

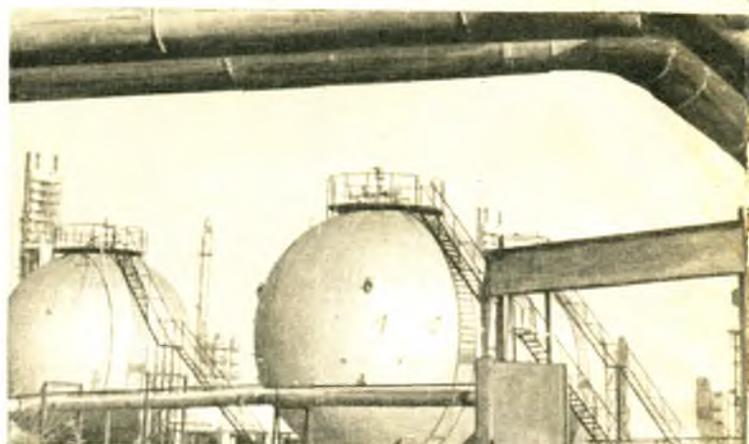
ХИМИЯ
XX ВЕКА

Joseph I. ROUTH, Ph. D.
Professor of Biochemistry,
State University of Iowa

Third edition·Illustrated

20th CENTURY CHEMISTRY

W. B. Saunders Company
Philadelphia & London·1963



Дж. РОУТ

ХИМИЯ XX ВЕКА

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО

канд. хим. наук Ю. Г. БУНДЕЛЯ
канд. хим. наук А. Б. НЕЙДИНГА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

профессора Г. Д. ВОВЧЕНКО

ИЗДАТЕЛЬСТВО

«МИР»

МОСКВА

1966

Книга представляет собой живое и в то же время строгое изложение основных разделов современной химии. В первой части после краткого введения, знакомящего с историей химии и ее значением, рассмотрены важнейшие вопросы неорганической и физической химии. Вторая и третья части посвящены проблемам органической и биологической химии.

Книга предназначена для широкого круга лиц, интересующихся химией. Она будет полезна для преподавателей химии и учащихся средних школ, а также для студентов нехимических специальностей высших и средних учебных заведений.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Профессор биохимии Университета штата Айова Джозеф И. Роут в книге «Химия XX века» популярно и интересно на современном научном уровне рассказывает о важнейших проблемах химии и ее практическом приложении.

Книга рассчитана на то, чтобы познакомить изучающих химию с основами физической, неорганической, органической и биологической химии. Автор наглядно показывает, что химия вносит много нового в любую область приложения человеческого труда, что знакомство с основными представлениями химии крайне необходимо для работников медицины, сельского хозяйства и самых различных отраслей промышленности и бытового обслуживания. В силу такой специфики предлагаемая книга окажется полезной для самого широкого круга читателей, для всех интересующихся химией. Ее можно рекомендовать преподавателям химии и учащимся старших классов средних школ, а также студентам нехимических специальностей высших учебных заведений. В русском переводе произведено небольшое сокращение текста книги и иллюстраций, уточнен фактический материал.

Главы 1—18 переведены А. Б. Нейдингом, главы 19—39 — Ю. Г. Бунделем.

Г. Вовченко

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

За последние годы стало особенно ясно, сколь важную роль играет наука. В учебных заведениях пересмотрены программы естественнонаучных дисциплин; потребность в высококвалифицированных преподавателях физики и химии настолько возросла, что нехватка ученых стала совершенно очевидной. Кроме того, значительно возросла потребность в научных исследованиях в ряде новых областей, таких, как астрофизика, космическая биология, авиационная медицина, производство управляемых снарядов и реактивных топлив, изготовление лекарств (транквилизаторов) и борьба с раком. Теперь имеются практически неограниченные средства на научные исследования, но еще слишком мало исследователей, способных разумно расходовать эти средства. Новые открытия и разработки во всех областях химии, особенно в биологической и медицинской химии, входят в повседневную жизнь, и даже для того, чтобы разбираться в простых газетных сообщениях, нужно обладать определенным уровнем знаний.

Студенты, готовящиеся стать химиками или приобрести специальности, требующие солидных химических знаний, обязательно должны изучить несколько химических дисциплин. Эта книга написана не для будущих специалистов такого рода, а для

студентов-нехимиков, для которых изучение химии ограничивается одним годом. Книга знакомит с основами неорганической, органической и биологической химии. Можно надеяться, что год, потраченный на изучение этих главных областей химии, не пропадет даром и послужит стимулом для получения дальнейшего более углубленного химического образования.

Быстрое накопление химических знаний в течение последних лет затруднило отбор материала для книги, пытающейся охватить указанные выше три основные области химии. При сохранении сравнительно небольшого объема книги почти невозможно рассмотреть новые и перспективные идеи, теории и применение химии. Тем не менее были приложены все силы для того, чтобы это издание смогло ознакомить изучающего как с основными принципами, так и с современными достижениями химии.

В разделе, посвященном неорганической химии, в третьем издании более широко рассмотрены основные теоретические вопросы. Вначале даются представления о методе научного исследования. Глава о строении атома расширена за счет нового материала по электронным уровням энергии и атомным орбиталям. В последующих главах сообщается новый материал по классификации элементов и по их валентности. Для интерпретации различных видов химической связи привлечено представление об электроотрицательности. Приведено более полное объяснение явлений окисления и восстановления, а также окислительно-восстановительных процессов. Дано определение моляльных растворов и в связи с этим рассмотрены общие свойства растворов. Включен актуальный материал, относящийся к широкому применению ядерной энергии и радиоактивных изотопов в промышленности, медицине и биохимии. Рассмотрены последние достижения в областях аэрозолей, производства тефлона и искусственных

алмазов. Приведен новый материал о кремнии, стекле, керамике, стеклокерамике и титане.

Более основательно изложены также вопросы, связанные с теоретическими основами органической химии. Для пояснения основных принципов приведены некоторые новые реакции, а для более наглядного изображения валентных углов, межатомных расстояний и атомных размеров в дополнение к рисункам даны схемы, вычерченные в масштабе. Рассмотрены фторсодержащие углеводороды; раздел, посвященный амидам, расширен за счет новых сведений о лекарственных препаратах (транквилизаторах). Данные о пуринах и пиримидинах обновлены, и в этот раздел включено рассмотрение кето-енольной таутомерии. Приведены новые данные по материалам, используемым при производстве ракет и управляемых снарядов, а также по пластмассам из полиэтилена и полипропилена, обладающим высокой плотностью.

Наиболее основательной переработке подвергся раздел, посвященный биологической химии, так как исследования в этой области развивались особенно быстро. Первые пять глав, относящихся к химии углеводов, липоидов, белков, нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов и ферментов, существенно изменены и дополнены новым материалом. Фосфолипиды рассматриваются как фосфатидильные производные. Глава, посвященная белкам, дополнена сведениями о хроматографии и аминокислотах; здесь же сказано о расшифровке Сэнгером строения молекулы инсулина. Имеющие важное

значение нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды являются предметом самостоятельной главы. В другой новой главе предпринята попытка показать важность ферментов и коферментов. В главе о гормонах включен новый материал по глюкагону, гормонам щитовидной железы и стероидным гормонам. Три главы посвящены обмену углеводов, липоидов, белков и нуклеопротеидов; эти главы написаны заново. Детально рассмотрены процессы гликогенолиза, гликогенолиза и гликолиза, а также циклы Эмбдена — Мейергофа и Кребса. В этих главах содержится новый материал по химии фотосинтеза, окислению жирных кислот, образованию кетонных тел, а также по связи рибонуклеиновой кислоты, дезоксирибонуклеиновой кислоты и аденозинтрифосфата; рассмотрен механизм синтеза белков в тканях. В этом издании даются современные представления о реакциях обмена аминокислот, обмене нуклеопротеидов и о роли отдельных витаминов в процессах обмена.

Некоторые из иллюстраций, приведенных в прежних изданиях, заменены фотографиями и чертежами, позволяющими лучше пояснить новый материал. Большинство изменений, внесенных в это издание, явилось результатом замечаний студентов и преподавателей, пользовавшихся предшествующими изданиями. Автор очень благодарен за эти замечания и за критику. Он признателен также издателям за большую заботу об улучшении качества книги.

Джозеф П. Ройт

1

ОСНОВЫ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
И ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних лет растет понимание важной роли науки. Все больше и больше людей ощущают непосредственное воздействие физики, химии и медицины на повседневную жизнь. Знания множества ученых, работающих в различных отраслях науки, концентрируются для приложения важнейших научных достижений к проблемам повышения уровня жизни населения и здравоохранения. В разнообразнейших областях науки и техники — от строительства ракет и до глубокого охлаждения, от одежды и до сложнейших антибиотиков, — всюду существенную роль играет химия.

Мы все заинтересованы в осуществлении программы космических полетов человека, и приходится напрягать все силы своего воображения, чтобы реально представить себе сложнейшую аппаратуру, которая выводится и будет выводиться на орбиту для изучения свойств космического пространства. Успех всех этих предприятий в огромной степени зависит от того, смогут ли химики так усовершенствовать ракетное топливо, чтобы оно обеспечило подъем и вывод на орбиту тяжелых космических снарядов и кораблей.

Перечисление последних достижений химии, способствующих повышению уровня жизни, вылилось бы в непрерывно растущий ряд примеров искусства современных химиков.

Огромные успехи достигнуты в области борьбы с сорняками, вредителями сельского хозяйства и паразитами. Появляются все новые и новые текстильные волокна и пластмассы с самыми разнообразными свойствами. Развитие промышленности пластмасс и металлургии сыграло большую роль в процессах обработки и упаковки пищевых продуктов, домостроении, производстве автомобилей и изготовлении множества предметов домашнего обихода. Химики непрерывно прилагают усилия для усовершенствования грузовых автомобилей, поездов и реактивных самолетов.

Трудно назвать область, которая развивалась бы быстрее фармацевтической промышленности. Большинство выписываемых сегодня рецептов десять или двадцать лет назад не могла бы удовлетворить ни одна аптека. Современные антибиотики, транквилизаторы, болеутоляющие лекарства — все эти мощные средства медицины дала химия. Различные области химии активно включились в непрерывно ведущуюся борьбу с болезнями.

Огромные изменения в технике произошли в результате освоения ядерной энергии. Атомные энергетические станции уже теперь дают электроэнергию для целых городов.

Небольшие атомные энергетические установки применяются на автоматических метеостанциях и маяках. В течение нескольких последних лет был сделан ряд попыток применить ядерную энергию для двигателей самолетов; можно надеяться, что в недалеком будущем будет решена проблема устройства и защиты реакторов различных транспортных средств.

Проследить за последними достижениями науки очень нелегко, но еще труднее понять их. В этом важном деле нам должно помочь знание основ химии — неорганической, органической и биологической.

ИСТОРИЯ ХИМИИ

К несчастью для историка, химия развилась и приобрела практическое применение еще до появления

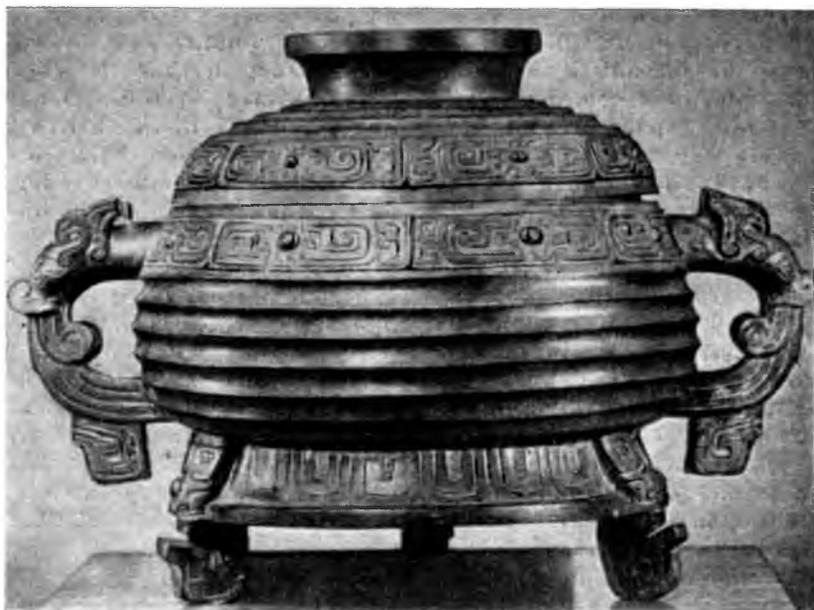


Р и с. 1. Золотое ожерелье
царицы Таусрит (2000—
1500 лет до нашей эры).

