала охватывает величины от 0,86 у цезия до 4,10 у фтора. Сопоставляя их, легко заметить, что относительная электроотрицательность подчиняется периодическому закону химических элементов: в каждом периоде она обычно возрастает с увеличением порядкового номера элемента, а в каждой подгруппе—уменьшается. Фтор—наиболее электроотрицательный элемент, цезий—наиболее положительный. Неметаллы характеризуются большой электроотрицательностью, металлы—небольшой (примерно 1,7 и меньше). При химическом взаимодействии валентные электроны смещаются к атому с большей электроотрицательностью.

Величина относительной электроотрицательности элементов определяет многие свойства образованных ими веществ, такие, как полярность ковалентной связи (см. *Химическая связь*), знак степени окисления, реакционная способность. Так, смещение электронной плотности связи $\text{C}=\text{O}$ в альде-

гидах в сторону кислорода и подвижность водорода в карбоксильной группе COOH объясняются большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с углеродом.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия—раздел физической химии, изучающий процессы переноса тока в электролитах, объемные и поверхностные свойства твердых и жидких тел, содержащих подвижные ионы.

Эта наука зародилась в начале XIX в., когда был создан первый длительно действующий источник постоянного электрического тока—вольтов столб. Но подлинной теоретической основой электрохимии стали законы электролиза (1830-е гг.) и теория электро-

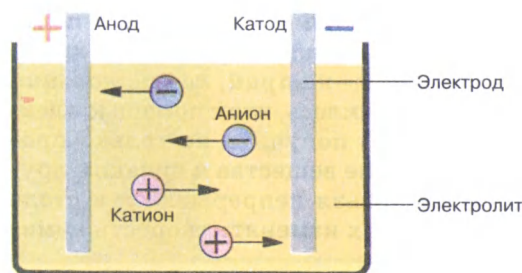


Схема электролиза

литической диссоциации, созданная в 80-х гг. XIX в.

Электродвижущая сила (ЭДС) в химических источниках тока возникает благодаря химическому взаимодействию веществ. Первые же химические источники тока—

ГЕМФРИ ДЭВИ (1778—1829)



Английский физик и химик, один из основателей электрохимии.

Дэви уже в юности заинтересовался химией. С 1798 г. он начал работать в Пневматическом институте. За 3 года Дэви изучил физиологическое действие различных газов метана, двуокси углерода, водорода и особенно закиси азота, которая считалась тогда источником различных

заболеваний. Ученый открыл обезболивающее действие закиси азота, установил состав этого соединения—оксида азота (I) N_2O .

В 1800 г. Дэви одним из первых провел электрохимическое разложение воды при помощи вольтова столба и подтвердил представление А. Лавуазье, что вода состоит из кислорода и водорода.

В 1800—1806 гг. Дэви исследовал действие электричества на различные вещества и пришел к следующим выводам

- 1) образование химических соединений происходит за счет взаимного притяжения разноименно заряженных (положительных и отрицательных) частиц,
- 2) действие электричества на растворы веществ объясняется тем, что их положительно и отрица-

тельно заряженные частицы отталкиваются от одноименных полюсов батареи и притягиваются к разноименным;

3) существует тесная связь между величиной и знаком зарядов веществ и их химическим сродством.

На электрохимической теории основывались многочисленные опыты по электролитическому получению чистых веществ, которые провел ученый. Подвергая электролизу расплавы едкого кали и едкого натра, Дэви наблюдал на отрицательном электроде образование металлических шариков калия и натрия. В 1808 г. Дэви разработал способ электролиза солей щелочноземельных металлов на платиновом аноде, окруженном катодом—ртутью. Получившиеся амальгамы щелочноземельных металлов ученый затем разделял возгонкой. Таким образом в 1808 г. Дэви получил в чистом состоянии магний, кальций и барий, установил металлическую природу стронция. Спустя 2 года при помощи электролиза ему удалось доказать элементарную природу хлора. В 1813 г. Дэви и независимо от него Ж. Гей-Люссак установили, что иод—химический элемент, а не соединение. Дэви впервые применил электролиз для изучения свойств фтора. Но выделить фтор в свободном виде не смог.

В. И. Вернадский писал. «Гемфри Дэви—блестящий экспериментатор, физик и химик, охватывавший всю науку своего времени, является одной из самых ярких фигур первой половины столь богатого ими XIX столетия».

вольтовы столбы—помогли открыть и получить в свободном состоянии ряд новых химических элементов—*натрий, калий, кальций* и др. Позже выяснилось, что с помощью электричества можно получить не только простые, но и сложные вещества и никаким другим способом нельзя непрерывно и в столь широких пределах изменять скорость химических реакций.

В становлении электрохимии как науки важную роль сыграли работы *М. Фарадея, Г. Дэви, Р. Клаузиуса, Й. Берцелиуса, Г. Гельмгольца, Дж. Гиббса, С. Аррениуса, И. А. Кабулова, Р. Герни, А. Н. Фрумкина.*

Электрохимические процессы состоят из нескольких стадий: диффузии, миграции (пе-

редвижения) заряженных частиц под действием электрического поля, переноса заряда и масс вещества (в виде ионов). Возможно также выделение пузырьков газа, включение освободившихся атомов в «чужие» кристаллические решетки, насыщение поверхности электрода водородом, возникновение в электролите зародышей *кристаллизации* и т. д.

Аналитической химии электрохимия дала один из широко применяемых методов исследования веществ—*полярографию*. Качественный и количественный состав исследуемых веществ определяют по зависимости силы тока от потенциала ртутного капельного электрода. Современные усовершенствованные полярографические методы позволя-

ЙЕНС ЯКОБ БЕРЦЕЛИУС (1779—1848)



Шведский ученый, крупнейший химик первой половины XIX в., развил представления химической атомистики, разработал электрохимическую теорию состава веществ, заложил основы современной химической символики и номенклатуры.

Уже в начале научной деятельности Берцелиус выдвинул представления, на основе которых впоследствии была создана электрохимическая теория.

Ученый считал, что у атомов одних веществ преобладает положительный заряд, у атомов других—отрицательный. Берцелиус распределил все известные тогда элементы в ряд, который начинался самым электроположительным элементом (им считался калий). Все элементы ученый разделил на два класса: электроположительные—металлы—и электроотрицательные—неметаллические вещества. Их он назвал металлоидами.

По мнению Берцелиуса, все химические реакции сводятся к взаимодействию положительно и отрицательно электрически заряженных частиц. С точки зрения электрохимической дуалистической теории состава вещества каждое соединение должно состоять из двух частей: электроположительной и электроотрицательной. Эта теория в первой трети XIX в. была признана большинством химиков и широко применялась для объяснения различных явлений.

Однако на ее основе невозможно было объяс-

нить многие важные превращения органических веществ, например реакцию *замещения*. Поэтому с 1830-х гг. электрохимическая теория стала подвергаться критике и постепенно утратила свое господствующее значение. Однако положенная в ее основу идея об электрической природе химических соединений оказалась рациональной и впоследствии возродилась как в электрохимических представлениях о природе растворов электролитов (см. *Электролитическая диссоциация*), так и в современных электронных теориях строения веществ (см. *Химическая связь*).

Исследования Берцелиуса сыграли значительную роль и в становлении химической атомистики. С большой точностью ученый определил атомные массы 46 из 55 известных в то время элементов, а также установил состав примерно 2000 соединений (см. *Атомно-молекулярное учение*).

Берцелиус открыл новые элементы: *церий, торий, селен, кремний*, выделил в свободном состоянии *цирконий, титан, тантал*. Он также усовершенствовал методы проведения лабораторных исследований: начал применять резиновые трубки и пробки, предложил новые конструкции деревянных штативов, сделал более точными методы взвешивания веществ и их разделения.

Будучи крупнейшим ученым своего времени, Берцелиус обогатил открытиями различные области химической науки. Он ввел такие важнейшие понятия, как *органическая химия, катализ, аллотропия, изомерия*.

Большой заслугой ученого стала реформа химического языка—*химической номенклатуры*. Современные символы химических элементов были предложены Берцелиусом.

ют установить в миллилитре раствора примеси веществ порядка 10^{-10} г.

Электрохимические методы, использующие измерения ЭДС гальванических элементов, позволяют изучать механизмы, термодинамику и кинетику реакций (см. *Кинетика химическая, Термодинамика химическая*).

В промышленности с помощью электрохимии разработаны основы производства таких важных продуктов, как сода, *хлор, щелочные металлы, алюминий*. Широко применяется электрохимическое рафинирование (очистка от примесей) цветных и редких металлов. С помощью электросинтеза получают и новые химические продукты. В наше время большие возможности открылись перед электрохимией в области органического синтеза. Так, с помощью электричества получены многие органические димеры и полимеры (см. *Полимеризация*).

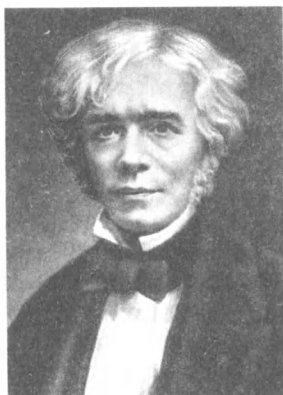
Электрохимия помогает также бороться с *коррозией металлов*, в основном двумя способами: нанесением гальванических покрытий и собственно электрохимически (катодная и анодная защита).



Принципиальная схема гальванического элемента одnorазового действия со щелочным электролитом

Технике и быту электрохимия дала многочисленные химические источники тока — гальванические элементы (батарейки), аккумуляторы, топливные элементы. В гальванических элементах одnorазового действия энергия заключена в виде скрытой энергии пространственно разделенных реагентов. Элементы длительного действия делаются обычно с щелочным электролитом и цинковым анодом. Катодом же служат оксиды меди, марганца, ртути. Из аккумуляторов

МАЙКЛ ФАРАДЕЙ (1791—1867)



Английский физик и химик, один из создателей *электрохимии*, открыл законы электролиза, изучил химическое действие электрического тока.

Сын кузнеца из предместья Лондона, М. Фарадей уже в 14 лет вынужден был оставить школу. Шесть лет он проработал учеником переплетчика, перечитав за это время множество

книг, которые заказчики приносили в переплетную мастерскую. Заинтересовавшись работами по физике и химии, юноша стал посещать лекции крупных ученых. После одной из лекций *Г Дэви* Фарадей попросил разрешения помогать ученому в исследованиях. Так в 1813 г. начался путь Фарадея в науку.

Фундаментальные труды Фарадея по физике общеизвестны, но он внес значительный вклад и в развитие химии.

Изучая *электролиз*—превращение веществ под действием электрического тока, в 1833—1834 гг. он открыл два основных количественных закона электролиза.

Фарадей ввел в науку основные термины электрохимии: электролит, электрод, анод, катод, катион, анион, ион, электролиз.

Работы Фарадея оказали влияние и на развитие других областей химии.

В 1821 г. при хлорировании этилена Фарадей получил соединения, позже названные гексахлорэтаном и тетрахлорэтаном. В 1823—1824 гг. ученый разработал метод сжигения газов под действием давления и охлаждения газовой смеси. Используя этот метод, он впервые получил жидкие хлор, диоксид серы, углерода, аммиак, сероводород. В 1825 г. Фарадей выделил из конденсированного светящегося газа, полученного из каменного угля, бензол и газ, названный впоследствии изобутиленом. В 1826 г. получил α - и β -сульфокислоты нафталина, несколько их солей. Был одним из первых исследователей каталитических реакций. В частности, сделал попытку получить аммиак из азота и водорода действием гидроксида калия в присутствии металлов.

(их, в отличие от батарей, можно многократно подзаряжать и перезаряжать) самые важные—свинцовые (электролит—серная кислота, электроды из свинца и диоксида свинца PbO_2).

Свинцовые аккумуляторы устанавливают на автомобилях.

Топливные элементы—это те же гальванические элементы, но в качестве анодного реагента в них используется твердое, жидкое или газообразное топливо.

ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

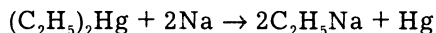
Элементоорганические соединения—органические вещества, молекулы которых содержат химическую связь «элемент—углерод». К этой группе, как правило, не относят вещества, содержащие связи *углерода* с атомами азота, кислорода, серы и галогенов. Согласно такой классификации, одним из элементоорганических соединений считается, например, метилнатрий CH_3Na , но к ним не относится метилат натрия CH_3ONa , так как он не имеет связи «элемент—углерод».

Элементоорганические соединения различаются как по химическим и физическим свойствам, так и по методам их получения. Большую группу представляют металлоорганические соединения. Первые из них—диметилцинк $(CH_3)_2Zn$, диэтилцинк $(C_2H_5)_2Zn$ —были получены в 1849 г. английским химиком Э. Франклендом. Соединения *цинка* широко применялись в синтезах А. М. Бутлеровым и другими учеными-химиками конца XIX в. Решающую роль в развитии химии элементоорганических соединений сыграло открытие магний- и ртутьорганических веществ. Они используются при синтезах многих элементоорганических и органических соединений.

Магнийорганические соединения были открыты в 1899 г. французским химиком Ф. Барбье и детально изучены его коллегой В. Гриньяром. Последний разработал (1901) метод их синтеза из галогеносодержащих углеводородов: $RX + Mg \rightarrow RMgX$ (R —углеводородный радикал, например CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 и др., а X —атом галогена). В наше время реакции, подобные реакции Гриньяра, стали общим методом получения металлоорганических соединений (например, Li , Be , Mg ,

Ca , Sr , Ba , Al , Zn). Причем если атом металла не одновалентен, то он образует металлоорганические соединения, содержащие как органические радикалы, так и атомы галогенов: CH_3MgCl , C_6H_5ZnBr , $(C_2H_5)_2AlCl$.

Исследования в области ртутьорганических соединений, а также соединений *свинца*, *олова* и других металлов были начаты А. Н. Несмеяновым в 1920-х гг. Ртутьорганические соединения применяют для синтеза веществ, содержащих менее электроотрицательные элементы, стоящие в ряду напряжений до Hg (см. *Ряд напряжений*). Так получают очень активные соединения *щелочных металлов* и *алюминия*:



С помощью металлоорганических соединений получены различные производные *углеводородов*.

Многие металлоорганические соединения чрезвычайно легко реагируют с различными веществами. Так, метилнатрий и этилнатрий взрываются при соприкосновении с воздухом; самопроизвольно воспламеняются на воздухе органические соединения Be , Ca , Ba , B , Al , Ga и др.

Соединения Li , Mg и Be воспламеняются даже в атмосфере CO_2 .

Поскольку металлоорганические соединения очень легко окисляются, работа с ними требует специальной техники. Значительно устойчивее эфирные растворы магнийорганических веществ. Ими и пользуются обычно в лабораторной практике.

Химическая связь «элемент—углерод» в элементоорганических соединениях бывает как полярной (ионной), так и неполярной. Металлы, катионы которых имеют малый объем и большой заряд, образуют ковалентные связи; так возникают ртутьорганические соединения и соединения элементов IV и V групп. Металлы, легко отдающие электроны, т. е. имеющие большой объем и малый заряд ядра, например *щелочные металлы*, образуют ионные связи, в которых атом углерода C несет отрицательный заряд $\rightarrow C^-M^+$ (M —атом металла). Наличие отрицательного заряда на атоме углерода таких соединений позволяет использовать их как катализаторы реакций *полимеризации* при получении синтетических каучуков. С помощью металлоорганических соединений *алюминия* и *титана* полу-

чают полиэтилен, полипропилен и другие полимеры.