письменности. Хорошо известно, что химическое производство было довольно широко распространено еще за 3000—4000 лет до нашей эры. Особое значение в то время имели такие процессы, как производство металлов, стекла, гончарных изделий, духов, помад, пигментов и красок.

Золото применялось для изготовления украшений еще во времена

древнейших цивилизаций (рис. 1). Оно было, по-видимому, первым металлом, применявшимся древними народами, так как существовало в природе в свободном состоянии и было пригодно для изготовления различных сосудов и украшений. Обнаруженные при раскопках разнообразные изделия из металлов со всей очевидностью показывают, что метал-



Р и с. 2. Китайский бронзовый сосуд, изготовленный приблизительно за 1000 лет до нашей эры. Производство бронзы, сплава меди с оловом, указывает на то, что металлургические процессы были известны еще тогда.

Р и с. 3. Египетские стеклянные кубки, относящиеся к 2000—1500 годам до нашей эры.



лургия серебра, меди, свинца, олова, железа и сурьмы была развита еще в древности, за 3000—4000 лет до нашей эры (рис. 2). В египетских гробницах, сооруженных в 1500 годах до нашей эры, была найдена ртуть, а стальное оружие применялось в 1300 годах до нашей эры.

Стекло производилось древними египтянами и китайцами. В древнейших египетских захоронениях были обнаружены кувшины, статуи и украшения из стекла. Керамические изделия, отделанные глазурями и эмалями, изготовлялись древнейшими из известных цивилизаций в Египте, Китае и Индии (рис. 3). Пигменты для окраски стекла и отделки стен применялись еще в XXX веке до нашей эры, а в значительно раньше сооруженных гробницах были обнаружены тканые материи, одежда на мумиях, кусочки тканей, окрашенных в различные цвета.

Даже из такого короткого описания легко увидеть, что древние цивилизации пользовались многими металлами и химическими соединениями. Для людей того времени химия была искусством, служащим для украшения и изготовления различных предметов. Секреты применявшихся процессов переходили от отца к сыну, и мало кто задумывался над химическими принципами, лежащими в основе этих процессов.

Прямой противоположностью практической разработки химии как при-

кладного искусства были размышления древнегреческих философов. Такие выдающиеся философы, как Аристотель, Платон и Демокрит, интересовались причинами, порождающими изменения, непрерывно происходящие в природе, и настойчиво искали ответов на многочисленные трудные вопросы об устройстве окружающего мира. Вся их деятельность была чисто умозрительной; эксперимент они презирали. Например, они ввели в обиход термин «атом» и уже тогда довольно широко обсуждали концепции, основанные на этом понятии, хотя экспериментальное подтверждение атомная теория получила только в 1849 году.

Начало организации лабораторного химического исследования и вообще начало экспериментального подхода к химии положили алхимики. Алхимия, возникшая еще до нашей эры, достигла апогея своего развития в период между IX и XVII веками. Двумя основными устремлениями алхимиков были открытие философского камня, могущего превращать простые металлы в золото и серебро, и получение эликсира жизни, продлевающего человеческую жизнь до бесконечности. В алхимии причудливым образом перемешивались суеверия, мистицизм, мошенничество, научный метод и химическая технология. Бесчисленные опыты были проведены с применением таких методов, как прокаливание, растворение, выпаривание, перегонка,



Р и с. 4. Медицинский алхимик, или ятрохимик.

сублимация и ферментация. В результате работы алхимиков появилось химическое оборудование, частично сохранившееся по сей день, и было открыто значительное число химических соединений. К сожалению, все устремления алхимиков сводились к тому, чтобы найти пути быстрого обогащения, и множество одареннейших людей, сочетая мистицизм и ловкость рук с некоторыми знаниями химии, пытались любыми способами приготовить хоть немного золота.

XV—XVII столетия отмечены значительными достижениями в области химии и медицины, активизацией научной деятельности вообще. При решении проблем химии и медицины экспериментальный метод в конце концов вытеснил суеверный подход, мистицизм и философские измышления, свойственные алхимикам. Новая эра медицинской химии была связана с развитием ятрохимии (рис. 4). Ятрохимики считали, что главная цель химии состоит в изготовлении лекарств, а вовсе не в получении золота из неблагородных металлов. Наиболее знаменитым ятрохимиком был Парацельс, сын швейцарского врача. Парацельс считал, что человек состоит из химических элементов и что жизненные процессы по суще-

ству своему являются химическими процессами. По воззрениям Парацельса, здоровье человеческого организма определяется правильным соотношением в нем химических элементов, а изменение этого соотношения вызывает болезни, которые следует лечить методами химической медицины. Он был сторонником экспериментального метода в химии и медицине и решительным противником суеверий прежних медицинских учений. Его большими заслугами являются признание важности очистки соединений перед их анализом, внедрение качественных и количественных методов; он дал названия ряду веществ, в том числе назвал спирт и цинк. Воззрения Парацельса встречали постоянное и бурное противодействие со стороны многих врачей и фармацевтов того времени. Можно с достаточным основанием утверждать, что он оказал наибольшее влияние на развитие экспериментальной химии и медицины того периода.

Огромная заслуга в разработке химии принадлежит Роберту Бойлю, применившему экспериментальный метод к своим исследованиям свойств газов и написавшему несколько книг по химии. Одна из его наиболее знаменитых книг, «Химик-скептик», изданная в 1661 году, прозвучала

похоронным звоном для алхимии и поставила химию на прочные экспериментальные основы.

В XVIII веке начался процесс становления современной химической науки. Роль, которую сыграли в развитии химии ученые XVIII, XIX и XX столетий, будет освещена в последующих разделах этой книги.

ОБЛАСТИ ХИМИИ

До начала XX столетия химия разделялась на две главные области, занимавшиеся изучением неорганических и органических веществ, но по мере возрастания химических знаний и накопления материала происходила дальнейшая специализация. Конечно, о вполне четком разграничении говорить трудно, поскольку различные области в той или иной степени налагаются одна на другую, но все же основные пути в этом направлении можно наметить. Неорганическая химия занимается изучением металлов и неметаллов и их соединений. Физическая химия посвящена исследованию основных законов и теорий химии. Радиохимия специализируется на изучении ядерных реакций, радиоактивных изотопов и строения атома. Аналити-

ческая химия изучает методы анализа химических соединений, относящихся ко всем областям химии. Органическая химия — это химия соединений углерода. Биологическая химия изучает химию жизненных процессов в здоровом и больном организме. Трех основным областям химии — неорганической, органической и биологической — посвящены три части этой книги.

ЗНАЧЕНИЕ ХИМИИ

Знание основ химии позволяет понять ее приложение к многочисленным важным областям жизни. Химик исследует основные положения химии в лаборатории (рис. 5). Чтобы проиллюстрировать важность знания основ химии, достаточно сказать, что представление о строении атома помогает понять природу радиоактивности и радиоактивных элементов и применение последних для изготовления атомной бомбы, а также использование атомной энергии в медицине, энергетике, промышленности и сельском хозяйстве. Органическая химия дает знания в области пластмасс, синтетических волокон, авиационного горючего, лекарств, а также позволяет определить состав и найти



Р и с. 5. Современная химическая лаборатория.

способы переработки важных продуктов питания. Биологическая химия знакомит с химическим составом пищи и химическими процессами пищеварения, всасывания и обмена в нормальных и аномальных условиях жизнедеятельности организмов.

Большинство болезней лечат при помощи химических средств, называемых лекарствами, а лучшего понимания действия этих лекарств можно достигнуть путем изучения химии. Хорошо известно, что лекарственные препараты весьма ценны при лечении болезней, но они могут оказаться и очень вредными, если патентованными средствами пользоваться беспорядочно и неумело. Нынешний прогресс медицинской науки очень быстр, и обусловлен он в значительной мере интенсивной деятельностью химиков.

На протяжении нескольких последних десятилетий химическая наука бурно развивалась. Фундаментальные исследования в области физической химии, радиационной химии, а также органической и биологической химии непрерывно выявляют новые факты, дают им объяснения и выдвигают новые теории. Изучение химической литературы, опубликованной за последние 60 лет, показывает, что количество информации в области химии возрастает вдвое за каждые 13 лет. Такой быстрый рост информации не дает возможности отдельному ученому быть в курсе всей литературы даже по избранной им специальности. Изучающий химию тем более не в состоянии ознакомиться со всеми исследованиями и экспериментальными фактами. Именно поэтому он должен освоить основные принципы химии для того, чтобы понимать их приложение к новым достижениям в этой области.

ПРЕДЛАГАЕМЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Изучение химии, так же как и изучение любой другой науки, требует особого подхода, отличного от того,

к которому прибегают при изучении гуманитарных наук. Очевидно, многие из читателей этой книги только приступают к изучению химии, тогда как другие уже учили химию в средней школе, и лишь немногие слушали курс химии в высшем учебном заведении. Отношение к химии определяется не только знанием этого предмета, здесь может в большой степени повлиять и мнение других лиц, изучающих химию. Существует довольно распространенное предвзятое мнение, что химия — это трудный курс и что ее нужно избегать, как чумы; такое суждение, несомненно, приносит большой вред. Многие из читателей, быть может, имели такое предубеждение раньше, чем решили заняться изучением химии. Но хорошо известно, что знания позволяют преодолевать страх, а приобретаются они в результате изучения химии.

До сих пор наиболее распространенный метод обучения в начальной, средней и высшей школе основывается на запоминании. Большинство учащихся в состоянии запоминать факты и детали, связанные с этими фактами. В начальных школах факты стараются преподать настолько интересно и так часто их повторяют, что они запоминаются довольно легко. Во многих средних школах ценится способность учащегося запоминать, и его знания, выражаемые отметками, определяются в зависимости от этой способности.

В данном случае многие читатели встретятся с совершенно иными условиями, чем те, с которыми им приходилось иметь дело при изучении основной специальности. Некоторые из курсов, изучавшиеся читателями, были непосредственно связаны с овладением специальностью и потребовали годы для освоения. Между тем нетрудно убедиться, что нет никакой возможности запомнить все факты и детали, относящиеся к какой-либо, даже узкой, отрасли науки. Если изучать химию так, как многим приходилось изучать историю или языки в средней школе, то вскоре наступит разочарование и

изучающий запутается во второстепенных деталях.

Как же тогда следует организовать изучение химии? Конечно, каждый может принять собственный метод, и в этом отношении трудно наметить единый план для всех. Тем не менее в химии, как и во всякой другой науке, существуют некоторые основные положения, из которых вытекает множество следствий. Если в этих основных положениях хорошо разобраться, то можно легко иллюстрировать их примерами или химическими реакциями. Запомнить же все детали отдельных реакций не в состоянии даже преподаватели.

Химию нельзя освоить, если не систематически читать тот или иной раздел учебника, — она требует больших усилий для понимания тех основных положений, на которых базируется каждый ее раздел. Но эти усилия окупятся и приведут к пониманию и знаниям, которые невозможно приобрести путем запомина-

ния. При обучении обычно прививается хорошая привычка записывать наиболее существенные положения лекций и учебников; если понять сущность изучаемого вопроса, то совсем нетрудно изложить основное содержание его в форме конспекта. Успех придет, если изучать химию с карандашом в руке и постоянно практиковаться в написании формул и уравнений для иллюстрации основных фактов. Другая хорошая привычка, обеспечивающая надежные результаты изучения — это непрерывность работы с материалом. Изучающего часто одолевает искушение «скользнуть» по курсу в течение недели или двух; с этим искушением следует бороться, так как оно может перейти в скверную привычку, мешающую усвоению материала. Если изучающий последует этим простым советам, то вскоре убедится, что непрерывное и последовательное изучение неизбежно приносит свои плоды.

НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Приступая к изложению химии, следует прежде всего дать определение некоторым химическим терминам и рассмотреть основные понятия. Определение элементарных понятий, как, например, химических свойств и превращений, представление о научном методе исследования, знакомство с метрической системой мер, — все это в значительной степени способствует изучению всех разделов химии. Овладение основными знаниями неорганической химии существенно облегчает дальнейшее изучение органической и биологической химии.

Химия — это наука, занимающаяся исследованием состава различных веществ и изучающая превращения, которые эти вещества претерпевают. Она изучает также свойства веществ и энергетические соотношения. Веществом называется то, что имеет вес и объем. Вещество существует в трех состояниях: твердом, жидком и газообразном, в зависимости от условий — температуры и давления; из одного физического состояния вещество может переходить в другое, причем этот переход сопровождается соответствующим изменением энергии. Энергию можно определить как способность производить работу. Энергия существует во множестве различных форм, которые могут переходить одна в другую; всем хорошо знакомы тепловая и кинетическая формы энер-

гии, свет и электричество. Для того чтобы измерить количество энергии одной из форм, ее обычно переводят в тепловую энергию и выражают в калориях или джоулях. Калория является единицей тепловой энергии и равна такому количеству теплоты, которое расходуется для повышения температуры одного грамма воды на один градус (при 15°). Наиболее часто применяют большую калорию, или килокалорию, равную 1000 калорий. Химическая энергия — это энергия, содержащаяся в химических веществах и высвобождающаяся в процессе химических превращений. Иногда такого рода изменение энергии становится важнейшей особенностью химической реакции; в качестве примеров можно привести сжигание топлива в печи для получения теплоты или же «сгорание» пищи в организме, сопровождающееся выделением энергии. Следует всегда помнить, что каждое химическое превращение сопровождается изменением энергии.

Между массой вещества и энергией существует тесная взаимосвязь. В 1906 году Альберт Эйнштейн показал, что масса и энергия легко претерпевают взаимные превращения, что можно выразить соотношением

$$E = mc^2.$$

В этом уравнении E — энергия, m — масса вещества, а c — скорость света. Превращение массы в энергию подтвердилось при исследовании ядерных реакций, и поэтому соотношение Эйнштейна часто рассматривают как теоретическую базу таких процессов, как производство атомной энергии. Это соотношение выражает также закон сохранения массы и закон сохранения энергии, согласно которым вещество и энергия не создаются из ничего и не уничтожаются. Более точно эти законы можно сформулировать следующим образом: вещество и энергия никогда не создаются из ничего и не уничтожаются, они могут только переходить из одной формы в другую или же взаимно превращаться.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Обычно вещества различаются по внешнему виду, вкусу, запаху или же на основании других характеристик, которые служат для идентификации веществ. Эти характеристики называются свойствами веществ и разделяются на два класса: физические и химические. Физические свойства характеризуют вещество в том виде, в каком оно существует в природе, тогда как химические свойства проявляются только тогда, когда вещество претерпевает химическое превращение. Такие характеристики, как физическое состояние (твердое, жидкое или газообразное), кристаллическая форма, запах, вкус, цвет, блеск, растворимость являются обычными физическими свойствами. Химические свойства вещества характеризуют его способность реагировать с другими веществами, например с кислородом, водой, кислотами и основаниями.

Свойства, следовательно, представляют собой те признаки, по которым можно распознать вещества. Если, например, при исследовании физических и химических свойств двух веществ находят, что эти свойства идентичны, то это означает идентичность исследуемых веществ; если же свойства различны, то различны и вещества.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Вещества постоянно претерпевают физические и химические превращения. Физические превращения приводят к изменению формы существования или состояния вещества, но в результате физического превращения свойства вещества не изменяются и новые вещества не образуются. Например, когда разбивается стеклянный сосуд, происходит физическое превращение. В этом случае, хотя изменение весьма заметно, вещество все же продолжает оставаться стеклом, никакого нового соединения

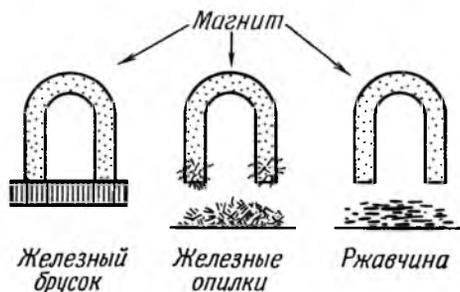


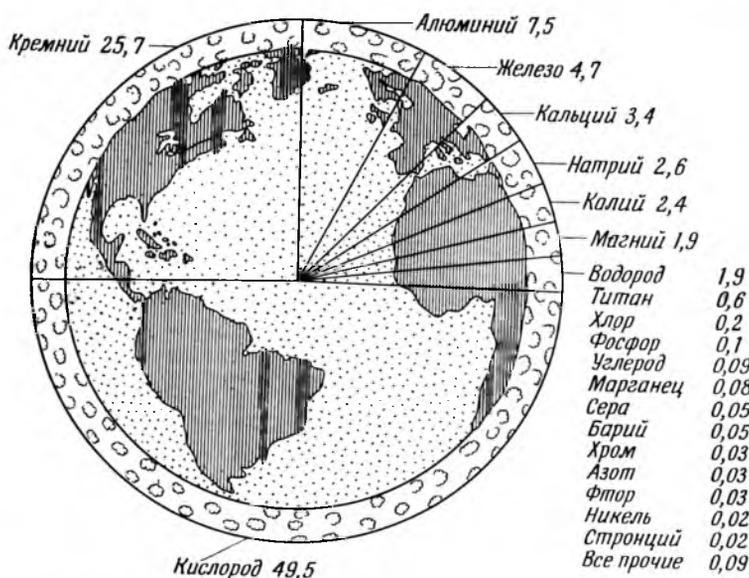
Рис. 6. Магнит притягивает железные опилки и железный брусок, но не притягивает ржавчину; это указывает на то, что при образовании ржавчины произошло химическое превращение.

не образуется, и даже состав стекла остается неизменным.

Если распилить кусок железа на маленькие части, то происходят заметные изменения, однако такие частички будут все же продолжать оставаться железом, поскольку свойства их ничем не будут отличаться от свойств исходного куска. Если же подвергнуть железные опилки действию влаги, железо быстро превратится в ржавчину. Магнит не притягивает ржавчину (рис. 6), металлическим блеском она не обладает, свойства ее отличаются от свойств исходного вещества, и на этом основании можно сделать вывод об образовании нового вещества. Если в пробирке нагревать кусочек дерева, то происходит выделение плотных паров и образование черной обугленной массы. Ржавение железа и разрушение дерева под действием тепла могут служить примерами химических превращений. Можно, следовательно, определить химическое изменение как такое изменение, которое приводит к образованию новых веществ и результатом которого является изменение состава вещества.

ЭЛЕМЕНТЫ

Все известные вещества можно разбить на три класса: элементы, соединения и смеси. Элементы невозможно разложить обычными химическими методами. В настоящее время известны



Р и с. 7. Диаграмма, показывающая процентное содержание элементов в земной коре, океане и атмосфере.

103 элемента*, из которых построены все вещества. Примерами элементов могут служить углерод, кислород, железо, азот. Сведения об относительной распространенности элементов в земной коре, океане и атмосфере дает рис. 7. Восемь элементов составляют 97% земной коры: кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, натрий, калий и магний; остальные три процента состоят из сравнительно малых количеств всех остальных элементов.

СОЕДИНЕНИЯ

Посредством соответствующих сочетаний элементов можно получить тысячи более сложных веществ. Эти вещества называются соединениями и состоят из двух или более элементов, химически связанных в определенных соотношениях. Разложив соединение на составляющие его элементы, можем узнать его состав. Так,

например, вода разлагается на составляющие элементы — водород и кислород — в результате пропускания через нее электрического тока; ржавчина, представляющая собой окись железа, распадается на железо и кислород в результате соответствующей химической обработки. Ниже будет показано, что все химические соединения содержат составляющие элементы в определенных весовых соотношениях. Например, определенное количество воды всегда содержит определенное количество водорода, соединенное с определенным количеством кислорода. Этот закон постоянства состава помогает распознать любое химическое соединение, состав которого известен.

СМЕСИ

Смесь образуется из двух или более веществ, не соединенных химически и могущих поэтому находиться в любых соотношениях. Например, порошок железа и серы можно смешать в любых отношениях, но при этом составные части смеси сохраняют свойства, присущие индивидуальным веществам. Железо можно извлечь

* В 1963 г. было сообщено, что в Объединенном институте ядерных исследований в Дубне группа ученых под руководством члена-корреспондента АН СССР Флорова Г. П. синтезировала элемент № 104.—
Прим. ред.

из такой смеси при помощи магнита (рис. 8), а серу — растворением в сероуглероде. Составные части смеси обычно можно разделять физическими методами без изменения химической природы веществ. Если же нагревать железо и серу в таком весовом соотношении, чтобы образовалось соединение — сульфид железа, то возникает вещество с новыми свойствами, и из такого соединения уже невозможно физическими методами выделить элементы, входящие в его состав. Большинство природных и приготовляемых пищевых продуктов, а также многие применяющиеся в медицине лекарственные вещества представляют собой смеси. Воздух является очень важной газобразной смесью, состоящей главным образом из элементов — кислорода и азота.

МЕТОД НАУЧНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Переход от алхимии к химии произошел, как известно, в конце XVII века. Наиболее существенным из всех факторов, обусловивших переход от мистицизма к химической науке, является развитие метода научного исследования.

Химия — наука экспериментальная. Все основные законы химии были установлены, уточнены и подтверждены опытным путем. Метод научного исследования позволяет экспериментально открыть, проверить и подтвердить законы природы.

Основные ступени метода научного исследования химических явлений можно представить следующим образом:

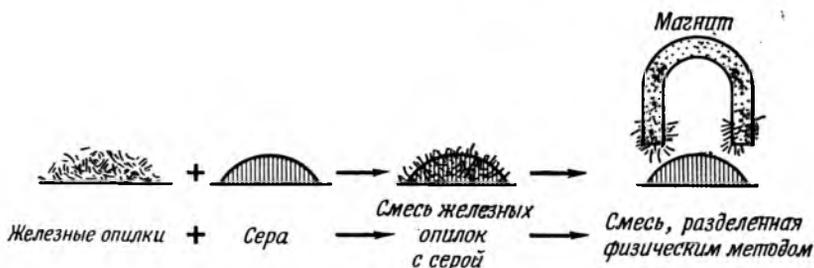
1. Отчетливая постановка проблемы, которая подлежит изучению.

2. Сбор и систематизация экспериментальных фактов, связанных с изучаемым явлением.

3. Оценка собранных фактов и формулирование гипотезы, объясняющей изучаемое явление.

4. Экспериментальная проверка гипотезы в различных условиях с целью установления теории или химического закона.

Например, исследователь намерен установить, является ли аминокислота триптофан существенной для роста молодых белых крыс. Он знает, что содержащиеся в пище белки используются для роста белков тканей в организме животного. Ему известно также, что простые белки содержат только аминокислоты и что в состав белков входит около двадцати различных типов аминокислот. При планировании экспериментов с целью проверки предположения о важной роли триптофана он намечает различные режимы питания растущих крыс. В одном случае пища содержит соответствующий белок, жир, углеводы, неорганические соли и витамины и способствует хорошему росту, а в другом при сохранении всех прежних ингредиентов белок заменен другим, не содержащим триптофана. Опыт показывает, что в первом случае пища способствует хорошему росту молодых крыс, а во втором случае крысы растут плохо или же вообще не растут. На этом основании исследователь, естественно, приходит к выводу о существенном влиянии триптофана на рост животных. Для подтверждения этого заключения и обо-



Р и с. 8. Смеси можно разделить физическими методами.

снования соответствующей теории, опыты должны быть повторены как самим исследователем, так и другими учеными.

Более отчетливых результатов можно достигнуть, если вместо белка вводить в пищу чистые аминокислоты в тех же пропорциях, в каких они содержатся в белке. Для проверки влияния триптофана его можно в различных опытах добавлять или не добавлять к этой смеси. Подобного рода эксперименты можно провести и для определения ежедневной дозы триптофана, обеспечивающей оптимальный рост, а также для выяснения роли других аминокислот, содержащихся в белках.