В элементоорганических соединениях фтора и мышьяка связи «элемент — углерод» поляризованы в обратном, по сравнению с другими металлоорганическими соединениями, направлении. Поэтому их химические свойства сильно отличаются от свойств иных веществ аналогичного состава. Родственный углероду элемент кремний образует с ним прочные малополярные связи. При этом возникает возможность использовать способность кремния заменять посредством химических реакций нестабильные (неустойчивые) связи $\rightarrow \text{Si}-\text{Cl}$, $\rightarrow \text{Si}-\text{H}$ и $\rightarrow \text{Si}-\text{OH}$ на

связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ с образованием полимерных цепей. Кремнийорганические полимеры ценны тем, что сохраняют свои свойст-

ва как при высоких, так и при низких температурах, устойчивы к действию кислот и щелочей. Покрытия из таких полимеров надежно защищают материалы от разрушающего действия влаги. Эти соединения являются отличными электроизоляторами. Из линейных кремнийорганических полимеров изготавливают смазки, гидравлические жидкости, выдерживающие и высокие, и низкие температуры, а также каучуки.

Элементоорганические соединения находят все большее применение в различных областях человеческой деятельности. Так, ртуть- и мышьякорганические вещества применяют в медицине и в сельском хозяйстве как бактерицидные, лекарственные и антисептические препараты; оловоорганические соединения — в качестве инсектицидов и гербицидов и т. д.

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ НЕСМЕЯНОВ (1899—1980)



Отечественный химик-органик, академик, один из создателей химии элементоорганических соединений.

Научная деятельность Несмеянова началась в МГУ. После окончания химического факультета в 1922 г. Несмеянова оставили там для проведения самостоятельных исследований. Первый большой успех пришел в 1929 г., когда ученый

разработал новый метод синтеза ртутьорганических соединений (диазометод). В настоящее время ртутьорганические соединения используют в органическом синтезе, особенно при промышленном синтезе ацетилена.

В 30—40-х гг. исследователи под руководством Несмеянова применили диазометод для синтеза ароматических и гетероциклических металлоорганических соединений олова, свинца, висмута, мышьяка и других металлов. Многие из них применяются в органическом синтезе для получения новых металлоорганических соединений, служат катализаторами при проведении важных химических процессов.

Большое значение для практики имеют изученные Несмеяновым и его сотрудниками в 60—70-е гг.

металлоорганические соединения переходных металлов: титана, церия, вольфрама, марганца, железа и др. При этом были подробно исследованы небензольные системы с сильно выраженными ароматическими свойствами — новый класс органических веществ (ценовые соединения). В этих системах металл в степени окисления +2 располагается между двумя пятичленными углеродными кольцами. Наиболее полно в лаборатории Несмеянова исследованы свойства первого представителя этого ряда — ферроцена (с центральным атомом железа). Большая устойчивость соединения к нагреванию на воздухе (до 400°С), к действию концентрированных кислот, сильных щелочей открывает широкие перспективы его использования в различных областях практики.

С начала 50-х гг. под руководством А. Н. Несмеянова начались работы по получению искусственной пищи. На основе белка в лаборатории изготавливались вещества, по питательности, а также по внешнему виду, вкусу и запаху мало отличающиеся от натуральных продуктов.

Достижения созданной А. Н. Несмеяновым научной школы во многом определили мировой уровень изучения элементоорганических соединений.

Большая научная работа постоянно сочеталась у Несмеянова с педагогической и общественной деятельностью. Он был ректором МГУ, директором Института элементоорганических соединений, в 1951—1961 гг. — президентом Академии наук СССР.

ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКИЕ

Это понятие, пожалуй, одно из самых важных в естествознании. Ведь все многообразие окружающей нас природы состоит из сочетаний сравнительно небольшого числа химических элементов. В организме человека их содержится около 70.

Нет точных сведений, откуда произошло слово «элемент».

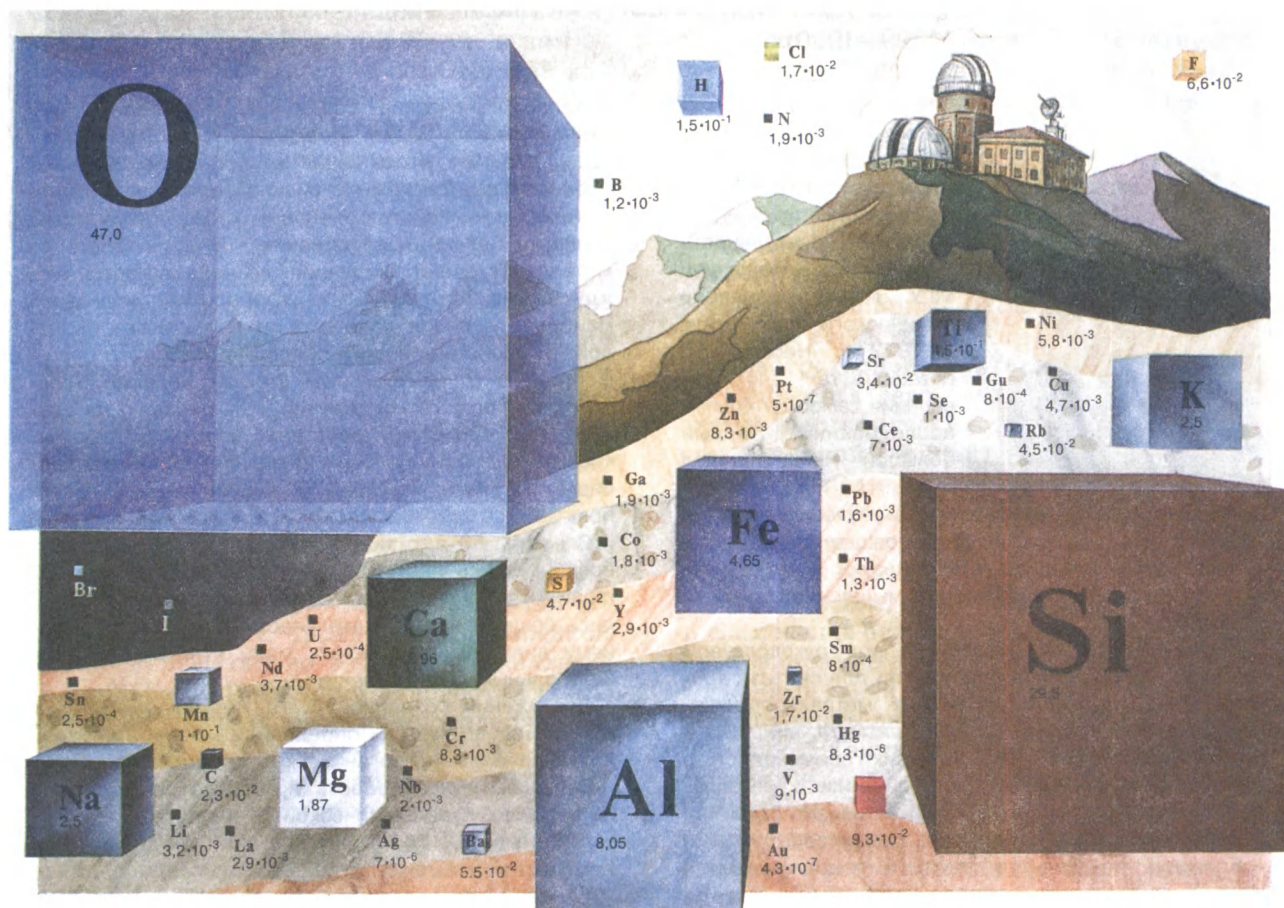
В различные исторические эпохи в это понятие вкладывался разный смысл. Древнегреческие философы в качестве «элементов» рассматривали четыре «стихии» — тепло, холод, сухость и влажность. Сочетаясь попарно, они образовывали четыре «начала» всех вещей — огонь, воздух, воду и землю. В средние века к этим «началам» добавились соль, сера и ртуть. Долгое время царила неопределенность, пока в XVII в. *Р. Бойль* не вы-

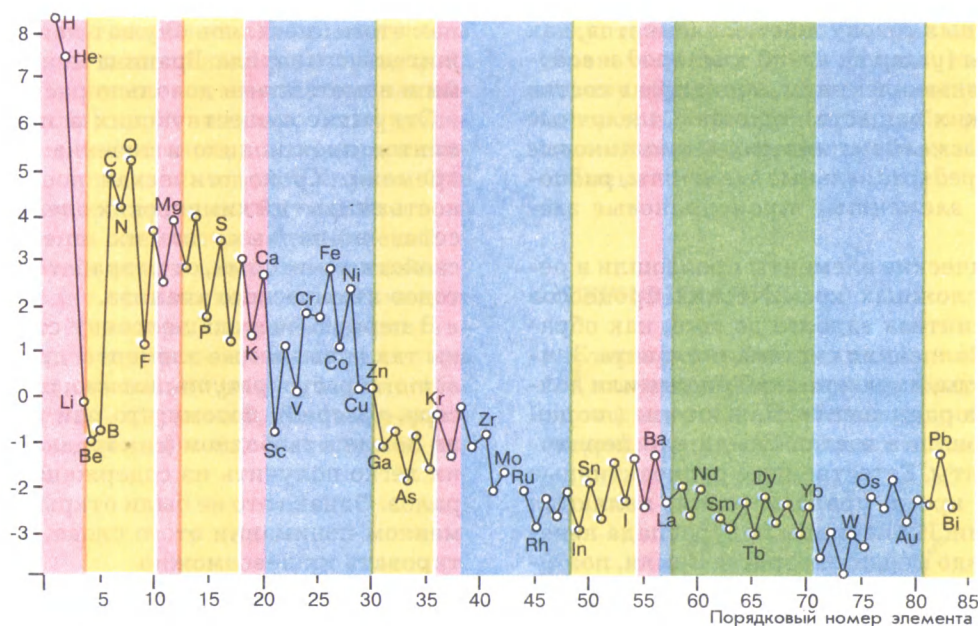
сказал мысль, что все элементы носят материальный характер, а их число может быть достаточно велико и многие элементы еще предстоит открыть.

Элементами стали называть простые тела, которые не удавалось разложить химическими методами на еще более простые. В 1789 г. французский химик *А. Лавуазье* составил «Таблицу простых тел», в которую включил все известные к тому времени элементы, а также, как оказалось впоследствии, и некоторые сложные вещества.

В начале XIX в. английский ученый *Д. Дальтон* приписал каждому элементу количественную характеристику — атомный вес (атомная масса). Элемент стали рассматривать как химическую индивидуальность. В 1871 г. *Д. И. Менделеев* четко разграничил понятия «простое тело» и «элемент». Он писал: «Простое тело есть вещество, металл или металлоид, с рядом физических признаков и химических реакций. Под именем элементов

Схема распространения в природе химических элементов





Логарифмы величин относительной распространенности химических элементов.

должно подразумевать те материальные части простых или сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств». Менделеев считал: углерод—элемент, а уголь, графит, алмаз—простые вещества. Для Д. И. Менделеева понятие «элемент» было отвлеченным. Оно получило конкретное определение с разработкой модели *атома*.

Теперь понятие «химический элемент» определено точно. Это совокупность атомов с одинаковыми зарядами ядер (Z). Для каждого элемента известны разновидности атомов, отличающихся по массе (или, точнее, по числу *нейтронов* в ядрах). Эти разновидности называются *изотопами*.

Из-за малых периодов полураспада их изотопов элементы с $Z > 102$ могут быть получены и изучаться лишь в количествах буквально единичных атомов. Около 90 элементов существуют в природе; остальные получены искусственно, с помощью *ядерных реакций*. Самый тяжелый элемент, обнаруженный (хотя и в ничтожных количествах) в природе,—*плутоний* ($Z = 94$). Он может рассматриваться, таким образом, естественной верхней границей *периодической системы химических элементов*.

Содержание различных элементов в природных объектах колеблется в широких пределах. На Земле и в космосе элементы распространены по-разному. Преобладающие элементы на нашей планете — *кислород* и *кремний*, тогда как в космосе господствуют *водород* и *гелий*. С чем связано такое резкое различие? На протяжении миллиардов лет Земля испытывала сложную химическую эволюцию. Значительная часть элементов, существующих в газообразном состоянии (водород, *инертные газы*), почти совсем улетучилась из земной атмосферы. Однако заметна и общая закономерность: уменьшение содержания элементов по мере роста Z (заряда ядра атома) и на Земле, и в космосе.

Всего лишь 8 химических элементов — *кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий и магний* — составляют более 99% земной коры по массе, на долю остальных приходится менее 1%, и именно среди этих элементов наблюдается резкое различие в распространенности. Геохимики пользуются понятием «редкие элементы» (их содержание составляет в среднем менее $10^{-4}\%$ массы этого 1%) и «рассеянные элементы» (они фактически не образуют собственных минералов, а содержатся как примеси к другим).

Исторически сложились такие названия

определенных совокупностей элементов, как органогены (*углерод, азот, кислород и водород*)—основные элементы, входящие в состав органических веществ), *галогены, щелочные и щелочноземельные металлы, платиновые металлы, редкоземельные элементы, радиоактивные элементы, трансурановые элементы*.

Все химические элементы произошли в результате сложных космических процессов ядерного синтеза задолго до того, как образовались Солнечная система и планета Земля. Элементы, имеющие стабильные или долгоживущие радиоактивные изотопы (*торий и уран*), вошли в состав Земли как первичные элементы. Естественные радиоактивные элементы, кроме урана и тория, являются вторичными. Их периоды полураспада невелики, гораздо меньше возраста Земли, поэтому их первоначальные «ресурсы» давным-давно исчезли. Теперь они постоянно заново образуются на Земле—как продукты последовательных радиоактивных превращаемостей урана и тория. Следовательно, содержащиеся на нашей планете химические элементы различаются по своему происхождению.

Форма существования химических элементов в свободном виде называется *простым веществом*. Некоторые химические элементы известны в виде двух или более простых веществ (см. *Аллотропия*), так называемых аллотропических модификаций. В настоящее время все обнаруженные на Земле элементы, а также некоторые синтезированные элементы (*технеций, прометий, нептуний, плутоний, америций, кюрий, берклий, калифорний, эйнштейний*) получены в свободном виде. *Инертные газы* встречаются в природе исключительно в виде простых веществ, несколько элементов—в виде простых веществ и соединений, но большинство—только в форме соединений. Преобладающее агрегатное состояние простых веществ при нормальных условиях—твердое. Жидкости—лишь *бром и ртуть*. *Водород, азот, кислород, фтор, хлор, гелий, неон, аргон, криптон, ксенон и радон* газообразны.

По своим химическим свойствам элементы подразделяются на два больших класса: *металлы и неметаллы*; 88 относятся к металлам. В кристаллах химических соединений с другими элементами и в растворах металлы образуют положительные элементарные ионы. В сложных ионах и полярных молеку-

лах атомы металлов служат центрами положительного заряда. Граница между металлами и неметаллами довольно расплывчата.

Открытие существующих в природе элементов происходило в течение длительного времени. Хронологическая последовательность открытий химических элементов зависела, во-первых, от их специфических свойств, во-вторых, от разработки новых методов химического анализа.

В первую очередь человеку стали известны так называемые элементы древности (*золото, серебро, ртуть, железо, олово, свинец, сера, углерод*), потому что они встречаются на Земле в свободном (самородном) виде или их легко получить из содержащих их минералов. Однако это не были открытия в современном понимании этого слова, так как датировать их невозможно.

В средние века, в период господства *алхимии*, случайно были открыты и изучены *мышьяк, сурьма, висмут, цинк и фосфор*, хотя то, что они являются химическими элементами, стало ясно спустя несколько столетий.

Массовое открытие новых элементов началось во второй половине XVIII в. Исследования по пневматической химии (изучение свойств газов) привели к открытию таких важных элементов, как *азот и кислород*.

Многие элементы были открыты благодаря химико-аналитическому методу. С помощью его обнаружено около 30 новых элементов. Разработка электрохимического метода пополнила список элементов *натрием, калием, магнием и кальцием*. Методом *спектрального анализа* было доказано существование *рубидия, цезия, индия, таллия и галлия*.

К моменту открытия *периодического закона* (1869) было известно 63 элемента. Периодическая система позволила предсказывать свойства новых элементов и в значительной степени устранила момент случайности в их открытиях. Теперь каждый новый элемент должен был занять определенное место в таблице Менделеева. До физического обоснования периодического закона в границах системы между водородом и ураном были открыты почти все стабильные элементы (кроме *гафния* с $Z = 72$ и *рений* с $Z = 75$) и почти все *радиоактивные элементы* (кроме *астата*, $Z = 85$, *франция* $Z = 87$, *технеция* $Z = 43$ и *прометия* $Z = 61$).