В химии экспериментально можно исследовать, например, реакции химических соединений в условиях регулируемых температуры, давления и т. д. При этом можно установить определенные химические зависимости и сформулировать их затем как химические закономерности. Основными предпосылками научного метода исследования являются соответствующее планирование экспериментов, строгий контроль условий их проведения, а также непредвзятость при наблюдениях и публикации результатов. Основные законы химии, равно как и принятые объяснения физиологических процессов, выведены на основании результатов экспериментов, спланированных и осуществленных множеством исследователей в ряде различных лабораторий. Современный исследователь никогда не удовлетворяется полностью предложенным им объяснением процесса или реакции до тех пор, пока его выводы не получают экспериментального подтверждения в других лабораториях. Недостаточно доработанные теории, основанные на ограниченном и недостаточно надежном экспериментальном материале, могут помешать исследователю правильно и непредвзято трактовать результаты его опытов. Многие теории, объясняющие протекание химических процессов, которые были предложены на основании ряда экспериментальных

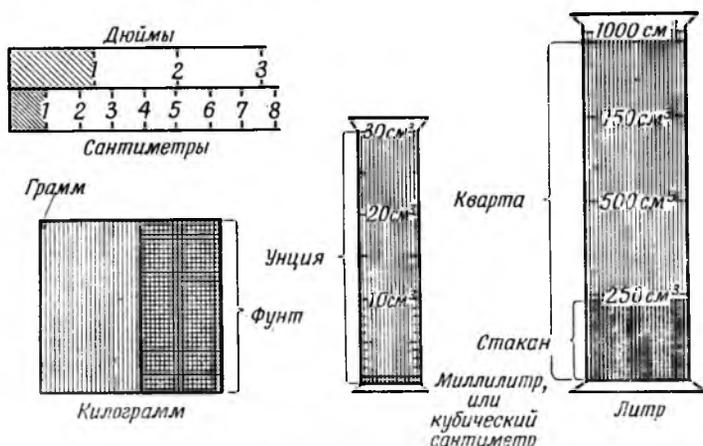
результатов, только несколько изменились после появления новых опытных фактов. Успехи во всех областях химии получены благодаря применению научного метода исследования.

МЕТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Для начинающих изучение какой-либо науки обычно бывает весьма затруднительно пользоваться системной измерений, отличающейся от той системы, к которой они привыкли. Ученые пользуются метрической системой мер; для температуры принята стоградусная шкала (шкала Цельсия). Метрическая система удобна тем, что она является десятичной системой, и если этой системой будет пользоваться все, то можно будет избежать множества затруднений. Недавно на Одиннадцатой конференции по мерам и весам, состоявшейся в Париже, был принят новый международный эталон длины, дано новое определение единицы времени — секунды и принято решение о проведении исследований с целью дать новое определение единицы объема — литру.



Р и с. 9. В качестве международного эталона длины выбрана длина волны оранжево-красного света, испускаемого лампой с криптоном-86, показанной на рисунке.



Р и с. 10. Сравнение единиц измерения метрической и английской систем.

Единицей длины в метрической системе является метр, равный одной десятиллионной части расстояния от экватора до Северного полюса. В течение многих лет международным эталоном метра было расстояние между двумя линиями, гравированными на бруске из платино-иридиевого сплава, хранившемся в Париже. Согласно новому определению, утвержденному Одиннадцатой конференцией, за эталон метра принята величина, равная 1 650 763,73 длины волны оранжево-красной линии криптона-86 (рис. 9). Метр эквивалентен 39,37 дюйма. Сантиметр равен одной сотой части метра, миллиметр — одной тысячной части метра, или одной десятой части сантиметра. Фут содержит приблизительно 30 сантиметров, а дюйм — около 2,5 сантиметра (рис. 10).

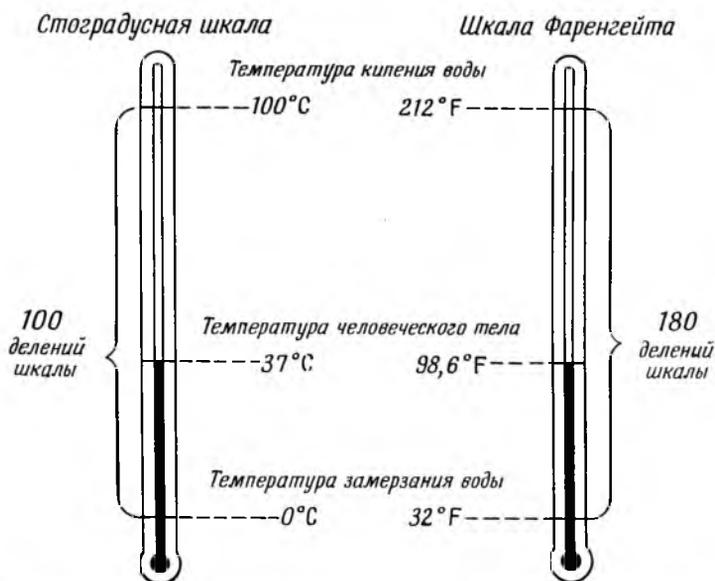
Для перечисленных единиц длины введены следующие обозначения: *м* (метр), *см* (сантиметр), *мм* (миллиметр); соотношение между ними можно просто выразить следующим образом: $1 \text{ м} = 100 \text{ см} = 1000 \text{ мм}$.

Эталоном веса является килограмм, равный весу платино-иридиевого блока, хранящегося в Международном бюро мер и весов. В одном килограмме приблизительно 2,2 фунта. Грамм равен одной тысячной части килограмма, а миллиграмм — одной тысячной части грамма (рис. 10). Для этих единиц приняты обозначения: *кг* (килограмм), *г* (грамм), *мг* (мил-

лиграмм). В современной химии весовые количества часто выражают в микрограммах. Микрограмм равен одной тысячной миллиграмма; для него принято обозначение *мкг* [а также $\mu\text{г}$ или γ (гамма)]. Соотношение между единицами веса можно выразить следующим образом: $1 \text{ кг} = 1000 \text{ г}$; $1 \text{ г} = 1000 \text{ мг}$; $1 \text{ мг} = 1000 \text{ мкг}$.

Литр служит единицей объема; он равен объему, занимаемому килограммом чистой воды при 4° стоградусной шкалы (температура, при которой данный объем воды обладает наибольшим весом). Литр несколько больше, чем кварта (рис. 10). Миллилитр равен одной тысячной части литра; такую же величину составляет приблизительно и кубический сантиметр. Обычно мы считаем, что литр содержит 1000 миллилитров, или 1000 кубических сантиметров. Микролитр, иногда называемый лямбда (λ), равен одной тысячной части миллилитра. Современные микрометоды исследования часто требуют для проведения анализов микролитровых объемов. Жидкая унция равна приблизительно 30 кубическим сантиметрам; чайная ложка содержит около 4 кубических сантиметров. Для единиц объема приняты обозначения: *л* (литр), *мл* (миллилитр), *см³* (кубический сантиметр), $\mu\text{л}$ (микролитр).

В США при измерении температуры широко пользуются шкалой Фа-



Р и с. 11. Сто делений стоградусной шкалы (шкалы Цельсия) соответствуют 180 делениям шкалы Фаренгейта. Отсюда 1 деление стоградусной шкалы равно $\frac{9}{5}$ деления шкалы Фаренгейта, а 1 деление шкалы Фаренгейта равно $\frac{5}{9}$ деления стоградусной шкалы.

ренгейта. По этой шкале температура заморзания воды равна 32°F , а температура кипения воды — 212°F . В научной работе эту систему заменили более простой стоградусной шкалой, основанной на температурах заморзания и кипения воды: температура заморзания принята равной 0°C , а температура кипения 100°C .

Сравнение этих двух термометрических шкал дано на рис. 11.

Температуру по одной шкале можно легко перевести в соответствующую температуру по другой шкале.

Метод перевода градусов одной шкалы в градусы другой основан на применении формул:

$$\begin{aligned} ^{\circ}\text{C} &= \frac{5}{9} (^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}), \\ ^{\circ}\text{F} &= \frac{9}{5} (^{\circ}\text{C} + 32^{\circ}). \end{aligned}$$

СТРОЕНИЕ АТОМА

Задолго до разработки научного метода исследования многие философы размышляли о природе вещества. На вид вещество казалось непрерывной массой, и поэтому некоторые философы выдвинули теорию о непрерывности вещества; эта теория имела своих приверженцев. Другие, однако, утверждали, что многократное деление вещества должно привести к дискретным, более уже неделимым частицам. Эти мельчайшие частицы были названы атомами.

ЗАКОНЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

При попытках получить золото алхимики осуществили множество химических реакций, однако они не применяли научный метод для исследования этих реакций. В XVII и XVIII столетиях некоторые химики изучали превращения, происходящие при химических реакциях, а в начале XIX столетия были уже известны некоторые элементы и установлены три закона химических превращений.

Закон сохранения массы. В предыдущей главе уже отмечалось, что вещество и энергия никогда не создаются из ничего и не уничтожаются, а могут только переходить из одной формы в другую. Прежде чем возник интерес к изменениям энергии, сопро-

вождающим химические реакции, некоторые химики показали, что при химических реакциях не происходит изменения массы вещества. Проводя реакции в закрытых сосудах, они показали, что продукты, образующиеся в результате химического превращения, имеют тот же вес, что и исходные продукты. Тщательно проведенные многочисленные опыты по изучению горения и осаждения, а также реакций образования новых веществ привели к формулированию закона сохранения массы. Этот закон устанавливает, что при химическом превращении масса не создается и не уничтожается.

Закон постоянства состава. Дальнейшие исследования природы химических превращений привели к закону постоянства состава. Этот закон можно сформулировать следующим образом: если два или более элемента образуют химическое соединение, то они всегда соединяются в строго определенных весовых соотношениях. Например, вода, образующаяся в результате реакции между газообразными водородом и кислородом, всегда содержит 2 г водорода на каждые 16 г кислорода. Если, скажем, водорода взять больше, чем требуется для соединения с определенным количеством кислорода, то получится смесь, состоящая из воды и избытка газообразного непрореагировавшего водорода.

Из сказанного выше следует, что каждое соединение имеет определенный состав. Поэтому электролиз воды, например, всегда приводит к выделению 2 весовых частей водорода и 16 весовых частей кислорода.

Закон кратных отношений. Еще в результате ранних исследований химических превращений было установлено, что одни и те же два элемента могут в различных экспериментальных условиях образовывать различные соединения. Например, газообразные водород и кислород обычно реагируют с образованием воды, но в электрическом разряде высокой энергии они могут образовать пере-

кись водорода. Аналогичным образом можно показать, что углерод может соединяться с кислородом, образуя при этом либо окись, либо двуокись углерода в зависимости от условий опыта. Из приведенных примеров видно, что весовые количества кислорода, соединившиеся с одним и тем же количеством другого элемента (в данном случае водорода или углерода), относятся между собой, как 1 : 2. Следовательно, закон можно сформулировать так: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то весовые количества одного элемента, соединяющиеся с одним и тем же весовым количеством другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

АТОМНАЯ ТЕОРИЯ ДАЛЬТОНА

Пытаясь объяснить факты, выраженные законами химических превращений, Джон Дальтон, английский школьный учитель, предложил в 1803 году свою атомную теорию. Он высказал предположение, что все элементы состоят из мельчайших невидимых частиц, называемых атомами. Атом, следовательно, можно считать мельчайшей частицей того или иного элемента. Поскольку в настоящее время известны 103 элемента (в 1803 году было известно всего 37 элементов), то естественно предположить, что могут существовать только 103 различных сорта атомов (если, конечно, не будут открыты новые элементы). Дальтон утверждал, что все атомы одного и того же элемента обладают одинаковыми свойствами и имеют один и тот же вес, но отличаются от атомов всех других элементов. В процессе химических превращений атомы могут соединяться с образованием меньших частиц соединений или же меняться местами в этих соединениях. При этом вес отдельных атомов не изменяется.