Технеций, астат и прометий, а также

трансурановые элементы были получены искусственно, с помощью ядерных реакций.

Многие химические элементы (главным образом металлы) первоначально были выделены в форме соединений, а получены в свободном виде иногда много лет спустя. Это было связано с трудностями химического выделения этих элементов из соединений.

В наше время почти все химические элементы находят то или иное практическое применение. Некоторые элементы, считавшиеся ранее бесперспективными, теперь играют исключительно важную роль (бериллий, титан, цирконий, галлий, германий, тантал, рений)—как материалы новой техники.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Скорость подавляющего большинства химических реакций увеличивается при повышении температуры. В начале 80-х гг. XIX в. Я. Вант-Гофф показал, что скорость большинства химических реакций возрастает приблизительно в 2—4 раза при повышении температуры на каждые 10° С.

В 1889 г. С. Аррениус, обобщив результаты, полученные к тому времени многими химиками, предложил уравнение зависимости константы скорости реакции (см. Кинетика химическая) от температуры, впоследствии записанное как:

$$K = Ae^{-E_a/RT}$$

В нем K —константа скорости; A —постоянный коэффициент, характерный для каждой реакции (предэкспоненциальный множитель); R —газовая постоянная; T —температура по абсолютной шкале; E_a —величина, характерная для данной реакции, названная Аррениусом энергией активации.

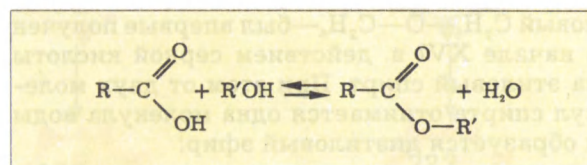
Аррениус предположил, что при столкновении реагируют не все молекулы, а лишь те из них, которые обладают необходимым количеством избыточной энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре. Она и называется энергией активации и измеряется в кДж/моль. Чем выше температура, тем большая часть молекул приобретает эту энергию и, следовательно, способность реагировать.

Чем меньше величина E_a , тем больше мо-

лекул при данной температуре могут прореагировать, а при $E_a = 0$ каждое столкновение молекул будет приводить к реакции, скорость которой в этом случае была бы равна числу столкновений в единице объема за единицу времени.

ЭТЕРИФИКАЦИЯ

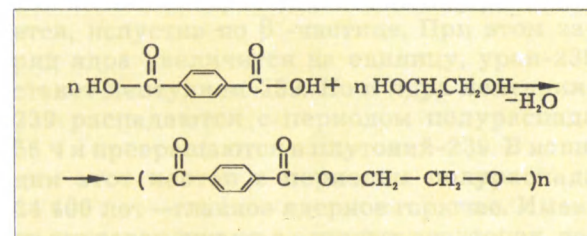
Этерификация—реакция образования сложных эфиров при взаимодействии кислоты и спиртов. Наиболее подробно изучена этерификация карбоновых кислот.



Этерификации сопутствует обратный процесс—гидролиз сложных эфиров. Он состоит в том, что при взаимодействии сложного эфира с водой образуются кислота и спирт. Поэтому при получении эфиров необходимо из реакционной смеси удалять воду. В ряде случаев химическое равновесие можно сдвигать вправо иным способом, например путем использования существенного избытка одного из реагентов. Так, применяя большой избыток кислоты, можно заставить полностью прореагировать весь спирт, и, напротив, применяя избыток спирта, полностью использовать всю кислоту.

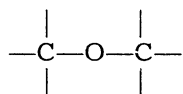
Реакция этерификации ускоряется при действии катализаторов—минеральных кислот, например серной.

В результате реакции взаимодействия двухосновных кислот и двухатомных спиртов—гликолей образуются высокомолекулярные сложные эфиры—полиэфиры. Таким способом, в частности, синтезируют известное полиэфирное волокно—лавсан.

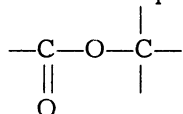


ЭФИРЫ

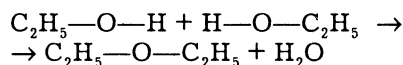
В органической химии два типа веществ называют эфирами: простые эфиры содержат в молекулах группировку атомов



сложные эфиры—группировку

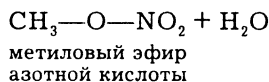
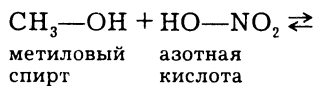


Наиболее известный простой эфир—диэтиловый $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ —был впервые получен в начале XVI в. действием серной кислоты на этиловый спирт. При этом от двух молекул спирта отнимается одна молекула воды и образуется диэтиловый эфир:



Диэтиловый эфир—летучая подвижная бесцветная жидкость с характерным запахом, кипящая при $34,5^\circ \text{C}$. Пары эфира чрезвычайно легко воспламеняются, а с воздухом образуют взрывоопасные смеси. Поэтому обращаться с ними нужно крайне осторожно. Диэтиловый эфир широко применяется в лабораторной практике как растворитель многих органических веществ, а в медицине как составная часть некоторых лекарств. Так как эфир плохо растворяется в воде, его используют в лаборатории также для экстракции (извлечения) органических веществ из водных растворов и для кристаллизации.

Сложные эфиры образуются в результате взаимодействия кислот со спиртами:



Реакция образования сложного эфира из спирта и кислоты обратима: прямая реакция называется *этерификацией*, а обратная—*гидролизом*.

Сложные эфиры нерастворимы в воде, но растворяются в органических растворителях. Растворы их не проводят электрического тока.

Практическое применение сложных эфиров весьма разнообразно. В промышленном органическом синтезе они используются в качестве промежуточных продуктов. Так, сложные эфиры серной кислоты являются важными алкилирующими агентами, а некоторые их соли применяют для придания огнестойкости бумаге. Многие сложные эфиры используются в парфюмерии и пищевой промышленности, для получения смол и синтетических волокон, фармацевтических препаратов, органического стекла. Широкое распространение получили так называемые краун-эфиры—циклические полиэфиры, содержащие группировки атомов $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$ ($n = 3-20$). Эти твердые или маслообразные вещества применяются для разделения катионов в аналитической химии и получения растворов солей в органических растворителях.

Я

ЯДЕРНОЕ ГОРЮЧЕЕ

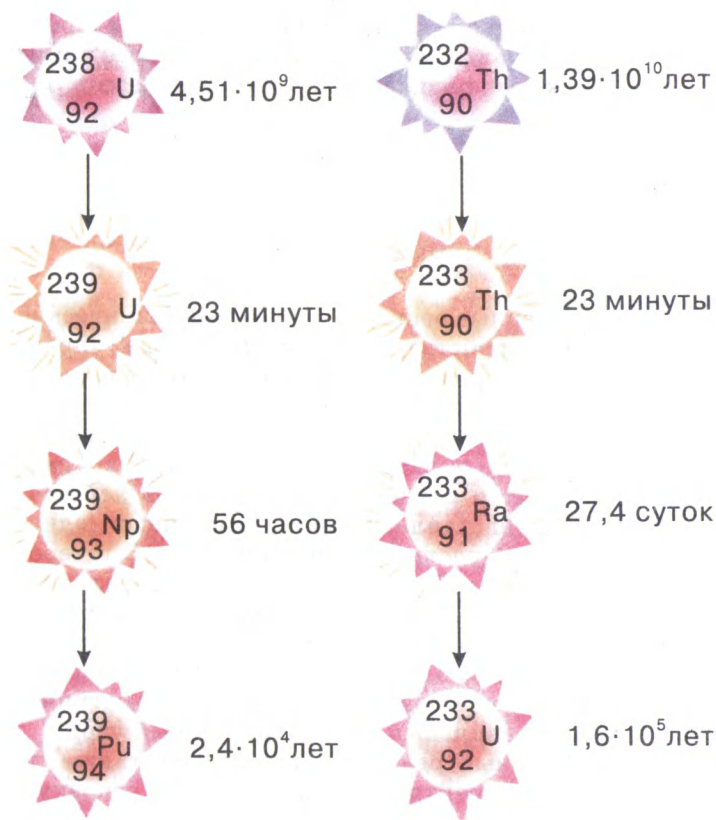
Ядерное горючее—вещества, способные поддерживать цепные ядерные реакции; делящиеся ядра некоторых изотопов урана и плутония.

Атомная (ядерная) энергия—это прежде всего очень большая энергия. Но насколько большая? При делении под действием нейтрона одного ядра урана-235 освобождается 200 МэВ — столько же энергии выделяется при окислении нескольких сотен миллионов атомов углерода. Все эти энергетические расчеты имеют смысл лишь при одном условии: в процессе деления должно образоваться такое количество свободных нейтронов, чтобы ядерная реакция могла себя поддерживать, иметь цепной характер.

Из всех атомных ядер, существующих в природе в сколько-нибудь заметных количествах, этому условию отвечают лишь ядра редкого изотопа урана—урана-235 (его доля в природной смеси изотопов урана—0,7%, остальные 99,3% приходятся на уран-238). В 40-х г. XX в. были созданы методы обогащения урана его легким изотопом, основанные на минимальных различиях физико-химических свойств изотопов. В энергетических ядерных реакторах обычно используют уран, в котором содержится 2—4% урана-235. Уран-235—единственное первичное ядерное горючее.

Вторичное ядерное горючее—изотопы плутоний-239 и уран-233—получают в результате ядерных реакций. Как и почему это происходит, разберем на примере плутония-239.

Под действием тепловых нейтронов, энергия которых—величина одного порядка с энергией тепловых колебаний атома (0,025 эВ), в природном уране происходят параллельно две ядерные реакции. Ядро урана-235, поглотив нейтрон, делится, дает энергию. А ядра урана-238, которого во много раз больше, способны захватывать нейтроны и пре-



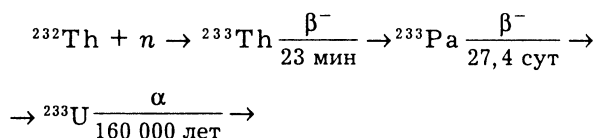
Получение изотопов плутония-239 и урана-233.

вращаться при этом в уран-239. Это короткоживущие, нестабильные ядра. Всего за 23 мин половина образовавшихся ядер распадается, испустив по β^- -частице. При этом заряд ядра увеличится на единицу, уран-239 станет нептунием-239. Но и ядра нептуния-239 распадаются с периодом полураспада 56 ч и превращаются в плутоний-239. В наши дни этот изотоп с периодом полураспада 24 400 лет—главное ядерное горючее. Именно его накапливают в ядерных реакторах, по-

ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ

лучая из урана-238.

В перспективе может использоваться в атомной энергетике уран-233, получаемый по такой цепочке ядерных реакций:



Выделение ядерного горючего, очистка его от «сырья» и осколочных элементов представляют собой самый сложный комплекс химических и физико-химических процессов.

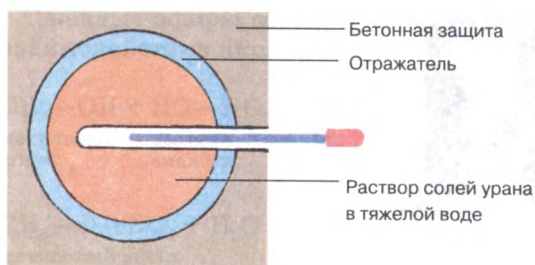
ЯДЕРНЫЕ РЕАКТОРЫ

Ядерные реакторы—сложные технические устройства, в которых происходят управляемые цепные ядерные реакции деления.

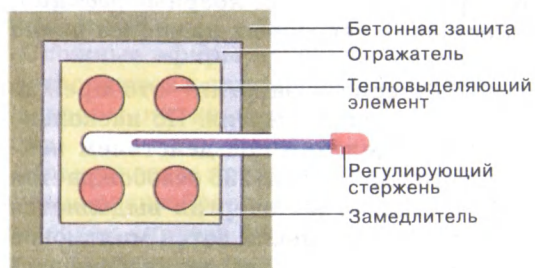
По конструкции реакторы подразделяют на гомогенные и гетерогенные (см. *Гомогенные и гетерогенные системы*). В первых ядерное горючее и вещество—замедлитель нейтронов представляют собой гомогенный (однородный) раствор или суспензию. В гетерогенных реакторах топливо распределено в массе твердого замедлителя, например графита. Блоки с ядерным топливом—тепловыделяющие элементы, или ТВЭЛы, обычно образуют в графитовой кладке геометрически правильный пространственный узор.

Ядерные реакторы различают также по энергии нейтронов, вызывающих основную часть делений (реакторы на тепловых или на быстрых нейтронах), и по назначению—энергетические реакторы, исследовательские реакторы, реакторы-размножители, предназначенные для получения вторичного ядерного горючего (плутония-239).

Еще в 1939 г. французский ученый Ф. Жолио-Кюри и его помощники начали строить установку, которая предшествовала нынешним реакторам гомогенного типа. Это была алюминиевая сфера, заполненная суспензией в тяжелой воде одного из соединений урана. Тяжелая вода «работала» в качестве замедлителя. Замедлять же быстрые нейтроны, испускаемые ядрами, нужно для того,



Принципиальная схема устройства гомогенного реактора.



Принципиальная схема устройства гетерогенного реактора. Блоки с ядерным топливом—тепловыделяющие элементы, или ТВЭЛы, образуют в графитовой кладке геометрически правильный узор.

чтобы их не захватывали неделящиеся ядра урана-238, чтобы большая часть нейтронов расходовалась на процесс деления. Самоподдерживающуюся цепную ядерную реакцию Ф. Жолио-Кюри тогда провести не удалось: не хватило урана и особенно тяжелой воды. И война помешала ему довести до конца этот опыт.

В 1942 г. в США в Чикаго была впервые осуществлена цепная ядерная реакция в гетерогенном реакторе, построенном под руководством итальянского физика Э. Ферми.

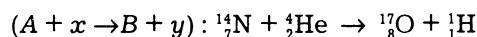
Первый в Европе и в СССР ядерный реактор—тоже уранграфитовый—был сооружен в Москве в 1946 г. под руководством И. В. Курчатова.

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ

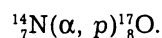
Процессы искусственного превращения атомных ядер, протекающие при бомбардировке более тяжелых ядер, входящих в состав мишени, пучками элементарных частиц или более легких ядер.

Первая ядерная реакция была осуществлена в 1919 г. Э. Резерфордом. Он бомбардировал азот α -частицами, образующимися при распаде естественных радиоактивных элементов. В итоге, как было доказано в 1925 г. учеником Резерфорда—П. Блэккетом, из ядер азота выбивались протоны, а сами ядра азота превращались в ядра кислорода.

В приведенной реакции участвовали, таким образом, четыре частицы: ядро азота ${}^4_7\text{N}$, бомбардирующая α -частица (${}^4_2\text{He}$), ядро кислорода ${}^{17}_8\text{O}$ и протон $p({}^1_1\text{H})$. Уравнение этой реакции можно записать так, как обычно записываются уравнения бимолекулярных реакций в химии:



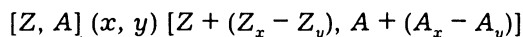
В 1935 г. немецкий физик Г. Боте предложил сокращенную запись: $A(x, y)B$. В соответствии с ней реакция Резерфорда может быть изображена так:



С течением времени арсенал бомбардирующих частиц существенно расширился. Сначала на вооружение физиков поступил нейтрон, затем—протон (p) и дейтрон (d)—ядро дейтерия (тяжелого изотопа водорода).

Важнейшую роль в осуществлении ядерных реакций сыграли ускорители заряженных частиц. Они позволяют получать пучки частиц с очень высокой энергией (несравненно большей, чем у α -частиц естественного происхождения). Это помогло провести множество разнообразных ядерных реакций. Совершенствование ускорительной техники позволило в конце 50-х гг. использовать в качестве бомбардирующих частиц ускоренные тяжелые ионы многих химических элементов периодической системы (В, С, N, O, Ne, Ar). Хотя эти элементы и не относятся к тяжелым, тяжелыми ионами в ядерной физике считаются ионы и ядра всех элементов, кроме водорода и гелия. В реакциях с тяжелыми ионами были впервые получены трансурановые элементы, начиная со 102-го, а также многие изотопы предыдущих трансурановых элементов.

Как выяснилось, не все ядерные реакции протекают по типу $A(x, y)B$. Так, иногда, наряду с образованием нового ядра, вылетает несколько одинаковых или различных частиц, т. е. y имеет различную природу. Например, при делении ядер вылетает несколько нейтронов и образуется два различных продукта B . Поэтому была предложена более сложная запись ядерной реакции:



В этой записи разобраться просто. $[Z, A]$ —это бомбардируемое ядро с зарядом Z и массовым числом A ; x —бомбардирующая частица (или ускоренный ион); y —вылетающая частица (или частицы); Z_x и Z_y —заряды частиц x и y , а A_x и A_y —их массовые числа.

Строгая количественная теория ядерных реакций еще не разработана, потому что детально не выяснена природа ядерных сил. Общая схема их протекания состоит в следующем. При слиянии ядра с бомбардирующей частицей первоначально образуется промежуточное, или составное, ядро. Приобретенная им энергия как бы распределяется между протонами и нейтронами ядра. Этот процесс протекает за очень короткое время. В итоге на одной из составляющих ядро частиц сосредоточивается энергия, достаточная для ее вылета из ядра. Вылетающими частицами могут быть, как правило, протоны, нейтроны и α -частицы (иногда имеет место вылет разных частиц, например нейтронов и протонов вместе). Ядерные реакции классифицируют по массовым числам элементов-мишеней A (реакции на легких ядрах: $A < 50$; на средних ядрах: $50 < A < 100$; на тяжелых ядрах: $A > 100$) и по энергиям бомбардирующих частиц (в данном случае рассматривают реакции при малых, средних, больших и высоких энергиях), хотя подобные разграничения достаточно условны. С помощью ядерных реакций получают новые изотопы элементов и изучают структуру и свойства атомных ядер и механизмов их превращений.

Огромное практическое значение имеют цепные разветвленные ядерные реакции деления тяжелых ядер нейтронами (см. *Ядерное горючее, Ядерные реакторы*).

ХРОНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ ОТКРЫТИЙ И СОБЫТИЙ

Когда произошло какое-либо историческое событие, написано классическое литературное произведение, сделано выдающееся научное или техническое открытие? Ответ на эти вопросы нередко вызывает немалые затруднения. Знанию хронологии обычно не придают должного значения. Им не могут похвастаться даже высокообразованные люди, в том числе ученые — специалисты в различных областях науки и техники. Они часто становятся в тупик, если им предлагают назвать основные вехи развития науки, которой они профессионально занимаются.

Между тем хронология — это нечто вроде таблицы умножения. Без умения ориентироваться в датах важнейших событий нельзя достаточно полно освоить любую область знания.

Хронологические таблицы обычно прилагаются лишь к учебникам по истории. В учебниках по другим предметам (в том числе и по химии) хронология — редчайшее исключение.

Вот почему мы решили дать в приложении к словарю хронологический перечень важнейших открытий и событий в химии.

Хронологические «сводки» по химии время от времени публиковались. Пожалуй, наиболее подробная из них включена в книгу В. А. Волкова, Г. В. Вонского и Г. И. Кузнецовой «Выдающиеся химики мира. Биографический справочник» (1991) — хронология охватывает почти 2000-летний период развития химии (составлена в основном Д. Н. Трифоновым). Однако в ней немало недостатков и неточностей, а события последних десятилетий XX в. отражены весьма скудно.

Составление более или менее полной хронологии — труд не только весьма ответственный, но и неблагодарный. Здесь уместно сослаться на немецкого историка химии Э. фон Липпмана. Много лет назад он опубликовал «Хронологические таблицы к истории органической химии. Опыт» — сводку важнейших открытий до 1890 г. Он не напрасно назвал свой труд «Опыт». Липпман писал, что, «во-первых, ни один человек в такой необозримой области не может обладать желательными полными знаниями; во-вторых, безнадёжно искать такой единственно возможный вариант отбора, чтобы он удовлетворил всех; в-третьих, неправильное понимание или ошибочная передача фактов и связей между ними, имен и чисел и т. д. неизбежны даже при самой большой добросовестности». Разумеется, эти обстоятельства проявляются еще резче, когда речь идет о всей химии, да притом за гораздо больший исторический период.

Приведенная хронологическая «сводка» включает сведения о наиболее фундаментальных химических открытиях и событиях с начала нашей эры до 1950-х гг. Конечно же, какие-то «моменты» в ней упущены; иные могут показаться второстепенными. Но, поверьте, составить даже такой краткий перечень было непростым делом. Мы полагаем, что он окажется полезным для начинающего химика. Хронология ограничена 1950 г. Во второй половине уходящего столетия химия достигла настолько поразительных успехов, что еще не пришло время попытаться отобрать среди них даже наиболее выдающиеся достижения.

60 — 70-е гг. I в. н. э. — Кай Плиний Секунд (Плиний Старший) в Римской империи написал «Естественную историю», в которой привел сведения по металлургии, минералогии, химии; описал многие соли, оксиды, металлы и органические вещества. Произведение Плиния было первой подробной сводкой существовавших в начале первого тысячелетия химических знаний и сведений.

Вторая половина IV в. — Зосима Панополитанский (греческий алхимик, работавший

в Александрии) впервые употребил термин «химия» (chymeia).

Конец VIII — начало IX в. — Джабир ибн Хайян (арабский алхимик) описал применение кристаллизации и фильтрования при очистке веществ, способ получения серной, азотной кислот и царской водки; приготовил нитрат серебра, сулему и нашатырь.

Начало X в. — Абу-ар-Рази (арабский алхимик) в своих книгах «Книга тайн» и «Книга тайны тайн» описал некоторые химиче-

ские аппараты и процессы; подразделил все вещества на землистые (минеральные), растительные и животные; дал описание кальцинации (обжига) металлов и других веществ, растворения, возгонки плавления, фильтрования, дистилляции.

Середина XIII в. — Альбрехт фон Бальштедт (Альберт Великий, немецкий алхимик) опубликовал «Пять книг о металлах и минералах» и «Книгу об алхимии», в которых изложил представления о составе металлов и минералов.

Вторая половина XIII в. — Р. Бэкон (английский философ и естествоиспытатель) написал книгу «Зеркало алхимии», своего рода «практическое пособие» для последующих поколений алхимиков. Сделал наблюдение, что горение тел в закрытых сосудах постепенно прекращается.

1520 — 1530-е гг. — Парацельс (немецкий врач и естествоиспытатель) развил основные принципы иатрохимии. Перегонкой виноградного уксуса получил концентрированную уксусную кислоту; приготовил кислоту виннокалиевую соль (винный камень); описал отличие квасцов от купоросов; применил для опытов водяную баню.

1540 г. — В. Бирингуччо (Италия) опубликовал сочинение «Пиротехния» с описанием способов приготовления металлов и сплавов.

1556 г. — вышло в свет сочинение Г. Агриколы (Германия) «12 книг о металлах», в которых приводились сведения о рудах, минералах и металлах; описывалось применение химических способов для анализа металлов, руд и контроля за металлургическими процессами.

1620 г. — И. ван Гельмонт (Голландия) при сжигании древесного угля наблюдал выделение «лесного духа» (углекислого газа) и предложил название «газ».

1661 г. — Р. Бойль (Англия) в книге «Химик-скептик» сформулировал основную задачу химии (исследование состава веществ, поиск новых элементов), развил представление о «химических элементах» и указал на важность применения в химии эксперимента.

1669 г. — Х. Бранд (Германия) после перегонки мочи в сухом остатке обнаружил светящееся вещество — фосфор (первое датированное открытие химического элемента).

1675 г. — Н. Лемери (Франция) дал определение химии как «искусства разделять

различные вещества, содержащиеся в смешанных телах» (минеральных, растительных и животных).

1697—1703 гг. — Г. Шталь (Германия) заложил основы первой химической теории — теории флогистона (материального начала горючести). Подробно изложил ее в книге «Основания химии» (1723).

1735 г. — Г. Брандт (Швеция) открыл кобальт (первое датированное открытие металла).

1741 г. — М. В. Ломоносов (Россия) дал определение элемента (атома), корпускулы (молекулы), простых и смешанных веществ и приступил к разработке своей корпускулярной теории.

1747 г. — Ж. Нолле (Франция) описал явление осмоса и ввел понятие об осмотическом давлении.

1754 г. — Г. Руэль (Франция) предложил подразделение солей на кислые, основные и средние (нейтральные).

— Дж. Блэк (Шотландия) открыл «связанный воздух» (углекислый газ) — первое важное достижение «пневматической химии».

1759—1763 гг. — Дж. Блэк изобрел калориметр; измерил теплоте емкости, теплоты испарения и плавления многих веществ; установил разницу между температурой и количеством теплоты.

1760 г. — М. В. Ломоносов дал формулировку закона сохранения массы веществ.

1766 г. — Г. Кавендиш (Англия) открыл «горючий воздух» (водород), рассматривая его как чистый флогистон.

1772 г. — Д. Резерфорд (Англия) открыл «мефитический воздух» (азот).

1774 г. — Дж. Пристли (Англия) открыл «дефлогистированный воздух» (кислород).

1775—1777 гг. — А. Лавуазье (Франция) экспериментально определил состав атмосферного воздуха и состав углекислого газа, установив элементарную природу углерода.

1777 г. — А. Лавуазье предложил название «кислород», сформулировал основы кислородной теории горения и кислородной теории кислот.

1784 г. — А. Лавуазье и Ж. Менье (Франция) осуществили термическое разложение воды.

1784—1785 гг. — Г. Кавендиш синтезировал оксиды азота, пропуская электрический разряд через воздух.

1785 г. — Т. Е. Ловиц (Россия) открыл явление адсорбции древесным углем из растворов.

1787 г. — А. Лавуазье, А. Фуркруа, К. Бертолле и Л. Гитон де Морво (Франция) разработали основные принципы химической номенклатуры.

1789 г. — А. Лавуазье в фундаментальном труде «Начальный курс химии» предложил определение химического элемента как предела разложения веществ химическим путем; привел первую классификацию простых веществ («Таблица простых тел»); использовал новую химическую номенклатуру; окончательно опроверг теорию флогистона.

1791 г. — Н. Леблан (Франция) разработал промышленный способ получения соды из поваренной соли.

1792—1794 гг. — И. Рихтер (Германия) ввел понятие «стехиометрия».

1796 г. — С. Теннант и У. Волластон (Англия) доказали, что алмаз представляет собой чистый углерод.

1797 г. — А. Вольта (Италия) доказал возникновение электрического тока при контакте различных металлов.

1799 г. — Л. Пруст (Франция) высказал идею закона постоянства состава химических соединений.

— Дж. Пристли открыл оксид углерода CO.

1800 г. — А. Вольта создал первый химический источник постоянного тока («вольтов столб»); сконструировал первую электрохимическую батарею.

— У. Никольсон и А. Карлейль (Англия) осуществили электролиз воды.

1800—1806 гг. — дискуссия между Л. Прустом и К. Бертолле (постоянство или переменность химического состава соединений), окончившаяся победой Пруста.

1801 г. — К. Бертолле высказал представление о химическом равновесии; предложил рассматривать тепловой эффект реакции как меру сродства.

1802 г. — В. В. Петров (Россия) наблюдал электрическую дугу.

1803—1804 гг. — Дж. Дальтон (Англия) сформулировал основные положения атомной теории (ввел понятие «атомный вес», приняв атомный вес водорода за 1; составил таблицу атомных весов для нескольких элементов; сформулировал закон простых кратных отношений).

1806 г. — Ш. Дезорм и Н. Клеман (Франция)

разработали теорию получения серной кислоты по камерному способу (доказали особую роль оксидов азота).

— Л. Воклен и П. Робике (Франция) открыли первую аминокислоту — аспарагин.

1807 г. — Г. Дэви (Англия) получил металлические натрий и калий электролизом их расплавленных солей.

1808 г. — Ж. Гей-Люссак (Франция) сформулировал закон газовых объемов.

1810 г. — Г. Дэви окончательно доказал элементарную природу хлора.

— А. Ампер (Франция) показал, что в состав плавиковой кислоты входит элемент, сходный с хлором.

1811 г. — А. Авогадро (Италия) заложил основы молекулярной теории и сформулировал закон, носящий его имя.

— К. С. Кирхгоф (Россия) осуществил первую каталитическую реакцию (получил виноградный сахар из крахмала).

1812—1819 гг. — Й. Берцелиус (Швеция) развил дуалистическую теорию строения химических соединений; разработал принципы электрохимической классификации элементов и электрохимическую теорию сродства.

1813—1814 гг. — Й. Берцелиус ввел современные символы для обозначения химических элементов, составил первую подробную таблицу их атомных весов.

1815 г. — У. Праут (Англия) выдвинул гипотезу, согласно которой все химические элементы состоят из «первичной материи» — атомов водорода (его атомный вес принимался за 1, и атомные веса всех элементов должны были выражаться целыми числами).

— Г. Дэви и независимо П. Дюлонг (Франция) предложили водородную теорию кислот.

1817 г. — Ж. Каванту и П. Пельтье (Франция) выделили хлорофилл из зеленого пигмента листьев растений.

1818 г. — Л. Тенар (Франция) получил пероксид водорода.

1819 г. — П. Дюлонг и А. Пти (Франция) сформулировали закон атомных теплосемейств.

— Э. Мичерлих (Германия) открыл явление изоморфизма и сформулировал закон изоморфизма.

1820 г. — Э. Мичерлих открыл явление полиморфизма и описал две кристаллические модификации серы — ромбическую и моноклиническую.

1823 г. — Й. Дёберейнер (Германия) впервые записал уравнения реакций, используя символы химических элементов.

— Ю. Либих и Ф. Вёлер (Германия) открыли явление изомерии.

1826 г. — Ж. Дюма (Франция) предложил способ определения плотности паров веществ и разработал метод определения атомных и молекулярных весов по плотности пара.

1828 г. — Ф. Вёлер получил мочевины изомеризацией цианата аммония (открытие рассматривается как первый синтез природного органического соединения).

1833 г. — Т. Грэм (Англия) ввел понятие «многоосновные кислоты» (на примере фосфорных кислот).

1833—1834 гг. — М. Фарадей (Англия) сформулировал законы электролиза; ввел термины «электрод», «катод», «анод», «катион», «анион», «ион», «электролит», «электрохимический эквивалент».

1835 гг. — Й. Берцелиус предложил названия «катализ», «катализаторы».

1838 г. — Ю. Либих высказал утверждение, что органические кислоты следует рассматривать как водородные соединения, водород которых может быть замещен металлами.

— Б. С. Якоби (Россия) изобрел гальванопластику.

1840 г. — Х. Шёнбейн (Германия) открыл озон.

— Г. И. Гесс (Россия) сформулировал основные законы термохимии — закон постоянства сумм тепла и закон термонеutrальности.

1841 г. — К. Фрезениус (Германия) разработал четкую схему анализа катионов и разделил металлы на 6 аналитических групп по отношению к сероводороду.

1842 г. — Н. Н. Зинин (Россия) разработал способ восстановления ароматических нитросоединений в амины, который лег в основу производства анилиновых красителей.

1843—1844 гг. — Ш. Жерар (Франция) ввел представление о гомологических рядах органических соединений, обосновал понятие гомологии и определил «гомологическую разницу» — CH_2 .

1844 г. — К. К. Клаус (Россия) открыл рутилы (единственный из элементов, обнаруженных в природе отечественными учеными).

1845 г. — Ф. Вёлер получил металлический алюминий в виде слитка.