Закон постоянства состава вытекает, согласно Дальтону, из того факта, что химические соединения образуются в результате сочетания

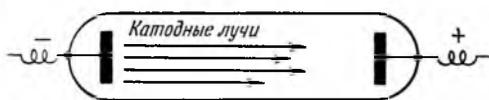
двух или более атомов. Поэтому в образовании химического соединения всегда участвуют определенные числа атомов каждого сорта. Закон кратных отношений объясняется тем, что атомы соединяются между собой в наиболее простых из возможных отношений, например 1 атом А с 1, 2 или 3 атомами В. Такое соединение, как окись углерода, является сочетанием 1 атома углерода с 1 атомом кислорода, тогда как в двуокиси углерода 1 атом углерода соединяется с 2 атомами кислорода. Теория Дальтона объясняла также закон сохранения массы, так как атомы неделимы и не могут быть созданы или уничтожены.

Атомная теория в том виде, в каком она была создана Дальтоном, подверглась в дальнейшем ряду изменений, и многие ее положения оказались несовершенными. Однако не следует недооценивать важность этой теории, так как она явилась вехой, обозначившей начало новой эры в изучении строения химических соединений. После этого прошло более столетия и было получено отчетливое представление о внутренней структуре атома.

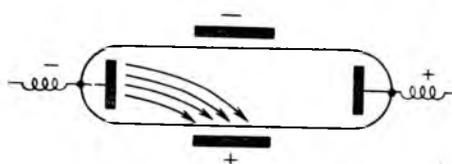
ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ЧАСТИЦЫ

С целью лучшего понимания современных представлений о строении атома рассмотрим сначала элементарные, или субатомные, частицы, являющиеся составными частями атома.

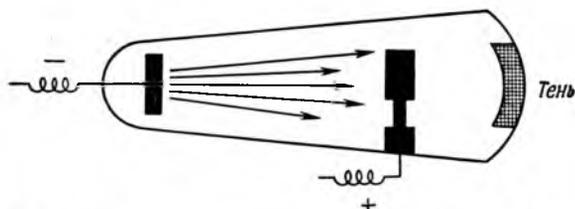
Электроны. Первой элементарной частицей, существование которой удалось установить, был электрон. В 1859 году было открыто интересное явление: при приложении электрического тока к электродам, помещенным в стеклянную вакуумную трубку, наблюдается особого вида излучение от отрицательного электрода — катода (рис. 12). Это явление исследовал Вильям Крукс; в 1879 году он пришел к заключению, что эти катодные лучи, названные им «лучистым веществом», состоят из исключитель-



Р и с. 12. Катодные лучи, испускаемые отрицательным электродом.



Р и с. 14. Отклонение катодных лучей в сторону положительного полюса доказывает, что частицы несут отрицательный заряд.



Р и с. 13. Тень от объекта, помещаемого на пути катодных лучей, доказывает, что эти лучи представляют собой поток частиц.

но малых частиц. Лучи, испускаемые катодом, распространяются со скоростью света и обладают некоторыми примечательными свойствами. По виду они напоминают светло-голубые узкие ленточки, а при соприкосновении со стенками стеклянной трубки вызывают зеленоватую флуоресценцию. Если на пути лучей поставить металлическую «мишень», металл нагреется и отбросит тень на противоположную от катода сторону трубки (рис. 13). Если трубку поместить между двумя электрически заряженными пластинками или между полюсами электромагнита, то лучи отклонятся в сторону положительно заряженной пластинки или положительного полюса магнита (рис. 14).

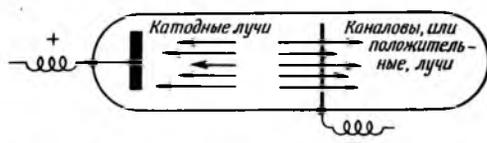
На основании этих наблюдений был сделан вывод, что катодные лучи представляют собой поток отрицательно заряженных частиц, испускаемых катодом под действием электрического тока. Так как катоды, приготовленные из множества различных элементов, испускают одни и те же частицы, естественно было заключить, что такие частицы являются составными частями атомов всех элементов.

Эти отрицательно заряженные частицы получили название электронов, и к 1900 году были точно определены

их скорость, масса и заряд. Масса электрона составляет $9,1 \cdot 10^{-28}$ г, т. е. примерно $1/1837$ часть массы атома водорода — самого легкого из атомов*. Заряд электрона равен $4,8 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц; так как этот заряд наименьший из всех известных электрических зарядов, то обычно говорят, что он составляет -1 . Всем хорошо знакомы многочисленные приложения электричества в жизни и быту, но не все могут точно определить, что такое электричество. Принято говорить, что электричество — это поток электронов, движущихся со скоростью, близкой к скорости света.

Протоны. Многочисленные наблюдения приводят к выводу, что все вещества электрически нейтральны. Так, например, не ощущается удара тока при прикосновении к куску металла, камня или дерева; даже чувствительные измерительные приборы не обнаруживают электричества в этих телах. Из факта электрической нейтральности веществ можно сделать вывод, что все вещества или соединения состоят из равных количеств положительных и отрицательных единиц электричества.

* Очень малые числа, как, например, $9,1 \cdot 10^{-28}$ или $4,8 \cdot 10^{-10}$, часто выражают в виде числа, умноженного на 10 в отрицательной степени. Так, 10 000 000 000 записывают как 10^{10} , а дробь $1/10\,000\,000\,000$ как $0,0000000001$ или $1/10^{10}$, или $1 \cdot 10^{-10}$. Следовательно, $4,8 \cdot 10^{-10}$ это не что иное, как $0,00000000048$.



Р и с. 15. Каналовые, или положительные, лучи, образующиеся из следов газа в катодной трубке.

Более детальные исследования с применением вакуумных трубок, снабженных перфорированными катодами, позволили обнаружить положительные лучи, проходящие сквозь отверстия, или каналы, катода. Эти положительные, или каналовые, лучи образовывались из небольшого числа молекул газа, оставшихся в эвакуированной трубке. При соударении потока электронов с этими электрически нейтральными молекулами газа от последних отрывалась часть внешних электронов и оставались положительно заряженные частицы. Положительные частицы мгновенно притягивались катодом и, поскольку катод был перфорирован, проходили сквозь него и направлялись в сторону, противоположную направлению катодных лучей (рис. 15). По свойствам положительные лучи были аналогичны катодным (хотя масса их изменялась в зависимости от природы газа, находившегося в трубке), а заряд частиц составлял $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., или же был кратен этому числу. Если трубка была первоначально наполнена водородом, то масса частиц оказывалась практически равной массе атома водорода ($1,66 \cdot 10^{-24}$ г). Эти частицы, представлявшие собой наименьшие единицы массы с положительным зарядом, равным $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., получили название протонов. Поскольку и электрон и протон обладают зарядом, равным $4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., то принято говорить о заряде -1 для электрона и заряде $+1$ для протона.

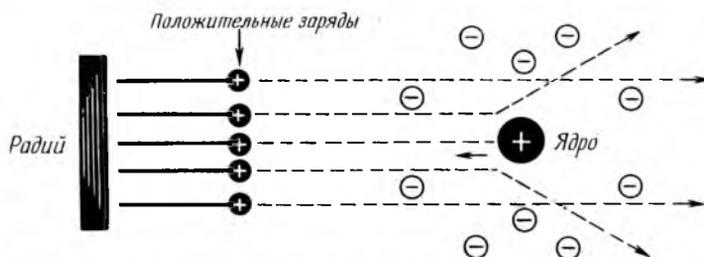
Нейтроны. Некоторое время считалось, что электрон и протон являются единственными элементарными субатомными частицами. До 1932 года строение атома объясняли в предположении, что ядро состоит из про-

тонов и электронов. Такое сочетание электрона с протоном электрически нейтрально и обладает массой, приблизительно равной массе протона. Открытие в 1932 году новой структурной единицы — нейтрона расширило познания в области строения атомного ядра. Новая частица не несет электрического заряда, и поэтому ее не удалось обнаружить при исследованиях катодных и каналовых лучей. Принято считать, что нейтрон представляет комбинацию протона и электрона. Последние исследования действительно подтвердили существование такой комбинации и продемонстрировали, что масса нейтрона равна сумме масс протона и электрона. Было установлено также, что нейтрон неустойчив в свободном состоянии: в вакууме он распадается на протон, электрон и еще одну малоизученную частицу — антинейтрино.

Краткая сводка сведений об элементарных частицах. Прежде чем перейти к рассмотрению строения атома, целесообразно суммировать сведения о трех описанных выше элементарных частицах: 1) электрон, несущий отрицательный заряд и обладающий массой, равной $1/1837$ части массы атома водорода; 2) протон, несущий положительный заряд и обладающий массой, равной единице, т. е. массой атома водорода без одного электрона; 3) нейтрон, электрически нейтральный и обладающий массой, равной единице; считается, что нейтрон состоит из одного протона и одного электрона. Более точные значения для масс этих трех частиц приведены ниже:

Частица	Масса	Заряд
Электрон	0,00055	-1
Протон	1,00742	$+1$
Нейтрон	1,00797	0

Кроме электрона, протона и нейтрона, известно еще несколько элементарных частиц, но их значение в атомном ядре еще недостаточно выяснено. Недавно были открыты «античастицы», например антипротон и антинейтрон. При столкновении протона с антипротоном происходит



Р и с. 16. Бомбардировка α -частицами атомов металла, из которого изготовлена тонкая фольга.

превращение их в более легкие частицы, например μ -мезоны, которые в свою очередь превращаются в еще более легкие частицы.

СТРОЕНИЕ АТОМА

Вскоре после открытия протона, в 1911 году, некоторые исследователи предприняли попытки описать строение атома. Один из экспериментов, поставленных с этой целью, заключался в бомбардировке очень тонких листочков из золотой фольги α -частицами (подробнее см. в гл. 4). Было известно, что α -частицы испускаются радием, а также что они несут положительный заряд и имеют небольшую массу. При бомбардировке этими частицами золотой фольги наблюдалось несколько явлений. Одни частицы проходили сквозь фольгу и продолжали прямолинейное движение, другие также проходили сквозь фольгу, но изменяли свое направление, а третьи отражались поверхностью фольги. Английский физик Резерфорд объяснил такое рассеяние α -частиц, предположив, что атомы металлической фольги состоят из небольших положительно заряженных тяжелых ядер, окруженных электронами, расположенными на сравнительно больших расстояниях от ядра. Большинство α -частиц проходит через пустое пространство атома, но некоторые из них несколько изменяют свое направление; это происходит в тех случаях, когда α -частицы приближаются к положительно заряженному ядру настолько, что последнее начинает их отталкивать (рис. 16).

На основании этих своих выводов Резерфорд пришел к представлению

об атоме как о миниатюрной солнечной системе. Согласно Резерфорду, атом состоит из небольшого положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами, которые вращаются вокруг него по круговым или эллиптическим орбитам на сравнительно большом расстоянии, подобно тому как планеты вращаются вокруг Солнца. Уже после разработки этой теории были открыты нейтрон и некоторые другие элементарные частицы. В настоящее время можно наглядно представить модель атома как миниатюрную солнечную систему с небольшим компактным ядром внутри и вращающимися вокруг него орбитальными, или планетарными, электронами. Ядро состоит из протонов и нейтронов, а электроны распределены по нескольким оболочкам на различных расстояниях от ядра *.

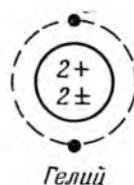
Известно, что в солнечной системе вокруг Солнца на огромных расстояниях одна от другой вращаются сравнительно небольшие планеты. Нечто подобное представляет собой и атом, в котором планетарные электроны вращаются вокруг небольшого компактного ядра на относительно больших от него расстояниях со скоростями, превышающими 160 000 км/сек. Некоторое представление о том, сколь велико пространство между электронами и ядром в атоме, можно получить из следующего примера. Если все электроны и ядра атомов всех соединений на земле спрессовать в плотную компактную массу,

* Важнейшую роль в создании планетарной модели атома сыграли работы датского физика Нильса Бора. — *Прим. перев.*

то получится шар диаметром около 0,8 км. Вес этого шара будет равен весу всей Земли, а плотность настолько высока, что кубик с длиной ребра 1 см, вырезанный из этого материала, весил бы около 100 млн. т. Суммируя представления об атоме, можно сказать, что атом представляет собой частицу вещества, в которой электронные облака малой плотности окружают небольшую плотную массу из протонов и нейтронов.