1848 г. — Ш. Жерар изложил основы «унитарной системы» химии; четко разграничил понятия «атом», «молекула», «эквивалент».

— Л. Пастер (Франция) открыл (на примере виноградной кислоты) явление молекулярной и кристаллической диссимметрии и ввел названия «l-формы» и «d-формы».

1849 г. — Э. Франкленд (Англия) впервые получил металлоорганические соединения диметил- и диэтилцинк.

1850 г. — Л. Вильгельми (Германия) дал аналитическое выражение зависимости скорости химической реакции от количества реагентов и их природы.

— А. Штреккер (Германия) осуществил первый синтез аминокислоты — аланина.

1851 г. — М. Бертло (Франция) разложением кислородсодержащих органических веществ при нагревании получил бензол, фенол и нафталин.

1852 г. — Э. Франкленд (Англия) заложил основы будущих представлений о валентности, а также ввел понятие «металлорганические соединения».

1853 г. — М. Бертло синтезировал аналоги некоторых природных жиров.

— Г. Гельмгольц (Германия) ввел понятие «двойной электрический слой» для границы раздела двух различных металлов в растворе.

1855 г. — Ш. Вюрц (Франция) разработал универсальный метод получения насыщенных углеводородов действием металлического натрия на алкилгалогениды.

1857 г. — А. Кекуле (Германия) сформулировал фундаментальные представления об «основности» («атомности») химических элементов, подразделив их на одно-, двух- и трехосновные и предположив четырехосновность углерода.

— А. Сент-Клер Девиль (Франция) открыл явление термической диссоциации.

— Р. Бунзен (Германия) изобрел газовую горелку.

1858 г. — С. Канниццаро (Италия) на основе закона Авогадро дал разграничение понятий «атом», «молекула», «эквивалент» и предложил употреблять шкалу атомных весов, в которой атомный вес $\text{H} = 1$.

— А. Кекуле обосновал представление о четырехвалентности (четыреатомности) углерода и дал общую формулу для гомологического ряда насыщенных углеводородов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

— Г. Кирхгоф (Германия) вывел уравнение, связывающее теплоту растворения газа и твердого вещества в жидкости с упругостью пара раствора и растворителя.

1859—1860 гг. — Р. Бунзен и Г. Кирхгоф разработали метод оптического спектрального анализа.

1860 г. — Ж. Стас (Бельгия) предложил в качестве единицы расчета атомных весов $1/16$ атомного веса кислорода и опубликовал результаты определения атомных весов многих элементов, отличавшиеся высокой точностью.

— Д. И. Менделеев (Россия) открыл существование «температуры абсолютного кипения» (критической температуры).

— Состоялся первый Международный конгресс химиков в немецком городе Карлсруэ, обсудивший фундаментальные проблемы атомно-молекулярного учения.

1861 г. — А. М. Бутлеров (Россия) сформулировал основные положения теории строения органических соединений.

— Р. Бунзен и Г. Кирхгоф открыли новые элементы — цезий и рубидий спектроскопическим методом.

— Т. Грэм заложил основы коллоидной химии, ввел представления о «коллоидах» и «кристаллоидах» и назвал диализом метод их разделения.

— Э. Сольве (Бельгия) разработал аммиачный способ производства соды.

1862 г. — Р. Бунзен и Г. Роско сформулировали закон фотохимии, устанавливающий связь между поглощенной энергией светового излучения и выходом фотохимической реакции.

1863 г. — Ш. Фридель и Дж. Крафтс (Франция) получили кремнийорганические соединения.

1864 г. — Т. Грэм ввел понятия «золь» и «гель».

1864—1867 гг. — К. Гульдберг и П. Вааге (Норвегия) сформулировали закон действующих масс, дали его математическое выражение и исследовали условия равновесия химических реакций.

1865 г. — А. Ньюлендс (Англия) сформулировал «закон октав», впервые подметив явление периодического изменения свойств элементов, расположенных по увеличению атомных весов.

— А. Кекуле предложил циклическую структурную формулу бензола.

1866 г. — А. М. Бутлеров получил изобутан — первый насыщенный углеводород с разветвленной цепью.

— М. Бертло осуществил синтез бензола полимеризацией ацетилена.

— А. Вернон-Гаркур и У. Эссон (Франция) установили, что скорость химического превращения прямо пропорциональна количеству превращающегося вещества.

1867 г. — Г. Дикон (Англия) разработал способ непрерывного получения хлора окислением хлороводорода кислородом воздуха (в присутствии медного катализатора).

1868 г. — Г. Вихельгауз (Германия) ввел термин «валентность».

— А. И. Базаров (Россия) предложил метод синтеза мочевины нагреванием смеси углекислого газа с аммиаком под давлением.

1869 г. — Д. И. Менделеев 1 марта закончил составление таблицы «Опыт системы элементов, основанной на их атомном весе и химическом сходстве» (этот день считается датой открытия периодического закона). В первой половине марта закончил статью «Соотношение свойств с атомным весом элементов», где развил идеи о периодичности свойств элементов.

1869—1871 гг. — Д. И. Менделеев разработал основные положения учения о периодичности, дал каноническую формулировку периодического закона и разработал естественную (периодическую) систему химических элементов.

1869 г. — В. В. Марковников (Россия) развил представления о взаимном влиянии атомов в соединениях и сформулировал правила о направлении реакций замещения.

— Ф. Мишер (Швейцария) выделил органическое вещество, названное им нуклеином, позднее (1872) выделил и изучил нуклеиновую кислоту.

1873 г. — Й. Ван-дер-Ваальс (Голландия) вывел уравнение состояния для реальных газов.

1874 г. — Я. Вант-Гофф (Голландия) и одновременно А. Ле Бель (Франция) развили представление о направленности единиц сродства атома углерода по углам тетраэдра и заложили основы стереохимии.

1875 г. — П. Лекок де Буабодран (Франция) открыл галлий — первый из предсказанных Д. И. Менделеевым элементов.

1875—1878 гг. — Дж. Гиббс (США) разработал основные понятия химической термодинамики.

динамики; изобразил диаграммы состояния двойных и тройных систем; рассмотрел условия равновесия гетерогенных систем; сформулировал (1876) правило фаз.

1877 г. — Г. Г. Густавсон (Россия) установил каталитическое действие галогенидов алюминия.

— Ш. Фридель и Дж. Крафтс разработали метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений в присутствии хлорида алюминия.

1878 г. — Ф. Рауль (Франция) установил зависимость между давлением пара водных растворов, температурами их замерзания и молекулярными весами растворенных веществ.

1879 г. — М. Бертло ввел понятия «экзотермическая» и «эндотермическая» реакции.

1881 г. — М. Бертло сконструировал «калометрическую бомбу», что оказало существенное влияние на развитие термохимических исследований.

— М.Г. Кучеров (Россия) открыл реакцию каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов с образованием карбонилсодержащих соединений.

1881—1884 гг. — Д.П. Коновалов (Россия) установил законы зависимости относительного состава компонентов в газовой и жидкой фазах растворов от давления паров и температур кипения двойных жидких систем; обнаружил (1881) существование азеотропных смесей.

1882 г. — Ф. Рауль сформулировал закон зависимости давления насыщенного пара растворителя над раствором от давления пара чистого растворителя и концентрации растворенного вещества.

1883 г. — Ф. Кларк (США) опубликовал фундаментальную сводку атомных весов всех известных в то время элементов после пересчета и отбора наиболее оптимальных значений (в шкалах $H = 1$ и $O = 16$).

1884 г. — Я. Вант-Гофф сформулировал основные постулаты химической динамики (химической кинетики); предложил оценивать реакционную способность с помощью константы скорости реакции; подразделил химические реакции на моно-, би-, три- и многомолекулярные.

— М. Патиссон-Мюир (США) ввел понятие «химическая кинетика» и дал его определение.

— А. Ле Шателье (Франция) дал об-

щую формулировку закона смещения химического равновесия.

1885 г. — Ф. Кольрауш (Германия) установил зависимость электропроводности растворов сильных электролитов от их концентрации.

1886 г. — А. Муассан (Франция) получил фтор в свободном виде.

— Я. Вант-Гофф заложил основы осмотической теории разбавленных растворов.

— Ч. Холл (США) разработал промышленный способ получения алюминия электролизом расплавленного криолита.

1887 г. — С. Аррениус (Швеция) сформулировал основные положения теории электролитической диссоциации.

— Д.И. Менделеев разработал гидратную теорию растворов.

— Я. Вант-Гофф установил аналогию физических свойств растворов и газов, проведя аналогию между давлением газов и осмотическим давлением.

1888—1889 гг. — Э. Бекман (Германия) предложил криоскопический и эбулиоскопический методы определения молекулярных весов растворенных веществ.

1889 г. — Л. Монд и У. Ленджер (Англия) получили первое карбонильное производное — карбонил никеля.

— С. Аррениус ввел понятие энергии активации и предложил уравнение зависимости константы скорости реакции от энергии активации и температуры.

1890 г. — С. Аррениус создал теорию гидролиза солей.

— Я. Вант-Гофф сформулировал понятие о твердых растворах и разработал основы их теории.

— Э. Фишер (Германия) предложил рациональные формулы углеводов, дал их классификацию и синтезировал маннозу, глюкозу и фруктозу.

— Е. С. Федоров (Россия) вывел 230 пространственных групп симметрии кристаллов.

1891 г. — Г. Стони (Ирландия) предложил термин «электрон».

1892 г. — А. Муассан сконструировал высокотемпературную электрическую печь, что существенно расширило возможности неорганической химии.

— А. Муассан получил карбид кальция из угля и извести в пламени вольтовой дуги.

— На Международном конгрессе химиков в Женеве принята рациональная но-

менклатура органических соединений.

1893 г. — А. Вернер (Швейцария) изложил основные положения координационной теории — теории строения комплексных соединений.

— Э. Фишер разработал общий способ получения глюкозидов.

1894 г. — У. Рамзай и Дж. Рэлей (Англия) одновременно и независимо открыли аргон.

— А. Ле Шателье вывел уравнение зависимости между растворимостью, температурой растворения и теплотой плавления вещества.

— Э. Бивен, Ч. Кросс и К. Бидл (США) разработали промышленный метод получения вискозы и вискозного волокна.

1895 г. — У. Рамзай открыл земной гелий (в минерале клевеите).

— Г. Цвардемакер (Германия) предложил одну из первых теорий запаха: запах соединений обусловлен существованием в молекулах определенных групп атомов — «одориофоров».

— В. Рентген (Германия) открыл Х-лучи (рентгеновы лучи).

1896 г. — А. Беккерель (Франция) открыл явление испускания солями урана лучей с сильной проникающей способностью (открытие явления радиоактивности).

— П. Вийяр (Франция) приготовил молекулярное соединение («клатрат») аргона с водой.

1897 г. — Дж. Томсон (Англия) и независимо Э. Вихерт (Германия) открыли электрон.

— А. Н. Бах (Россия) показал, что в процессе фотосинтеза переносчиками молекулярного кислорода являются пероксидные соединения.

1898 г. — У. Рамзай и М. Траверс открыли криптон, неон и ксенон.

— П. и М. Кюри (Франция) открыли полоний и радий и ввели термин «радиоактивность».

— Дж. Дьюар (Англия) получил жидкий водород.

1899 г. — Р. Абегг и Г. Бодлендер (Германия) сформулировали представление об электросродстве, что легло в основу первых электронных теорий валентности.

1900 г. — М. Планк (Германия) заложил основы квантовой теории.

— М. Гомберг (Германия) получил первый свободный органический радикал трифенилметил.

— В. Траубе (Германия) разработал методы полного синтеза некоторых алкалоидов (гуанина, теобромина, теофиллина, кофеина).

1901 г. — В. Гриньяр (Франция) положил начало универсальным методам магнийорганического синтеза — новому этапу в развитии синтетической органической химии.

— П. Сабатье (Франция) предложил теорию гидрогенизационного катализа.

— Э. Фишер разработал метод разделения и анализа аминокислот.

1901—1905 гг. — В.Н. Ипатьев (Россия) осуществил цикл исследований в области гетерогенного органического катализа с применением высоких температур и давлений.

1902 г. — П. и М. Кюри выделили 0,1 мг хлорида радия.

— Э. Фишер синтезировал первый чистый дипептид.

1903 г. — М.С. Цвет (Россия) разработал основы метода адсорбционного хроматографического анализа.

— Э. Фишер разработал общий метод синтеза полипептидов.

1904 г. — Р. Абегг сформулировал электронные представления о валентности, ввел понятия нормальной валентности и контрвалентности.

1905 г. — Н.А. Шилов (Россия) разработал теорию сопряженных реакций.

— А.Е. Арбузов (Россия) установил строение фосфористой кислоты и предложил общий метод синтеза фосфорорганических соединений.

1907—1909 гг. — В. Нернст и Ф. Габер (Германия) разработали физико-химические основы промышленного синтеза аммиака.

1908 г. — Л. Бакеланд (США) получил бакелит — продукт поликонденсации фенола с формальдегидом.

1909 г. — С. Сёренсен (Дания) ввел водородный показатель рН и разработал точный колориметрический метод для определения рН в интервале 1 — 10.

1910 г. — М. Кюри и А. Дебьерн получили металлический радий.

— Н.Д. Зелинский (Россия) открыл явление дегидрогенизационного катализа.

1911 г. — Э. Резерфорд (Англия) предложил ядерно-планетарную модель атома.

— Ф. Прегль (Австрия) разработал методы микроанализа органических веществ.

1912 г. — У.Г. Брэгг и У.Л. Брэгг (Англия)

заложили основы рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа.

— К. Функ ввел термин «витамины» и описал витамин А, растворимый в воде, и витамин В, растворимый в масле.

1912—1914 гг. — Н.С. Курнаков (Россия) разработал основы учения о физико-химическом анализе.

1913 г. — Н. Бор (Дания) сформулировал основные постулаты квантовой теории атома.

— К. Фаянс и Ф. Содди (Англия) сформулировали законы радиоактивных сдвигов, связав структуру радиоактивных семейств со структурой периодической системы.

— А. Ван ден Брук (Голландия) предположил, что порядковый номер элемента в периодической системе численно равен заряду ядра его атома.

— Г. Мозли (Англия) экспериментально подтвердил предположение А. Ван ден Брука и дал физическое обоснование периодического закона.

— Ф. Содди открыл явление изотопии у радиоактивных элементов.

— Ф. Бергиус (Германия) разработал способ получения жидких моторных топлив каталитическим гидрированием угля.

— К. Бош (Германия) организовал промышленное производство мочевины из оксида углерода (IV) и аммиака.

— В.Н. Ипатьев осуществил полимеризацию этилена под высоким давлением.

1915 г. — Дж. Макленнан и Дж. Гендерсон (Англия) ввели понятие «ионизационный потенциал».

1916 г. — В. Коссель (Германия) разработал теорию ионной химической связи.

— Г. Льюис (США) разработал теорию ковалентной химической связи.

1918 г. — В. Мак Льюис (Англия) разработал основы теории соударений — первой теории элементарных актов химических процессов.

1919 г. — Ф. Астон (Англия) доказал существование двух изотопов неона с массовыми числами 20 и 22 и начал систематическое изучение изотопии стабильных элементов.

— А.Н. Фрумкин (Россия) разработал методы исследования двойного электрического слоя.

1920 г. — Г. Штаудингер (Германия) доказал цепной характер процесса образования полимеров.

1921 г. — Н. Бор разработал основные по-

ложения теории периодической системы элементов.

1922 г. — Г. Штаудингер разработал представления о природе полимеров и разработал теорию цепного строения макромолекул.

— Я. Гейровский (Чехословакия) разработал основные принципы метода полярографии.

— Ф. Фишер и Г. Тропш (Германия) разработали каталитический процесс синтеза соединений на основе оксида углерода (IV) и водорода.

1923 г. — К. Фаянс (Германия) разработал теорию взаимной поляризации ионов.

— Г. Льюис разработал теорию кислот и оснований, рассматривая их, соответственно, как акцепторы и доноры электронной пары.

1923—1925 гг. — П. Дебай и Э. Хюккель (Германия) разработали электростатическую теорию сильных электролитов.

1925 г. — В. Гольдшмидт (Норвегия) рассчитал величины ионных радиусов элементов, ввел термины «лантаниды» и «лантанидное сжатие».

1925 г. — Т. Сведберг (Швеция) с помощью ультрацентрифуги определил молекулярные массы различных белков.

1926 г. — Э. Шрёдингер (Австрия) ввел основное уравнение квантовой механики.

1926—1928 гг. — Н.Н. Семенов (СССР) доказал существование разветвленных цепных реакций и разработал основы их теории.

— С.В. Лебедев (СССР) разработал промышленный способ получения синтетического каучука (полимеризация бутадиена под действием натрия).

1926 г. — Ф. Фишер и Г. Тропш (Германия) разработали каталитический метод синтеза высших предельных углеводородов.

1927 г. — В. Гайтлер и Ф. Лондон (Германия) произвели квантовомеханический расчет молекулы водорода, что положило начало квантовой химии.

— А.А. Байков (СССР) разработал теорию твердения цемента.

1927—1929 гг. — Н.Н. Семенов разработал представления об энергетическом разветвлении в цепных реакциях.

1928 г. — П.А. Ребиндер (СССР) открыл эффект понижения прочности твердых тел в результате физико-химического воздействия определенных сред.

— О. Дильс и К. Адлер (Германия) разработали метод диенового синтеза насыщенных

ных углеводов с шестичленным циклом.

— А. Флеминг (Англия) выделил из плесени особого рода вещество, получившее название «пенициллин».

1929 г. — А.А. Баландин (СССР) разработал мультиплетную теорию катализа.

— А.Н. Несмеянов (СССР) предложил универсальный метод синтеза металлоорганических соединений — диазометод.

1930 г. — О. Хассель (Германия) заложил основы конформационного анализа.

1932 г. — Г. Юри, Ф. Брикведде и Г. Мэрфи (США) открыли тяжелый изотоп водорода — дейтерий.

— Л. Полинг (США) ввел понятие «электроотрицательность» (ЭО), предложил шкалу ЭО и определил зависимость между ЭО и энергией связи атомов.

— А. Н. Фрумкин (СССР) развил электрохимическую теорию коррозии.

1933 г. — Г. Льюис и Р. Макдональд (США) получили тяжелую воду.

— Дж. Бернал и Р. Фаулер (Англия) разработали классическую модель структуры воды.

1933 г. — А.Н. Фрумкин установил связь кинетики электродных процессов со строением двойного электрического слоя.

— У. Хеуорс, Э. Хест и Р. Рейхенштейн (Англия) синтезировали витамин С.

1934—1935 гг. — Л. Ружичка и А. Бутенандт (Швейцария) синтезировали мужские половые гормоны — андростерон и тестостерон.

1935 г. — Г. Эйринг, М. Поляни и М. Эванс (США) ввели понятие «активированный комплекс» и сформулировали основы теории элементарного акта химической реакции — теории абсолютных скоростей реакций.

1936 г. — У. Карозерс (США) разработал метод синтеза первого полиамида — полигексаметиленадипинамида — и на его основе осуществил (1939) промышленное производство нейлона.

1937 г. — Г. Шваб (Германия) разработал теоретические основы метода ионообменной хроматографии.

— Дж. Самнер и Дж. Нортроп (США)

установили белковую природу ферментов.

— К. А. Андрианов (СССР) получил кремнийорганические полимеры из алкил- и арилалкосиланов — полиорганосилоксаны с цепью $—Si—O—Si—$.

1938 г. — П. Кастан (США) приготовил эпоксидные смолы.

— О. Ган и Ф. Штрассманн (Германия) открыли деление урана.

1939 г. — Н.И. Кобозев (СССР) выдвинул новую теорию катализа — теорию активных ансамблей.

1941 г. — В. Прелог и Р. Зейворт (Швейцария) синтезировали адамантан.

1944 г. — Г. Сиборг (США) выдвинул актиноидную концепцию размещения трансактиниевых элементов в периодической системе.

— Е.К. Завойский (СССР) открыл явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

— Р. Синг и А. Мартин (Англия) разработали метод бумажной хроматографии.

— Р. Вудворд и У. Дёринг (США) синтезировали хинин.

1945 г. — Р. Вудворд и Р. Робинсон расшифровали структуру пенициллина.

1947 г. — Н.В. Белов (СССР) разработал теорию симметрии всех возможных видов плотнейших упаковок в кристаллах.

— Э. Чаргафф (США) получил чистые препараты ДНК.

1947 г. — А. Е. Арбузов разработал универсальный метод синтеза фосфорорганических соединений.

— У. Либби (США) разработал радиоуглеродный метод датировки.

1948 г. — В. Реппе (Германия) разработал каталитический метод превращения ацетилена и его производных в арены и циклоолефины.

1949 г. — Р. Ю. Удрис, Б. Д. Кружалов, М. С. Немцов и П. Г. Сергеев (СССР) разработали промышленный способ получения ацетона и фенола из бензола и пропилена через кумол.

1950 г. — Д. Бартон (Англия) развил основные положения конформационного анализа.

ЧТО ЧИТАТЬ

«Химия и жизнь» (издается с 1965 г.; с 1996 г. — «Химия и жизнь — XXI век»). Ежемесячный журнал. Публикует популярные статьи по различным проблемам химии и других естественных наук; очерки о веществах и вещах, используемых в повседневной жизни, полезные советы, научную фантастику.

«Химия» (еженедельное приложение к газете «Первое сентября»; выходит с 1993 г.) Публикует статьи по различным вопросам химии и ее истории; тексты учебников и учебных пособий; материалы, посвященные методологии преподавания химии.

«Химия в школе» (ежемесячный журнал; издается с 1936 г.).

Охлобыстин О. Ю. Жизнь и смерть химических идей. М.: Наука, 1989.

Бусев А. И., Ефимов И. П. Определения, понятия, термины в химии: Пособие для учащихся. М.: Просвещение, 1981.

ИСТОРИЯ ХИМИИ

Азимов А. Краткая история химии: Развитие идей и представлений в химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1983.

Быков Г. В. История органической химии: Открытие важнейших органических соединений. М.: Наука, 1978.

Всеобщая история химии: История учения о химическом процессе. М.: Наука, 1981.

Джуа М. История химии: Пер. с итал. М.: Мир, 1975.

Рабинович В. Л. Образ мира в зеркале алхимии: От стихий и атомов древних до элементов Бойля М.: Энергоиздат, 1981.

Соловьев Ю. И. История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. М.: Просвещение, 1983.

Соловьев Ю. И., Трифонов Д. Н., Шамин А. Н. История химии: Развитие основных направлений современной химии. М.: Просвещение, 1984.

Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии: От древнейших времен до начала XIX в. М.: Наука, 1969.

Фигуровский Н. А. Очерк общей истории химии: Развитие классической химии в XIX столетии. М.: Наука, 1979.

Штрубе В. Пути развития химии. В 2 т. М.: Мир, 1984. Т. 1. От первобытных времен до промышленной революции XVII в. Т. 2. От начала промышленной революции до первой четверти XX в.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Трифонов Д. Н. Структура и границы периодической системы. М.: Атомиздат, 1969.

Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности. Комментированная хронология важнейших событий. М.: Атомиздат, 1974.

Учение о периодичности: История и современность/ Под ред. Б. М. Кедрова, Д. Н. Трифонова. М.: Наука, 1981.

Петрянов И. В., Трифонов Д. Н. Великий закон. М.: Педагогика, 1984.

Трифонов Д. Н. Периодическая система элементов: История в таблицах. М.: Изд. МП ВХО им. Д. И. Менделеева, 1992.

Воронцова Е. Р. Атомный вес: История разработки экспериментальных методов. М.: Наука, 1984.

Мельников В. П., Дмитриев И. С. Дополнительные виды периодичности в периодической системе Д. И. Менделеева. М.: Наука, 1988.

ОТДЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Алтышулер С. В., Кривомазов А. Н., Мельников В. П., Петров Л. П., Трифонов Д. Н. Открытие химических элементов: Специфика и методы открытия. М.: Просвещение, 1980.

Трифонов Д. Н., Кривомазов А. Н., Лисневский Ю. И. Химические элементы и нуклиды: Специфика открытия. М.: Атомиздат, 1980.

Трифонов Д. Н., Трифонов В. Д. Как были открыты химические элементы. М.: Просвещение, 1980.

Трифонов Д. Н. Цена истины: Рассказ о редкоземельных элементах. М.: Педагогика, 1977.

Флеров Г. Н., Ильинов А. С. На пути к сверхэлементам. М.: Педагогика, 1982.

Книга для чтения по неорганической химии. Часть I (составитель В. А. Крицман). М.: Просвещение, 1983.

Книга для чтения по неорганической химии. Часть II (составитель В. А. Крицман). М.: Просвещение, 1984.

Популярная библиотека химических элементов: В 2 т. (составители В. В. Станцо, М. Б. Черненко). М.: Наука, 1983.

Финкельштейн Д. Н. Инертные газы. М.: Наука, 1979.

Капустинская К. А., Макареня А. А. Металл из «каменной надежды» (о бериллии). М.: Атомиздат, 1975.

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978.

Дмитриев И. С., Семенов С. Г. Квантовая химия — ее прошлое и настоящее: Развитие электронных представлений о природе химических связей. М.: Атомиздат, 1980.

Дмитриев И. С. Молекула без химических связей: Очерки о химической топологии. Л.: Химия, 1980.

Пурмалъ А. П., Слободецкая Е. М., Травин С. О. Как превращаются вещества. М.: Наука, 1984.

Дмитриев И. С. Электрон глазами химика: Очерки о современной квантовой химии. Л.: Химия, 1986.

Кузнецов М. А., Мильман Б. Л., Шевченко С. М. Облик молекулы. Очерки современной стереохимии. Л.: Химия, 1989.

ОТДЕЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

- Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М. Наука, 1977.
- Савадбари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. Пер с англ. М. Мир, 1984.
- Шамин А.Н., Джебраилова Н.А. Развитие химии аминокислот. М. Наука, 1974.
- Шамин А.Н. История химии белка. М. Наука, 1977.
- Перельман А.И. Геохимия. М. Наука, 1979.
- Добровольский В.В. Химия Земли. М. Просвещение, 1980.
- Кузнецов В.И. Эволюция представлений об основных законах химии. М. Наука, 1967.
- Кузнецов В.И. История учения о катализе. М. Наука, 1967.
- Крицман В.А. Развитие кинетики органических реакций. М. Наука, 1971.
- Заиков Г.Е., Крицман В.А. Химическая кинетика (Становление и развитие). М. Наука, 1980.
- Зимон А.Д. Мир частиц. Коллоидная химия для всех. М. Наука, 1988.
- Петрянов-Соколов И.В. Коллоидная химия и научно-технический прогресс. М. Химия, 1988.
- Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л. Химия, 1971.
- Макашев Ю.А., Замяткина В.М. Соединения в квадратных скобках. Л.: Химия, 1976.
- Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М. Химия, 1985.
- Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур. М. Изд-во МГУ, 1986.
- Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М. Химия, 1987.
- Смолеговский А.М. Развитие представлений о структуре силикатов. М. Наука, 1979.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. М. Медицина, 1985.
- Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М. Химия, 1981.
- Кан Р., Дермер О. Введение в химическую номенклатуру. Пер с англ. М. Мир, 1980.
- Бочков А.Ф., Смит В.А. Органический синтез. Цели, методы, тактика, стратегия. М. Наука, 1987.
- Несмеянов А.Н. Прошлое и настоящее радиохимии. Л. Химия, 1985.
- Соловьев Ю.И. История учения о растворах. М. Изд-во АН СССР, 1959.
- Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных растворов электролитов. Историко-химический анализ. М. Наука, 1976.
- Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М. Высшая школа, 1976.
- Синюков В.В. Вода известная и неизвестная. М. Знание, 1987.
- Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М. Химия, 1965.
- Мельников В.П. История открытия химических элементов методами спектрального анализа. М. Наука, 1995.

- Потапов В.М. Стереохимия. М. Химия, 1976.
- Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. М. Изд-во МГУ, 1996.
- Киреев В.А. Курс физической химии. М. Химия, 1975.
- Всеобщая история химии. История учения о химическом процессе. Под ред. Ю.И. Соловьева. М. Наука, 1981.
- Ягодин Г.А., Раков Э.Г., Третьяков Л.Г. Химия и химическая технология в решении глобальных проблем. М. Химия, 1982.
- Кузнецов В.И., Зайцева З.А. Химия и химическая технология. Эволюция взаимосвязей. М. Наука, 1984.
- Табер А.М. Нефть — прошлое, настоящее, будущее. М. Просвещение, 1987.
- Электрохимия. Прошедшие 30 лет и будущие 30 лет. Пер с англ. М. Мир, 1982.

ТВОРЦЫ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ

- Быков Г.В. Амедео Авогадро. Очерк жизни и деятельности. М. Наука, 1970.
- Гречин Н.П., Кузнецов В.И. Александр Ерминингельдович Арбузов. М. Наука, 1977.
- Соловьев Ю.И. Сванте Аррениус 1859—1927. М. Наука, 1990.
- Мусабеков Ю.С. Марселен Бертло. М. Наука, 1965.
- Бах Л.А., Опарин А.И. Алексей Николаевич Бах. Биографический очерк. М. Изд-во АН СССР, 1957.
- Турченко Я.И. Николай Николаевич Бекетов. М. Изд-во АН СССР, 1954.
- Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. (О К. Бертолле см. с. 388—392, о Р. Бойле см. с. 204—215.)
- Соловьев Ю. И., Куринной В. И. Якоб Берцелиус. Жизнь и деятельность. М. Наука, 1980.
- Фигуровский Н.А., Соловьев Ю.И. Александр Порфирьевич Бородин. М. Изд-во АН СССР, 1950.
- Быков Г.В. Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности. М. Изд-во АН СССР, 1961.
- Добротин Р.Б., Соловьев Ю.И. Вант-Гофф. 1852—1911. М. Наука, 1977.
- Старосельский П.И., Соловьев Ю.И. Альфред Вернер и развитие координационной химии. М. Наука, 1974.
- Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии: Развитие классической химии в XIX столетии. (О Ф. Велере см. с. 179—186.)
- Фигуровский Н.А., Елагина К.Ц. Александр Абрамович Воскресенский // Труды Института истории естествознания и техники. 1958. Т. 18.
- Соловьев Ю.И. Герман Иванович Гесс. М. Изд-во АН СССР, 1962.
- Федоров С.Ф. Иван Михайлович Губкин (1871—1939) // Люди русской науки. Очерки о выдающихся деятелях естествознания и техники. В 2 т. М., Л. ГИТТЛ, 1948.
- Крицман В. А. Роберт Бойль, Джон Дальтон, Амедео Авогадро. Создатели атомно-молекулярного учения в химии. М. Просвещение, 1976.
- Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. Раз-

ЧТО ЧИТАТЬ

витие классической химии в XIX столетии (О Г Дэви см с 75—86)

Фигуровский Н.А., Соловьев Ю.И. Николай Николаевич Зинин. Биографический очерк. М.: Изд-во АН СССР, 1957

Нилов Е. Зелинский М. Молодая гвардия, 1964

Кузнецов В.И., Максименко А.М. Владимир Николаевич Ипатьев. М.: Наука, 1992

Соловьев Ю.И., Каблукова М.И., Колесников Е.В. Иван Алексеевич Каблуков. М.: Изд-во АН СССР, 1957

Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. (О Г Кавендише см с 296—304.)

Есафов В.И. Михаил Григорьевич Кучеров. М.: Наука, 1972

Быков Г.В., Крицман В.А. Станислао Канниццаро. Очерк жизни и деятельности. М.: Наука, 1972

Быков Г.В. Август Кекуле. Очерк жизни и деятельности. М.: Наука, 1964

Ушакова Н.Н. Карл Карлович Клаус. М.: Наука, 1972.