Ядро. Ядро, которое практически полностью определяет вес всего атома, состоит в основном из протонов и нейтронов. Диаметр ядра составляет приблизительно 0,0001 часть диаметра всего атома. Как уже отмечалось, протон несет элементарный заряд положительного электричества в отличие от электрона, являющегося элементарным зарядом отрицательного электричества. Масса протона близка к массе атома водорода; она принята за единицу атомного веса. Заряд нейтрона равен нулю, а масса почти такая же, как у протона. Число положительно заряженных протонов в ядре равно атомному, или порядковому, номеру атома; в то же время этот номер равен числу отрицательно заряженных электронов, расположенных вне ядра. Поскольку каждый протон или нейтрон вносит одну единицу в вес атома, атомный вес равен общему числу протонов и нейтронов в ядре.

Простейшие атомы. Самая простая атомная структура — это атом водорода, атомный номер и атомный вес которого равны 1. Так как все атомы электрически нейтральны, то число протонов в них должно равняться числу планетарных электронов. Следовательно, атом водорода можно представить состоящим из ядра, содержащего 1 протон, и планетарного электрона, вращающегося вокруг этого ядра на большом от него удалении. К сожалению, графически изобразить структуру атома невозможно, хотя нередко и предпринимались попытки наглядно показать соотношение между небольшим тяжелым яд-



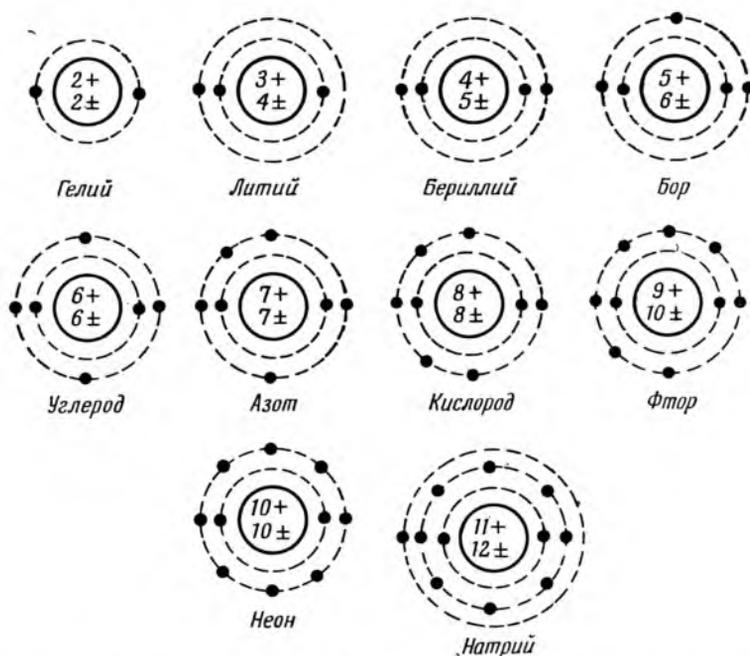
Р и с. 17. Изображение строения атома гелия.



Р и с. 18. Первые четыре электронные оболочки атомов.

ром и вращающимися вокруг него планетарными электронами. Давалось плоское двумерное и более точное трехмерное изображение электронной орбиты; делались попытки воссоздать картину атома на основании «волномеханической» теории строения атома, согласно которой атом состоит из центрального ядра, окруженного электронным облаком переменной плотности, а также представить распределение электронов на различных «уровнях энергии» в пределах одной и той же оболочки (это представление будет рассмотрено в следующем разделе). Однако в настоящее время ни одна из этих концепций не может претендовать на исчерпывающе точное выражение строения атома; данная проблема еще не нашла окончательного решения.

Следующий за водородом атом гелия вчетверо тяжелее атома водорода. Этот атом можно представить состоящим из ядра, содержащего 2 протона, и двух планетарных электронов (рис. 17). Такая картина, однако, не верна, так как атом гелия вчетверо тяжелее атома водорода и, следовательно, должен содержать в ядре еще две частицы, чтобы вес его



Р и с. 19. Структура атомов десяти элементов.

составлял четыре единицы. Нужно допустить, следовательно, что в ядре атома гелия, кроме двух протонов, содержатся и два нейтрона.

Электронные оболочки. Планетарные электроны, которые можно представить как в виде облака, так и в виде отдельных частиц, вращаются вокруг ядра по концентрическим орбитам или оболочкам, подобно тому как планеты вращаются по определенным орбитам вокруг Солнца. Оболочку, ближайшую к ядру, могут занимать всего два электрона; на второй оболочке, несколько более отдаленной от ядра, могут расположиться 8 электронов; третья, еще более отдаленная, может содержать 18 электронов, хотя здесь 8 электронов могут образовать устойчивую конфигурацию. Рис. 18 показывает максимальное число электронов, могущее помещаться на четырех ближайших к ядру оболочках. Исключение из этого правила, относящееся ко всем оболочкам, кроме *K*-оболочки, состоит в том, что когда оболочки являются в атоме внешними, они могут вмещать не более 8 электронов. На каждой после-

дующей орбите, или оболочке, электроны находятся на более высоком уровне энергии, чем на предыдущем. На этом основании оболочки, или орбиты, иногда называют уровнями энергии.

Как уже отмечалось, воспроизвести графически истинную картину строения атома не представляется возможным; тем не менее для атомов с малыми атомными весами двумерная схема может оказаться полезной для понимания состава ядра и конфигурации электронов. Из рис. 19 видно, что между атомным номером и атомным весом, с одной стороны, и составом ядра — с другой, существует определенная связь. Что касается электронной конфигурации, то она характеризует некоторые свойства атомов. Так, например, гелий и неон являются инертными газами и не вступают в реакции с другими элементами*. Химическая пассивность этих элементов определяется

* Как показали новейшие исследования, более тяжелые инертные газы — криптон, ксенон и радон — образуют ряд химических соединений. — *Прим. перев.*

устойчивостью конфигурации планетарных электронов их внешних оболочек. В атоме гелия первая оболочка заполнена двумя электронами, а в атоме неона первые две оболочки содержат соответственно два и восемь электронов. Сродство к другим атомам и химическая реакционная способность элементов, расположенных между гелием и неоном (см. рис. 19), в значительной степени зависят от распределения электронов на их внешних незаполненных оболочках. Эти электроны называются валентными электронами. В атоме натрия первые две электронные оболочки заполнены, так что дополнительный электрон должен занять следующий, третий уровень и начать тем самым новый ряд химически активных атомов между инертными газами неоном и аргоном.

Атомы элементов с большими атомными весами также можно изобра-

зить подобным образом, но эта операция становится все более и более громоздкой, хотя число планетарных электронов каждой оболочки, или уровня энергии, известно. Оболочки нумеруют последовательно от первой до седьмой, причем седьмая — наиболее удаленная от ядра. Широко принято обозначать оболочки буквами соответственно *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P* и *Q*. Электронные конфигурации всех элементов приведены в табл. 1.

Описанная картина строения атома основана на сравнительно легко доступной для понимания гипотезе, однако по мере развития исследований начали вырисовываться новые детали, потребовавшие более глубокого изучения. Так, например, было установлено, что не все электроны данной оболочки имеют одну и ту же энергию и что положение электрона по отношению к ядру лучше всего

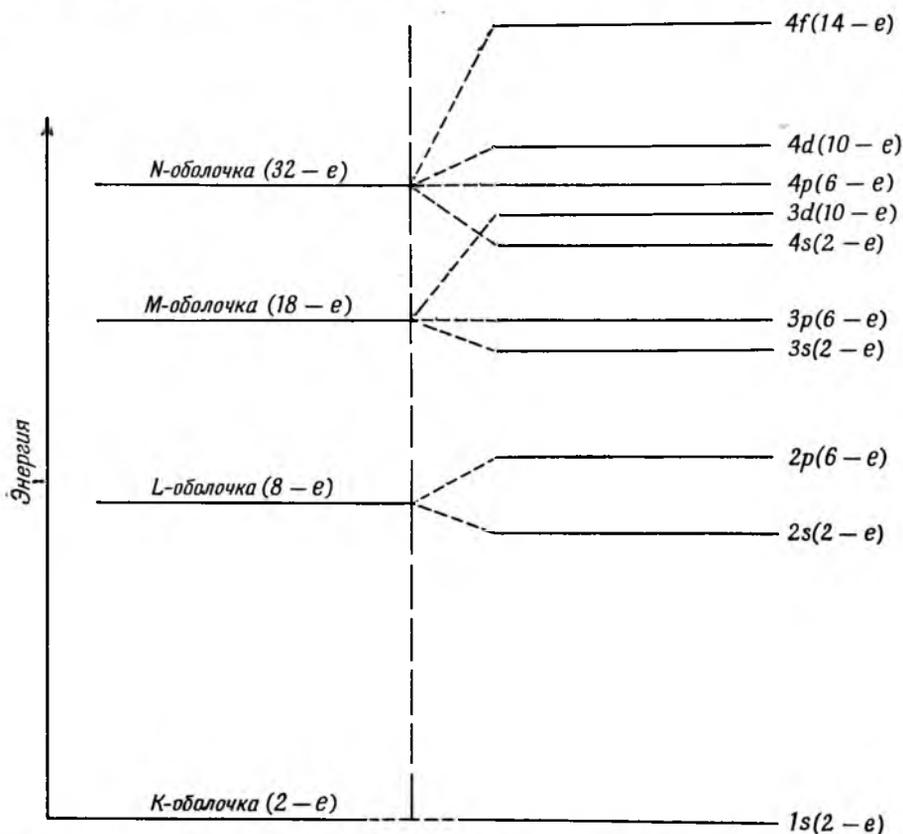


Рис. 20. Уровни и подуровни энергии в первых четырех электронных оболочках.

Электронные конфигурации

Элемент	Символ	Атомный номер	Электронные конфигурации							Элемент	Символ	Атомный номер	Электронные конфигурации								
			K	L	M	N	O	P	Q				K	L	M	N	O	P	Q		
Водород	H	1	1							Палладий	Pd	46	2	8	18	18					
Гелий	He	2	2							Серебро	Ag	47	2	8	18	18	1				
Литий	Li	3	2	1						Кадмий	Cd	48	2	8	18	18	2				
Бериллий	Be	4	2	2						Индий	In	49	2	8	18	18	3				
Бор	B	5	2	3						Олово	Sn	50	2	8	18	18	4				
Углерод	C	6	2	4						Сурьма	Sb	51	2	8	18	18	5				
Азот	N	7	2	5						Теллур	Te	52	2	8	18	18	6				
Кислород	O	8	2	6						Иод	I	53	2	8	18	18	7				
Фтор	F	9	2	7						Ксенон	Xe	54	2	8	18	18	8				
Неон	Ne	10	2	8						Цезий	Cs	55	2	8	18	18	8	1			
Натрий	Na	11	2	8	1					Барий	Ba	56	2	8	18	18	8	2			
Магний	Mg	12	2	8	2					Лантан	La	57	2	8	18	18	9	2			
Алюминий	Al	13	2	8	3					Церий	Ce	58	2	8	18	20	8	2			
Кремний	Si	14	2	8	4					Празеодим	Pr	59	2	8	18	21	8	2			
Фосфор	P	15	2	8	5					Неодим	Nd	60	2	8	18	22	8	2			
Сера	S	16	2	8	6					Прометий	Pr	61	2	8	18	23	8	2			
Хлор	Cl	17	2	8	7					Самарий	Sm	62	2	8	18	24	8	2			
Аргон	Ar	18	2	8	8					Европий	Eu	63	2	8	18	25	8	2			
Калий	K	19	2	8	8	1				Гадолиний	Gd	64	2	8	18	26	8	2			
Кальций	Ca	20	2	8	8	2				Тербий	Tb	65	2	8	18	27	8	2			
Скандий	Sc	21	2	8	9	2				Диспрозий	Dy	66	2	8	18	28	8	2			
Титан	Ti	22	2	8	10	2				Гольмий	Ho	67	2	8	18	29	8	2			
Ванадий	V	23	2	8	11	2				Эрбий	Er	68	2	8	18	30	8	2			
Хром	Cr	24	2	8	13	1				Тулий	Tu	69	2	8	18	31	8	2			
Марганец	Mn	25	2	8	13	2				Иттербий	Yb	70	2	8	18	32	8	2			
Железо	Fe	26	2	8	14	2				Лютеций	Lu	71	2	8	18	32	9	2			
Кобальт	Co	27	2	8	15	2				Гафний	Hf	72	2	8	18	32	10	2			
Никель	Ni	28	2	8	16	2				Тантал	Ta	73	2	8	18	32	11	2			
Медь	Cu	29	2	8	18	1				Вольфрам	W	74	2	8	18	32	12	2			
Цинк	Zn	30	2	8	18	2				Рений	Re	75	2	8	18	32	13	2			
Галлий	Ga	31	2	8	18	3				Осмий	Os	76	2	8	18	32	14	2			
Германий	Ge	32	2	8	18	4				Иридий	Ir	77	2	8	18	32	15	2			
Мышьяк	As	33	2	8	18	5				Платина	Pt	78	2	8	18	32	17	1			
Селен	Se	34	2	8	18	6				Золото	Au	79	2	8	18	32	18	1			
Бром	Br	35	2	8	18	7				Ртуть	Hg	80	2	8	18	32	18	2			
Криптон	Kr	36	2	8	18	8				Таллий	Tl	81	2	8	18	32	18	3			
Рубидий	Rb	37	2	8	18	8	1			Свинец	Pb	82	2	8	18	32	18	4			
Стронций	Sr	38	2	8	18	8	2			Висмут	Bi	83	2	8	18	32	18	5			
Итрий	Y	39	2	8	18	9	2			Полоний	Po	84	2	8	18	32	18	6			
Цирконий	Zr	40	2	8	18	10	2			Астатин	At	85	2	8	18	32	18	7			
Ниобий	Nb	41	2	8	18	12	1			Радон	Rn	86	2	8	18	32	18	8			
Молибден	Mo	42	2	8	18	13	1			Франций	Fr	87	2	8	18	32	18	8	1		
Технеций	Tc	43	2	8	18	14	1			Радий	Ra	88	2	8	18	32	18	8	2		
Рутений	Ru	44	2	8	18	15	1			Актиний	Ac	89	2	8	18	32	18	9	2		
Родий	Rh	45	2	8	18	16	1			Торий	Th	90	2	8	18	32	18	10	2		

Продолжение табл. 1

Элемент	Символ	Атомный номер	Электронные конфигурации							Элемент	Символ	Атомный номер	Электронные конфигурации						
			K	L	M	N	O	P	Q				K	L	M	N	O	P	Q
Протактиний	Ra	91	2	8	18	32	20	9	2	Калифорний	Cf	98	2	8	18	32	27	9	2
Уран	U	92	2	8	18	32	21	9	2	Эйнштейний	Es	99	2	8	18	32	28	9	2
Нептуний	Np	93	2	8	18	32	22	9	2	Фермий	Fm	100	2	8	18	32	29	9	2
Плутоний	Pu	94	2	8	18	32	23	9	2	Менделевий	Md	101	2	8	18	32	30	9	2
Америций	Am	95	2	8	18	32	24	9	2	Нобелий	No	102	2	8	18	32	31	9	2
Кюрий	Cm	96	2	8	18	32	25	9	2	Лоуренсий	Lr	103	2	8	18	32	32	9	2
Берклий	Bk	97	2	8	18	32	26	9	2										

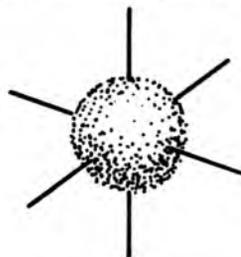
можно объяснить на основе представления об атомных орбиталях. Для того чтобы показать сложность современных представлений о строении атома, рассмотрим вкратце эти вопросы.

Подуровни энергии. Как уже отмечалось, чем более отдалена электронная оболочка от ядра, тем более высокому уровню энергии она соответствует. Однако и в пределах данной оболочки электроны обладают различными энергиями, а следовательно, располагаются на одной или более подоболочках, или подуровнях энергии. *K*-оболочка состоит из одного уровня, *L*-оболочка имеет два подуровня, *M*-оболочка — три, а *N*-оболочка — четыре. Как показано на рис. 20, самый низкий уровень данной оболочки обозначается буквой *s*, следующий, более высокий — буквой *p*; затем следуют *d*- и *f*-подуровни.

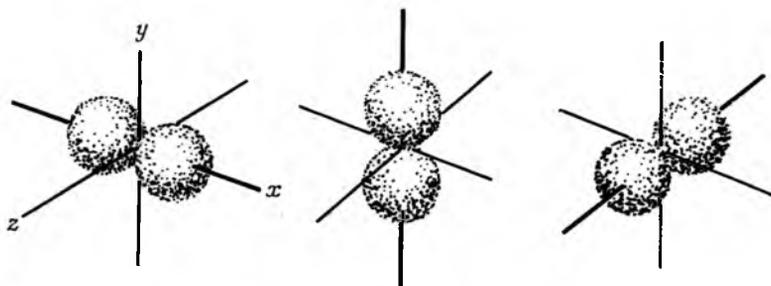
Атомные орбитали. В 1926 году Эрвин Шредингер развил математическую теорию, уравнения которой описывают энергетические состояния электрона в атоме. Эти уравнения получили название волновых уравнений, так как они показывают, что электрон обладает свойствами как волны, так и частицы. Волновое уравнение не может зафиксировать положение электрона в какой-либо определенный момент, но дает вероятность нахождения электрона в определенном месте пространства. Эта область в пространстве, в которой вероятность пребывания электрона

максимальна, называется орбиталью. В зависимости от энергии электрона орбитали могут иметь различные размеры и форму. Принято рассматривать электрон как облако, форма которого и является формой орбитали. Плотность электронного облака изменяется в зависимости от концентрации отрицательного заряда, иначе говоря, от электронной плотности.

Орбиталь, соответствующая самому низкому уровню энергии, называется *1s*-орбиталью и может быть представлена в виде сферы с центром в ядре атома (рис. 21). На несколько большем расстоянии от ядра расположена соответствующая следующему более высокому уровню энергии *2s*-орбиталь. Далее следуют три орбитали с равной энергией, называемые *2p*-орбиталями. В отличие от *s*-орбиталей каждая *2p*-орбиталь может быть представлена двумя сферами, расположенными на оси, перпендикулярной осям других *2p*-орбиталей (рис. 22). Для *s*-электронов характерно однородное сферическое пространство



Р и с. 21. Атомная орбиталь. *s*-Орбиталь с ядром в центре.

Р и с. 22. Атомные орбитали. *p*-Орбитали с взаимно перпендикулярными осями.

распределение вокруг ядра атома (рис. 21), тогда как *p*-электроны образуют две сферы по обе стороны от ядра, а *p*-подоболочка содержит три такие орбитали, ориентированные перпендикулярно друг другу (рис. 22). На более высоких уровнях энергии, дальше от ядра, электроны занимают *d*-подоболочку с пятью орбиталями и затем *f*-подоболочку с семью орбиталями; пространственное распределение электронов на этих подуровнях значительно более сложно.

Электронная конфигурация атома зависит от распределения электронов по различным орбиталям. Конфигурации электронов для первых десяти элементов приведены в табл. 2.

На основании данных этой таблицы можно сделать некоторые важные выводы. Наиболее существенно то, что одну атомную орбиталь могут занимать всего лишь два электрона. Кроме того, заполнение каждой последующей орбитали начинается лишь после того, как заканчивается заполнение предыдущей. В том случае когда имеется несколько орбиталей равной энергии, ни одна не может быть занята электронной парой, пока на других не расположится хотя бы по одному электрону. Электронные конфигурации элементов определяют их положение в периодической таблице, а также их химические свойства; этот вопрос рассмотрен в последующих разделах.

Таблица 2

Электронные конфигурации первых десяти элементов

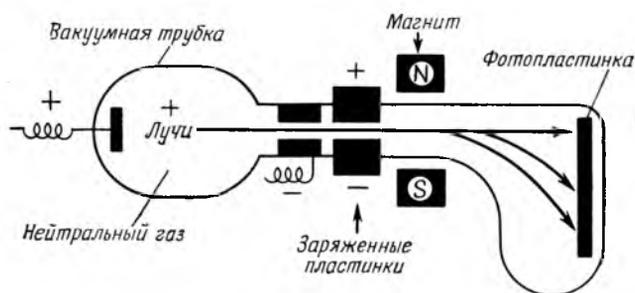
	1s	2s	2p		
H	○				
He	○○				
Li	○○	○			
Be	○○	○○			
B	○○	○○	○		
C	○○	○○	○○	○	
N	○○	○○	○○	○○	○
O	○○	○○	○○	○○	○○
F	○○	○○	○○	○○	○○
Ne	○○	○○	○○	○○	○○

АТОМНЫЕ ВЕСА

Атомные веса большинства элементов были известны намного раньше, чем была разработана теория строения атома. Взвесить отдельный атом, конечно, невозможно, но можно найти, применив довольно сложные методы, веса равных количеств (нескольких миллионов) различных атомов. Например, путем взвешивания равных количеств атомов водорода, кислорода и серы нашли, что атомы кислорода весят приблизительно в 16 раз больше, чем атомы водорода, и вдвое меньше, чем атомы серы. В результате ряда измерений для кислорода был принят атомный вес 16 и на этом основании была построена шкала атомных весов, которой в течение многих лет с успехом пользовались химики. После того как был установлен изотопный состав кислорода, физики положили в основу новой шкалы не природный кислород, а его изотоп O^{16} . Химики же продолжали пользоваться старой шкалой, в результате чего начиная примерно с 1930 года существовали две системы атомных весов: физическая и химическая. Только в 1961 году Международный союз чистой и прикладной химии и Международный союз чистой и прикладной физики согласились применять одну и ту же шкалу атомных весов, основанную на использовании в качестве стандарта изотопа углерода C^{12} , вес которого был принят равным 12,0000.

Для определения атомных весов различных элементов применялось множество различных методов, но ввиду их сложности здесь рассма-

тривается только один наиболее современный и точный метод, основанный на применении масс-спектрографа. Масс-спектрограф состоит из катодной трубки, содержащей следы исследуемого элемента в газообразном состоянии, катода с отверстием в центре, электрически заряженных пластинок, мощного магнита и фотопластинки, расположенной в конце вакуумной камеры (рис. 23). Во время работы прибора поток электронов бомбардирует нейтральные молекулы газа и образует положительно заряженные частицы. Эти частицы, состоящие из атомных ядер изучаемого элемента, проходят через отверстие в катоде и подвергаются действию мощных электрического и магнитного полей, в результате чего отклоняются от прямолинейного пути. Величина отклонения зависит от скорости, заряда и массы частиц. Путем соответствующего регулирования тока, подаваемого на катодную трубку, заряда пластинок и положения магнита можно добиться, чтобы частицы с одинаковыми зарядами и массами всегда попадали в одно и то же место фотопластинки. Тогда частицы с различными зарядами и массами будут попадать в различные места фотопластинки, и в результате на ней появится ряд линий, каждая из которых будет отвечать частице с определенным отношением заряда к массе. Из положения этих линий можно вычислить массы атомов, содержащихся в исследуемом газе. Таким образом, применение масс-спектрографа позволяет с большой точностью определять атомные веса элементов.

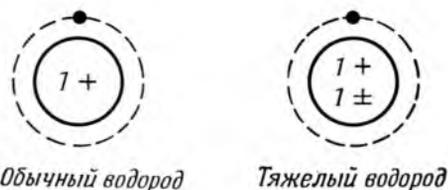


Р и с. 23. Принципиальная схема масс-спектрографа.

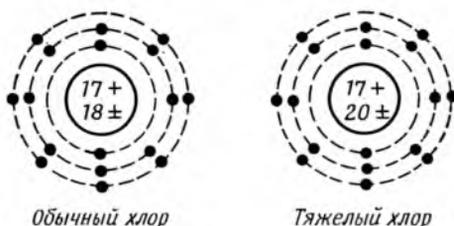
ИЗОТОПЫ

Долгое время существовало мнение, что все атомы данного элемента имеют один и тот же вес. Для некоторых элементов это подтвердилось: атомы их давали всего одну линию на фотопластинке масс-спектрографа. Однако дальнейшие исследования с помощью масс-спектрографа показали, что некоторые элементы содержат атомы, веса которых отличаются от значений, определенных ранее другими методами. В 1932 году Гарольд Юри нашел, что, кроме обычного водорода, существует разновидность водорода с вдвое большей массой. Этот тяжелый водород получил название дейтерия, а воду, содержащую дейтерий вместо обычного водорода, назвали тяжелой водой. В результате этих и последующих исследований было установлено, что в ряде случаев атомы одного и того же элемента обладают различными массами; такие атомы получили название изотопов. Существование множества изотопов различных элементов было доказано благодаря применению масс-спектрографа. Оказалось, что почти все элементы имеют по крайней мере два изотопа, а у свинца обнаружено 14 изотопов, массы которых изменяются от 203 до 216. Атомные веса элементов, приводимые в таблицах атомных весов, представляют собой средние веса всех изотопов соответствующих элементов.