Соловьев Ю.И., Кипнис А.Я. Дмитрий Петрович Коналов. 1856—1929. М.: Наука, 1964

Соловьев Ю.И. Николай Семенович Курнаков. М.: Наука, 1986

Дорфман Я.Г. Лавуазье М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Сергиенко С.Р. Академик Сергей Васильевич Лебедев. Жизнь и научная деятельность. М.: Изд-во АН СССР, 1959

Мусабеков Ю.С. Юстус Либих. М.: Изд-во АН СССР, 1962

Фигуровский Н.А., Ушакова Н.Н. Товий Егорович Ловиц. 1757—1804. М.: Наука, 1988.

Павлова Г.Е., Федоров А.С. Михаил Васильевич Ломоносов. М.: Наука, 1986.

Платэ А.Ф., Быков Г.В., Эвентова М.С. Владимир Васильевич Марковников. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Фигуровский Н.А. Дмитрий Иванович Менделеев. М.: Наука, 1983

Добротин Р.Б., Карпило Н.Г., Керова Л.С., Трифонов Д.Н. Летопись жизни и деятельности Д.И. Менделеева. Л.: Наука, 1984.

Старосельский П.И., Соловьев Ю.И. Николай Александрович Меншуткин. М.: Наука, 1969

А.Н. Несмеянов. Ученый и человек. Сб. М.: Наука, 1988

Родный Н.И., Соловьев Ю.И. Вильгельм Оствальд. М.: Наука, 1969.

Фигуровский Н.А. Очерк общей химии истории. От

древнейших времен до начала XIX в. (О Парацельсе см. с 141—147. О Дж. Пристли см. с 304—310.)

Писаржевский О.Н. Пряхиники. М.: Молодая гвардия, 1963

Таубман А.Б. Петр Александрович Ребиндер (к 70-летию со дня рождения)//Журнал физической химии. 1968 Т. 42. Вып. II.

Воспоминания об академике Николае Николаевиче Семенове. Очерки, воспоминания, материалы. М.: Наука, 1993.

Кюри Е. Мария Кюри (Склодовская). М.: Атомиздат, 1976

Соловьев Ю.И., Петров Л.П. Вильям Рамзай. 1852—1916. М.: Наука, 1971.

Данин Д. Резерфорд. М.: Молодая гвардия, 1966.

Фаворская Т.А. Алексей Евграфович Фаворский. Л.: Наука, 1980.

Кудрявцев П.С. Фарадей. М.: 1969.

Шафрановский И.И. Евграф Степанович Федоров. М.: Наука, 1963

Перельман А.И. Александр Евгеньевич Ферсман. М.: Наука, 1968.

Георгий Николаевич Флеров: К шестидесятилетию со дня рождения. Дубна. Объединенный институт ядерных исследований, 1973.

Фишер Э. Из моей жизни: Автобиография: Пер. с нем. М.: Наука, 1988.

Ушакова Н.Н. Виталий Григорьевич Хлопин. М.: Наука, 1990

Сенченкова Е.М. Михаил Семенович Цвет. М.: Наука, 1973.

Звягинцев О.Е., Соловьев Ю.И., Старосельский П.И. Лев Александрович Чугаев. М.: Наука, 1965.

Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии: От древнейших времен до начала XIX в. (О К. Шееле см. с 310—318.)

Михаил Михайлович Шемякин (1908—1970): Материалы к библиографии ученых СССР. Серия хим. М.: Наука, 1978.

Николай Маркович Эмануэль (1915—1984): Материалы к библиографии ученых СССР. Серия хим. М.: Наука, 1986.

Яроцкий А.В. Борис Семенович Якоби. 1801—1874. М.: Наука, 1988.

Волков В.А., Вонский Е.В., Кузнецов Г.И. Выдающиеся химики мира: Биографический справочник. М.: Высшая школа, 1991

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

В алфавитный указатель включены названия всех статей словаря, выделенные жирным шрифтом, а также основные понятия и имена, встречающиеся в тексте. Они сопровождаются ссылками на соответствующие страницы книги.

А

Абсорбция, абсорбер, абсорбент 249, 250
Авогадро Амедео 36, 261
Агрегатные состояния вещества 73, 285
Агрохимия 7—8
Адсорбция, адсорбер, адсорбент 249, 250
Азот 8—11
Азотная кислота 11, 303
Аккумуляторы 106, 107
Актиний 11, 226, 227, 228
Актиноиды 11—12
Алифатические соединения 12—13
Алициклические соединения 13—14
Алкадиены 167, 168, 277
Алкалоиды 14—15
Алканы 165
Алкены 167, 168, 277
Алкины 167, 277
Аллотропия 16, 217, 240, 262, 280, 281, 282, 283, 290, 338, 344
Алмаз 16, 281, 282-283
Алхимия 16, 18—19, 164, 309, 344
Альдегиды 19, 113, 296
Алюминий 20—22, 154, 156, 246, 254, 255, 297
Алюмосиликаты 243
Амальгамы 151, 237
Америций 12, 275
Аминокислоты 22
Амины 22
Аммиак 10, 114, 160, 339
Аммоний 40, 248
Амфотерность 22, 24, 40, 80, 157
Аналитическая химия 24—25, 37, 134, 158, 196, 232, 247, 310, 311, 312, 333
Ангидриды 25
Анилин 28, 138
Аниониты 105
Анионы 105, 180, 248, 249, 255, 329, 330
Антибиотики 25—27, 49
Арбузов Александр Ерминингельдович 290
Аргон 101, 102

Аристотель 34
Ароматические соединения 27—28
Аррениус Сванте Август 105, 122, 288, 323, 330, 331, 338, 345
Астат 28—29
Атом 29—33, 104, 120, 156, 157, 201-206, 219, 247, 255, 300-302, 313, 334
Атомная масса (Атомный вес) 32, 33—34
Атомно-молекулярное учение 34—39, 192, 311—312, 338
Ацетилен 13, 112, 167, 168, 216, 279
Ацетон 114, 122, 123, 172
Аэрозоли 40, 93

Б

Барий 41, 326
Беккерель Анри 226, 284
Белки 11, 22, 41—44, 47, 48, 67, 90, 113, 165, 198, 199, 214, 260, 279, 286, 315
Бензол 27, 44—45, 226, 277
Бериллий 45—46
Берклий 275
Бертло Пьер Эжен Марселен 279
Бертолетова соль 220
Бертолле Клод Луи 135, 178, 220
Бертоллиды 135
Берцелиус Йенс Якоб 24, 95, 115, 139, 162, 235, 248, 274, 324, 338
Бионеорганическая химия 46
Биоорганическая химия 46—47, 196
Биосинтез 42, 44, 184
Биохимия 47—50, 84
Битумы 69, 176
Благородные газы — см. Инертные газы
Бойль Роберт 34, 35, 310, 311, 342
Бор Нильс 29, 31, 72, 202, 236
Бор 50—51
Бороводороды 51, 80
Бородин Александр Порфирьевич 296
Брожение 113, 279
Бром 51—52, 167
Бронзы 153, 189, 254
Бутлеров Александр Михайлович 13, 95, 192, 306, 307, 312, 332, 340, 342

В

Валентность 52—53, 259, 300—302, 306—309, 312
Ванадий 53
Вант-Гофф Якоб Хендрик 123, 124, 260
Вернадский Владимир Иванович 74

Вернер Альфред 136, 309
Вёлер Фридрих 45, 95, 112, 246, 279
Висмут 54, 215
Витамины 48, 54—56, 278, 287
Вода 24, 48, 56—59, 60, 315, 329-333, 337
Водород 59—62, 80, 277
Водородная связь 62, 183
Водородный показатель 62—63, 100, 219
Возгонка 63—64
Волокна химические 64—65, 67, 95, 113 215, 246
Вольфрам 65—66, 156, 219
Воскресенский Александр Абрамович 192
Вулканизация 115, 214, 242
Выпаривание 66—67
Высокомолекулярные соединения 67, 145, 208, 214
Выщелачивание 154, 155
Вяжущие материалы 67—69, 111

Г

Газ природный 69—70, 272—274
Газовые законы 35, 261
Галилей Галилео 34
Галлий 70—71
Галогены 29, 51, 71, 103, 104, 255, 296, 297, 316, 317
Гальванические элементы 107
Гальванопластика 71, 72
Гальваностегия 71, 72
Гальванотехника 71—72
Гассенди Пьер 34, 310
Гафний 72—73, 186, 324
Гей-Люссак Жозеф Луи 36, 37, 50, 103, 261, 316
Гели 73
Гелий 101, 102, 104, 250
Гемоглобин 73—74, 87—90, 137
Геохимия 74—76, 205
Гербициды 76—77, 207
Германий 77
Гесс Герман Иванович 92, 269, 270, 287
Гетерогенные и гомогенные системы 77—78
Гетероциклические соединения 78—79
Гидратация 167, 216
Гидраты 79—80
Гидриды 80, 157
Гидрирование 90, 122, 167, 273
Гидроксиды 80—81, 166
Гидролиз 42, 81—82, 90, 210, 286, 345

Гидрометаллургия 154

Глицерин 90, 279, 286

Гомология 82, 165

Гомологические ряды 277

Горение 82—83, 125, 186, 224, 310, 311

Гормоны 41, 43, 83—84, 137, 198, 243, 279

Графит 16, 17, 280, 298

Губкин Иван Михайлович 174

Д

Дальтон Джон 29, 35, 135, 311, 342

Дальтонида 135

Дегидрирование 122

Деитерий 59, 99, 228, 349

Деитрон 349

Демокрит 34

Десорбция 250

Диспергирование 40

Дисперсионная среда 73, 93, 133, 134

Дисперсная фаза 73, 93, 133, 134

Дисперсные системы 73, 93, 133, 134

Диспропорционирование 224

Диффузия 85

Душистые вещества 85—86

Дэви Гемфри 24, 41, 108, 149, 166, 261, 316, 337, 338

Ж

Железо 16, 73, 87—90, 156, 176, 254, 325

Жиры 47, 90—91, 113, 286, 237

Жолио-Кюри Ирен и Фредерик 150, 289, 348

З

Закон действия масс 91—92, 221, 330, 333

Закон кратных отношений 261

Закон постоянства состава соединений 220, 261

Закон сохранения массы веществ и энергии 50, 92, 261

Замещение 92—93, 168, 172

Зелинский Николай Дмитриевич 28, 173, 194

Зинин Николай Николаевич 28, 194

Золи 93

Золото 93—94, 208, 238

И

Изобары 97, 98

Изомеризация 95, 290

Изомерия 95—96, 198, 246, 260, 261, 265, 292, 307

Изомеры 95, 136, 191

Изоморфизм 96, 205

Изотопы 51, 59, 96—99, 170, 201, 206, 215, 228,

261, 270, 274, 284, 289, 295, 343

Ингибиторы 99—100, 125, 138

Индий 100

Индикаторы химические 100—101, 166, 232

Инертные газы 32, 39, 101—102, 105, 202, 229, 336

Инсектициды 102—103, 147, 207, 290, 292, 341

Интерметаллические соединения 103, 131, 153, 178

Иод 103—104

Ионизационный потенциал 104—105, 326

Иониты 105

Ионный обмен 105

Ионы 24, 62, 63, 105—106, 122, 135, 156, 157, 186, 196, 223, 238, 248, 275, 326, 329—333

Ипатьев Владимир Николаевич 195

Источники тока химические 106—107, 337, 339

Иридий 208

Иттербий 235

Иттрий 107, 235

К

Каблуков Иван Алексеевич 330, 332, 337

Кавендиш Генри 59, 61, 105

Кадмий 108

Калий 108—109, 156, 326

Калифорний 227, 275

Калориметрия 109—110

Кальций 110—111, 154, 261, 326

Канниццаро Станислао 38

Карбиды 112, 186, 255, 282

Карбин 16, 283

Карбонаты 248, 280

Карбоновые кислоты 13, 19, 25, 90, 112—113, 165, 175, 210, 286, 345

Катализ 113—115, 304, 312, 313

Катализаторы 113—114, 115, 167, 312

Катиониты 105

Катионы 105, 180, 248, 249, 329—331

Каучуки и эластомеры 67, 115—118, 168, 169, 172, 214, 244

Качественный анализ 24, 119—120, 232

Квантовая химия 33, 120, 196, 300, 305

Кекуле Фридрих Август 27, 45, 123

Керамика 120—121, 244

Кетоны 19, 122

Кинетика химическая 122—125, 235, 279, 288, 305, 312

Кислород 20, 125—129, 187, 188, 200, 243, 337

Кислоты 81, 92, 129, 166, 180, 181, 220, 249, 331, 332, 345

Клаус Карл Карлович 208, 307

Клеи 129—130

Коагуляция 134

Кобальт 130—131, 176

Кокс и коксование 28, 131—132

Количественный анализ 24, 132—133, 232

Коллоидная химия 133—134, 212

Колориметрия 134, 249, 252

Конденсация 40

Конформационный анализ 261

Концентрация растворов 230, 231

Координационные соединения 135—137, 69, 209, 260, 309, 312, 314

Коррозия металлов 100, 137—138, 177, 212, 271, 340

Коферменты 287

Красители и краски 138—139, 148, 194

Крахмал 67, 214, 279

Крекинг 165, 176, 274

Кремний 20, 139—141, 243, 255, 341

Криптон 101, 102

Кристаллизация 141—142, 159

Кристаллохимия 142—144

Кристаллы 142—144

Ксенон 101, 102

Курнаков Николай Семенович 135

Курчатовый 276

Кучеров Михаил Георгиевич 19, 216

Кюри Пьер 215, 223, 224, 225, 275

Кюри 276

Л

Лавсан 212

Лавуазье Антуан Лоран 8, 24, 61, 92, 126, 156, 178, 186, 191, 220, 270, 279, 282, 301, 315, 337

Лазерная химия 145

Лаки 145—146

Лантан 146, 235, 236

Лантаноиды 146—147, 203, 216, 235, 236

Латуни 152, 322

Лебедев Сергей Васильевич 118

Лекарственные средства 147—149, 261

Ле Шателье Анри Луи 221

Либих Юстус 7, 51, 95, 246, 283

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Лиганды 149

Литий 149—150, 156, 202, 238, 326

Ловиц Товий Егорович 64

Ломоносов Михаил Васильевич 25, 35,
36, 92, 287, 313

Лоуренсий 275

Люминофоры 323

Лютеций 235, 236

М

Магний 151, 154, 326

Марганец 151—152, 255, 325

Марковников Владимир Васильевич
13, 269, 306, 307, 332

Массовое число 96, 97

Масс-спектрометрия 99

Медь 152—153

Менделеев Дмитрий Иванович 29, 46,
71, 77, 192, 201, 205, 206, 216, 247, 312,
332, 342—343

Менделевий 11, 12, 275

Меншуткин Николай Александрович
124

Металлотермия 154, 155

Металлургия 9, 16, 130, 154—155, 176,
255, 256, 325

Металлы 16, 154, 156—157, 286, 238,
248, 254, 255, 332, 345

Метан 69, 165, 172

Методы исследования в химии 158—
160

Меченые атомы 99, 229

Молекула 32, 34—37, 160—162, 210,
214, 235, 252, 286, 287, 300—302,
304—306, 334

Молибден 162—163, 186

Мономеры 67, 99, 163, 172, 212, 213, 214

Мышьак 163—164

Н

Найлон 64

Насыщенные углеводороды 13, 27, 82,
165, 172, 174, 277

Натрий 166, 326

Нафты 13, 173—175

Нейтрализация 166, 328

Нейтрон 51, 96, 167, 171, 216, 219

Неметаллы 51, 71, 167, 186, 217, 338, 344

Ненасыщенные углеводороды 13, 27,
167—168, 252, 277

Неодим 235

Неон 101—102, 226

Неорганическая химия 52, 169—170,
312

Нептуний 170—172, 275, 276, 284, 235

Несмеянов Александр Николаевич
341, 342

Нефтехимия 95, 167, 172—173, 194,
244, 273

Нефть и нефтепродукты 173—175, 273

Никель 176—177

Ниобий 177—178, 264, 265

Нитраты 11, 249

Нитриды 158

Нитриты 11

Нитрование 11

Нобелий 276

Номенклатура химическая 35, 178—
182, 277, 315, 338

Нуклеиновые кислоты 182—184, 214,
261

Нуклеотид 182, 184

О

Обмен веществ 41, 50, 56

Обратимые реакции 91, 105, 111, 125,
185, 213, 220, 221, 303, 304, 346

Овчинников Юрий Анатольевич 47,
49

Огнеупоры 185—186, 244

Озон 125

Окислительно-восстановительные
реакции 92, 106, 186, 259, 286, 328

Оксиды 180, 187—189

Октановое число 189, 324

Олефины 13, 277

Олифа 91, 139, 263

Олово 16, 189—191

Органическая химия 7, 96, 169, 191—
196, 246, 283, 307, 314

Осаждение 196—197

Осмий 156, 208, 219

Основания 22, 24, 81, 197, 220, 329—333

Оствальд Вильгельм Фридрих 25, 287

Отщепление 122, 197

П

Палладий 208, 209

Парафины 12, 13, 175, 247

Парацельс 19, 147, 148

Пенициллин 25—27

Пептиды 41—44, 198—199, 286

Перегонка 175, 199—200, 324

Перекисные соединения 187, 200—
201, 214

Периодическая система химических
элементов 22, 24, 35, 101—102, 169,
201—206, 217

Периодический закон химических
элементов 29, 70, 104, 169, 201, 206—207
Пестициды 207

Пирометаллургия 154

Плавиновая кислота 265, 272, 296—298

Плазма 39, 299, 314, 315

Пластические массы 173, 208, 244

Платина 208

Платиновые металлы 208—209

Плеяда 97

Плутоний 209—210, 275, 276, 343

Поверхностно-активные вещества
134, 210—212, 292

Поверхностные явления 212, 288

Поликонденсация 163, 212—213, 214

Полимеризация 118, 119, 163, 168,
213—214, 224, 243, 298, 307, 321

Полимеры 64, 67, 113, 125, 130, 145, 196,
208, 212, 214—215

Полиморфизм 255

Полоний 215—216, 223, 224, 226

Присоединение 168, 216

Пристли Джозеф 126

Прометий 202, 216—217

Простое вещество 217—219, 344

Протактиний 227, 228

Протий 59, 99, 150

Протон 59, 96, 129, 167, 219, 226, 295

Прянишников Дмитрий Николаевич 8,
283

Р

Равновесие химическое 91, 92, 185,
197, 220—222, 235, 303

Радиационная химия 222—223, 287

Радий 223—224, 225, 227, 228

Радикалы свободные 122, 159, 196, 201,
213, 222, 224, 253, 321

Радиоактивность 29, 96, 223, 224—228

Радиоактивные элементы 223, 224, 228

Радиохимия 224, 228—229, 314

Радон 224, 225, 226, 229—230

Рамзай Уильям 101

Растворы 62, 63, 66, 67, 105, 106, 124,
133, 134, 196, 197, 205, 215, 219,
230—231, 252, 285, 289, 329—333

Реактивы химические 232

Реакционная способность вещества
308, 312, 324, 336

Реакция химическая 113—115, 122—
125, 232—235, 266, 267, 279, 303,
305—307, 314, 315, 319, 345

Ребиндер Петр Александрович 133,
212

Редкоземельные элементы 146, 147, 235—236, 243
 Резерфорд Эрнест 29, 30, 150, 167, 219, 226, 229, 349
 Резина 117
 Ректификационная колонна 199—200
Рений 236, 270
 Рентгеноспектральный анализ 251
 Рентгеноструктурный анализ 261
 Родий 208, 209
Ртуть 217, 237
Рубидий 237—238, 326
 Рутений 208, 209
Ряд напряжений 93, 106, 158, 238, 249

С

Самарий 235, 236
Свинец 228, 239—240, 276
Селен 240—241
 Селитры 166, 283
Семенов Николай Николаевич 213, 305, 306
Сера 117, 174, 241—242
Серебро 153, 208, 242—243, 249, 292
 Серная кислота 37, 242, 249
Силикаты 215, 243—244
Синтез химический 13, 25, 79, 84, 93, 148, 167, 168, 192, 198, 206, 212—215, 244—247, 279
Скандий 235, 247
Складовская-Кюри Мария 223, 224, 225
Соединение химическое 36, 82, 103, 178—181, 247—248, 260
Соли 81—82, 166, 179, 248—249, 332, 333
 Сольватация 230, 332
 Соляная кислота 316
Сорбционные процессы 212, 249—250, 327
Спектральный анализ 72, 101, 102, 119, 159, 250—253, 308, 313, 321
Спирты 13, 19, 113, 253—254, 345
Сплавы 96, 103, 131, 149—151, 156, 176, 191, 254—255
Сродство к электрону 255
Сталь 53, 151—152, 158, 255—256, 272
Стекло 140—141, 256—259
Степень окисления 53, 180, 259, 336
Стереохимия 96, 123, 136, 194, 198, 260—261, 308
Стехиометрия 261

Стронций 261—262, 326
 Сульфаты 154, 242, 249
 Сульфиды 154, 241, 249
 Сульфиты 242
Сурьма 262—263
Суспензии 93, 263, 285

Т

Таллий 264
Тантал 177, 178, 186, 264—265
Таутометрия 265
Теллур 240, 265—266
Термодинамика химическая 125, 234, 266—268, 279, 285, 287, 314
 Термоядерный синтез 59
Термохимия 109, 268—270, 279, 287
Технеций 201, 228, 270—271, 345
Техника безопасности в лаборатории 271
Титан 272
 Титрование 166
Топлива 272—274
Торий 226, 228, 274
Трансурановые элементы 156, 202, 210, 275—276
 Тритий 59, 150
 Тулий 235

У

Углеводороды 12, 13, 69, 125, 230, 277, 279
Углеводы 91, 182, 193, 196, 277—279
Углерод 16, 112, 169, 174, 191—196, 219, 255, 272—274, 277, 280—283, 298, 299, 325
 Уголь 272—273
Удобрения 7, 8, 173, 283—284, 292
 Уксусная кислота 19
 Уксусный альдегид 19
Уран 31, 167, 170, 171, 216, 223, 224—226, 228, 275, 276, 284—285, 298

Ф

Фаворский Алексей Евграфович 168, 307
Фазы 93, 105, 230, 285, 288
Фарадей Майкл 71, 287, 329, 338, 339
 Фенол 174
Ферменты 41, 90, 114, 137, 165, 198, 199, 247, 279, 286—287
 Ферми Энрико 275, 348
 Фермий 12
 Ферросплавы 255

Ферсман Александр Евгеньевич 74, 76, 242, 289
Физическая химия 254, 266, 268, 285, 287—288, 314
Фильтрование 222, 288—289, 324
Фишер Эмиль Герман 198
Флеров Георгий Николаевич 284
 Фосфаты 249
Фосфор 289—292
Фотография 292
Фотосинтез 128, 153, 292—295
 Фотохимия 288, 321
Франций 203, 229, 295
Фтор 101, 296—298
Фуллерены 298—299
 Функциональные группы 13, 14, 19, 112, 163, 182, 232

Х

Химическая связь 52, 57, 80, 137, 160—162, 165, 167, 168, 182, 249, 255, 261, 286, 288, 300—302, 306—309, 329—333
Химическая технология 66, 244, 261, 285, 303—304
Химическая физика 304—306
 Химический реактор 304
Химического строения теория 13, 95, 169, 192, 306—309
Химия 309—315
Хлор 71, 77, 316—317
 Хлориды 154
 Хлорирование 321
Хлорофилл 78, 137, 292, 317—319
Хром 138, 156, 319
Хроматография 120, 147, 159, 319—320, 324

Ц

Цвет Михаил Семенович 319
Цезий 105, 321
 Целлюлоза 67, 139, 208, 214, 279
 Цемент 67, 68
Цепные реакции 99, 213, 224, 284, 305, 321—322
 Церий 235
Цинк 108, 153, 177, 322—323
Цирконий 324

Ч

Чистое вещество 324
Чугаев Лев Александрович 136, 232
Чугун 131, 132, 152, 155, 158, 255, 282, 325

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Ш

Шееле Карл Вильгельм 8, 41, 65, **128**,
151, 296, 316

Шемякин Михаил Михайлович 47, 49

Щ

Щелочи 90, 321

Щелочноземельные металлы 80, 110,
111, 151, 261—262, **326**, 337

Щелочные металлы 24, 80, 105, 108,
149, 166, 237, 295, **326**

Э

Экология и химия **327—328**

Экстракция 146, 154, 158, 292, **328**

Электролиз 108, 110, 238, 249, 287,
328—329, 334, 337, 339

Электролитическая диссоциация 62,
71, 105, 129, 135, 248, 312, **329—333**, 337

Электролиты 62, 71, 105, **333—334**

Электрон 29, 30, 33, 156, 186, 219, 226,
247, 250, 255, 288, 300—302, **334—336**,
337

Электроотрицательность 157, 186,
336—337

Электрохимия 287, 314, **337—340**

Элементный анализ 158, 159, 250

Элементоорганические соединения
151, 169, 215, 246, 290, 314, **340—341**

Элементы химические 74—76, 201—
206, 217—219, 309—311, **342—345**

Эмали 146

Эманации 228

Эмануэль Николай Маркович 125

Эмульсии 93, 285

Энергия активации 115, 125, 331, 345

Энзимология 198, 268

Энтальпия 234, 268, 270

Энтропия 234, 270

Этан 82

Этерификация 90—91, 185, **345**

Этилен 12—13, 19, 165, 167, 173

Эфиры 90—91, 290, **346**

Я

Ядерное горючее 99, 170, 210, 274—276,
285, **347—348**

Ядерные реакторы 99, 150, 163, 283,
285, **348**

Ядерные реакции 167, 172, 216, 228,
275—276, 345, 347, **348—349**

Ядро атомное 96, 97, 160—162, 167, 201,
219, 224—228, 285, 300—302, 342

Якоби Борис Семенович 71, 106

Ятрохимия (иатрохимия) 147, 309

Словарно-энциклопедическое
издание

ЭНЦИКЛОПЕДИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ ЮНОГО ХИМИКА

Редакторы:

Минина Т.П.
Штутина Л.М.

Ответственные редакторы:

Прокофьев М.А.
Трифонов Д.Н.

Художественный редактор

Абелин С.Г.

Компьютерный набор и верстка
фирмы «МИВАС»

Технический редактор

Морозова Т.Е.

Корректоры:

Александрова М.К.
Антонова В.С.

Авторы статей:

Астафуров В. И.
Балезин С.А.
Быков Г.В.
Вольфсон С. А.
Глебова Т.В.
Дмитриев И.С.
Зеленецкий А.Н.
Золотов Ю.А.
Ионченкова И.В.
Копылов В.В.
Крицман В.А. (составитель 1-го и
2-го изданий)
Куликова Е.В.
Курапова Е.С.
Либкин О.М.
Лучинский Г.П.
Минеев Д.А.
Николаев Л.А.
Нифантьев Э.Е.
Печерская Ю.Г.
Полищук В.Р.
Потапов В.М.
Прокофьев М.А.
Рафиков С.Р.
Салоп М.Д.
Смолеговский А.М.
Станцо В.В. (составитель 1-го
и 2-го изданий)
Трифонов Д.Н.
Фигуровский Н.А.
Хомченко И.Г.
Хомченко Г.П.
Шамин А.Н.
Швачкин Ю.П.

Оформление издания художника
Кравченко С.А.

Иллюстрации выполнили
художники:

Бигмухамедова Р.Г.
Бухарев В.П.
Валит Б.А.
Варгин В.П.
Гомон В.А.
Демина Т.Я.
Доброхотова-Майкова Н.А.
Доброхотова-Майкова Т.А.
Ефименко П.И.
Журавлева Т.А.
Мартыненко Ю.Н.
Насыров Л.Х.
Радаев В.Д.
Сидорова Г.М.
Сорока Т.П.

**По вопросам оптовой закупки книг
обращаться:**

119034, Москва, Смоленский бульвар, 4
Издательство «Педагогика-Пресс»
Тел 246-92-82
Факс (095) 246-59-69

Налоговая льгота —
общероссийский классификатор про-
дукции ОК-005-93, том 2; 953000 —
книги, брошюры

Изд. лиц. № 010236 от 09.06.97.
Подписано в печать 24.12.98. Формат 84 × 108/16
Бумага офсетная № 1. Печать офсетная.
Гарнитура литературная. Усл. печ. л. 38,64 + 0,42 форз.
Уч.-изд. л. 37,34 + 0,63 форз.
Тираж 10 000 экз. Заказ № 1452

Издательство «Педагогика-Пресс»
Государственного комитета Российской
Федерации по печати и Министерства
общего и профессионального образования
Российской Федерации.
119034, Москва, Смоленский бульвар, д. 4

АООТ «Тверской полиграфический комбинат»
170024, г. Тверь, проспект Ленина, 5



Ia																						VIII a	
1 H	IIa																	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	2 He
3 Li	4 Be																	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			16	IIb	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar						
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112												

Лантаноиды	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

Актиноиды	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

	I a	II a	III b															IV b	V b	VI b	VII b	VIII b	I b	II b	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a		
I	1 H																										2 He					
II	3 Li	4 Be																							5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
III	11 Na	12 Mg																							13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
IV	19 K	20 Ca	21 Sc															22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
V	37 Rb	38 Sr	39 Y															40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
VI	55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
VII	87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt									

The diagram illustrates the periodic table of elements, showing the arrangement of elements by atomic number and their classification into groups. The elements are color-coded: pink for Group 1, yellow for Groups 2-10, blue for Groups 11-18, and red for Groups 19-20. The diagram illustrates the branching structure of the periodic table, with elements connected by lines indicating their relative positions and groupings.

Atomic Number	Element	Group
1	H	1
2	He	10
3	Li	1
4	Be	2
5	B	13
6	C	14
7	N	15
8	O	16
9	F	17
10	Ne	18
11	Na	1
12	Mg	2
13	Al	13
14	Si	14
15	P	15
16	S	16
17	Cl	17
18	Ar	18
19	K	1
20	Ca	2
21	Sc	3
22	Ti	4
23	V	5
24	Cr	6
25	Mn	7
26	Fe	8
27	Co	9
28	Ni	10
29	Cu	11
30	Zn	12
31	Ga	13
32	Ge	14
33	As	15
34	Se	16
35	Br	17
36	Kr	18
37	Rb	1
38	Sr	2
39	Y	3
40	Zr	4
41	Nb	5
42	Mo	6
43	Tc	7
44	Ru	8
45	Rh	9
46	Pd	10
47	Ag	11
48	Cd	12
49	In	13
50	Sn	14
51	Sb	15
52	Te	16
53	I	17
54	Xe	18
55	Cs	1
56	Ba	2
57	La	3
58	Ce	4
59	Pr	5
60	Nd	6
61	Pm	7
62	Sm	8
63	Eu	9
64	Gd	10
65	Tb	11
66	Dy	12
67	Ho	13
68	Er	14
69	Tm	15
70	Yb	16
71	Lu	17
72	Hf	18
73	Ta	19
74	W	20
75	Re	21
76	Os	22
77	Ir	23
78	Pt	24
79	Au	25
80	Hg	26
81	Tl	27
82	Pb	28
83	Bi	29
84	Po	30
85	At	31
86	Rn	32
87	Fr	33
88	Ra	34
89	Ac	35
90	Th	36
91	Pa	37
92	U	38
93	Np	39
94	Pu	40
95	Am	41
96	Cm	42
97	Bk	43
98	Cf	44
99	Es	45
100	Fm	46
101	Md	47
102	Ne	48
103	Lr	49
104	Rf	50
105	Db	51
106	Sg	52
107	Bh	53
108	Hs	54
109	Mt	55
110		56
111		57
112		58