Существование изотопов можно без труда объяснить на основе теории строения атома. Например, обычный водород имеет ядро, содержащее один протон, окруженное оболочкой с одним планетарным электроном,



Р и с. 24. Структура двух изотопов водорода.



Р и с. 25. Структура двух изотопов хлора.

а ядро тяжелого водорода, или дейтерия, содержит один протон и один нейтрон — отсюда атомный вес дейтерия и равен двум (рис. 24). В качестве другого примера можно привести хлор. Ядро атома обычного хлора содержит 17 протонов и 18 нейтронов, что дает атомный вес 35, тогда как тяжелый хлор имеет в своем ядре два избыточных нейтрона и соответственно атомный вес 37 (рис. 25). Газообразный хлор, применяющийся для обезвреживания воды или в лаборатории, представляет собой смесь обычного и тяжелого хлора и имеет атомный вес 35,46. На основании соображений, вытекающих из теории строения атома, изотопы можно определить как атомы, которые имеют один и тот же атомный номер, но различные атомные веса. Это означает, что в ядрах изотопов содержится различное число нейтронов. Число протонов и электронов в изотопах одного элемента одинаково, и поэтому изотопы обладают одинаковыми химическими свойствами. В природных смесях установлено около 300 различных изотопов, подобных изотопам водорода и хлора.

СИМВОЛЫ АТОМОВ

При исследовании элементов и химических реакций, в которых они принимают участие, часто бывает неудобно писать полное название элемента. Поэтому химики условились выражать все 103 элемента при помощи символов, т. е. определенного рода сокращений, химических знаков. В старину символы, применявшиеся алхимиками, ассоциировались с названиями небесных светил

и были предназначены хранить тайну открытий. Современную систему символов элементов старались сделать возможно более простой и доступной всем химикам. Некоторые элементы обозначаются первой буквой их латинского названия: например, кислород (Oxygenium) O, азот (Nitrogenium) N, углерод (Carboneum) C, водород (Hydrogenium) H. В тех случаях когда первая буква для двух элементов совпадает, символ дополняется второй буквой: Cl — хлор, Hf — гафний, Ba — барий, Cu — медь (Cuprum) и т. д. Ниже приведены символы для некоторых наиболее важных элементов; в скобках даны латинские названия элементов.

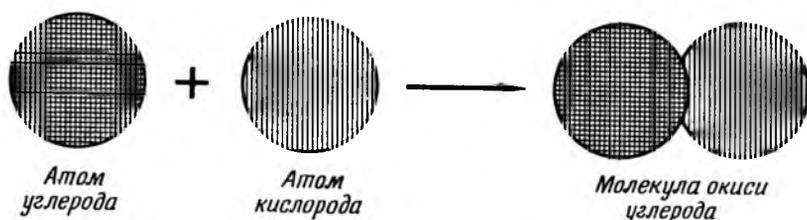
Элемент	Символ
Азот (Nitrogenium)	N
Алюминий (Aluminium)	Al
Барий (Barium)	Ba
Бром (Bromum)	Br
Водород (Hydrogenium)	H
Железо (Ferrum)	Fe
Иод (Iodum)	I
Калий (Kalium)	K
Кальций (Calcium)	Ca
Кислород (Oxygenium)	O
Магний (Magnesium)	Mg
Медь (Cuprum)	Cu
Натрий (Natrium)	Na
Платина (Platinum)	Pt
Радий (Radium)	Ra
Ртуть (Hydrargyrum)	Hg
Свинец (Plumbum)	Pb
Сера (Sulphur)	S
Серебро (Argentum)	Ag
Углерод (Carboneum)	C
Уран (Uranium)	U
Фосфор (Phosphorus)	P
Хлор (Chlorum)	Cl
Цинк (Zincum)	Zn

Эти символы, или сокращенные обозначения, элементов более точно следовало бы называть символами атомов, так как они относятся к одному атому элемента. В химических реакциях они часто обозначают и атомный вес элемента. Например, будучи выражен в граммах, символ O выражает грамм-атомный вес кислорода, или 16 г. Аналогично для углерода C выражает 1 атом углерода, 1 атомный вес, или 12 г углерода.

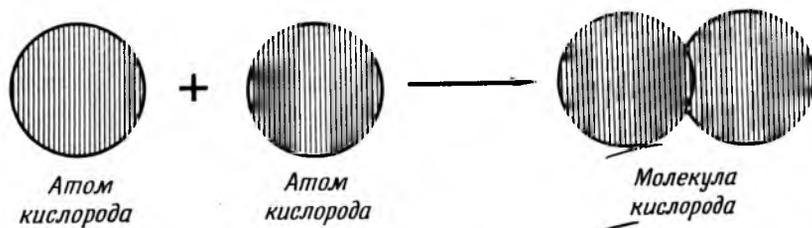
МОЛЕКУЛЫ

Согласно атомной теории Дальтона, атом можно рассматривать как самую малую часть элемента, принимающую участие в химическом превращении. В процессе этих превращений атомы могут соединяться и образовывать мельчайшие частички соединений, причем каждая такая частичка содержит определенное число атомов. Отсюда следует, что каждая самая малая частичка соединения должна содержать такое же количество и такие же сорта атомов, как и все другие частички этого соединения. Эти мельчайшие частички, из которых состоит химическое соединение, называются молекулами. Молекулу следует рассматривать как мельчайшую неделимую частицу соединения, подобно тому как атом является мельчайшей неделимой частицей элемента.

Молекулы наиболее простых соединений содержат по одному атому каждого из двух элементов, образующих это соединение. Примером такого простого соединения может служить окись углерода, состоящая из одного атома углерода и одного атома кислорода (рис. 26). Каждая



Р и с. 26. Соединение одного атома углерода с одним атомом кислорода.



Р и с. 27. Соединение двух атомов кислорода с образованием молекулы кислорода.

молекула воды содержит два атома водорода и один атом кислорода.

Большинство молекул состоит из двух или более различных атомов, но иногда несколько атомов одного элемента могут соединиться между собой и образовать молекулу этого элемента. Чаще всего это происходит тогда, когда элементы при комнатной температуре представляют собой газы (кислород, водород, азот, хлор). Такие газы всегда существуют в молекулярной форме, и в свободном состоянии их молекулы содержат по два атома данного элемента. Примером может послужить кислород, молекула которого представлена на рис. 27. Кислород, как и большинство газов, встречается в природе в молекулярной форме. Такого рода сочетание атомов очень важно учитывать в химических реакциях, в результате которых образуются газообразные молекулы, например кислорода или водорода.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Молекулярный вес легко вычислить, если известны состав соединения и атомные веса всех атомов, из которых это соединение состоит. Молекулярным весом соединения называется сумма атомных весов всех атомов, содержащихся в одной молекуле вещества. Так, например, молекула двуокиси углерода содержит один атом углерода и два атома кислорода. Поскольку атомный вес углерода равен 12, а атомный вес кислорода — 16, молекулярный вес двуокиси углерода легко можно вычислить, суммируя атомные веса элементов, образующих молекулу.

Молекула угольной кислоты содержит два атома водорода, один атом углерода и три атома кислорода.

Элемент	Атомный вес
Углерод	12
Кислород	16
Кислород	16
<hr/>	
Двуокись углерода	44—молекулярный вес

Обычно в химических расчетах атомный вес водорода принимают равным 1; молекулярный вес угольной кислоты также находят путем суммирования.

Элемент	Атомный вес
Водород	1
Водород	1
Углерод	12
Кислород	16
Кислород	16
Кислород	16
<hr/>	
Угольная кислота	62—молекулярный вес

Атомы водорода, углерода и кислорода в этих соединениях имеют свои собственные веса, и эти веса всегда используются при определении молекулярного веса тех соединений, в состав которых данные атомы входят.

Поскольку молекулярный вес соединения выражается суммой атомных весов всех атомов, входящих в состав молекулы, постольку каждое соединение должно иметь постоянный состав. Как известно из закона постоянства состава, элементы всегда входят в соединения в определенных весовых соотношениях. Образцы воды, например полученные из любого источника, всегда содержат

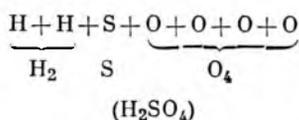
две весовые части водорода на шестнадцать весовых частей кислорода; вода, образуемая из смеси газобразных водорода и кислорода, также всегда содержит эти элементы в таком же соотношении, а избыточные количества водорода или кислорода остаются несвязанными.

Атомные веса элементов и молекулярные веса соединений можно выражать в любых единицах. При выражении их в граммах получаются грамм-атомный вес для элемента и грамм-молекулярный вес для соединения. Таким образом, грамм-молекулярный вес представляет собой сумму грамм-атомных весов атомов в молекуле. Грамм-молекулярный вес двуокиси углерода, например, равен 44, угольной кислоты — 62, воды — 18. Грамм-молекулярный вес каждого соединения относится к такому же числу молекул, как и грамм-молекулярный вес любого другого соединения; так, 44 г двуокиси углерода содержат столько же молекул, что и 62 г угольной кислоты или 18 г воды. Этот закон находит практическое применение при определении концентрации растворов.

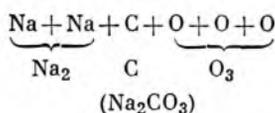
ФОРМУЛЫ

Формула выражает в виде символов состав молекулы вещества. Так как молекулы состоят из атомов, сочетающихся в определенных отношениях, то молекулу можно изобразить посредством комбинации символов атомов. Например, молекула поваренной соли состоит из одного атома натрия и одного атома хлора; поэтому формула ее составляется из символов этих элементов, т. е. NaCl. Если в соединении содержится два или большее число атомов одного элемента, символы не повторяются, а число атомов выражается соответствующей цифрой, расположенной справа внизу у символа данного атома. Например, формула воды H_2O означает, что одна молекула воды содержит два атома водорода и один атом кислорода. Молекула серной

кислоты состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода; ее формула записывается так:



Формула H_2SO_4 выражает 1 молекулу, 1 молекулярный вес или 1 грамм-молекулярный вес серной кислоты, причем последняя величина равна сумме грамм-атомных весов всех атомов в молекуле: двух грамм-атомных весов водорода, одного грамм-атомного веса серы и четырех грамм-атомных весов кислорода. Карбонат натрия состоит из одного атома углерода, двух атомов натрия и трех атомов кислорода; формулу его можно записать следующим образом:



И здесь цифровые индексы помещаются вслед за соответствующим символом атома. Так как атомы большинства газов не существуют в изолированном виде, а объединяются с образованием молекул, формула молекулы водорода записывается H_2 , молекулы азота — N_2 , молекулы кислорода — O_2 .

Для обозначения числа молекул вещества соответствующая цифра ставится перед формулой. Так, $3NaCl$ означает три молекулы хлорида натрия, $2O_2$ — две молекулы кислорода, $4Na_2CO_3$ — четыре молекулы карбоната натрия. Чтобы избежать путаницы между индексами у символов атомов и цифрами, обозначающими число молекул, начинающим можно порекомендовать записывать полную расшифровку формулы. Например, $3H_2SO_4$ следует читать так: три молекулы серной кислоты, каждая из которых состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода.

РАДИОАКТИВНОСТЬ И ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ

Опыты Крукса с катодными трубками, осуществленные в 1879 году, вызвали широкий интерес и послужили стимулом для дальнейшего развития исследований природы катодных лучей. Весьма вероятно, что открытие электронов, рентгеновских лучей, радиоактивности и ядерной энергии было в значительной степени обусловлено исследованиями Крукса и его проникновением в сущность явлений, сопровождающих прохождение электрического тока через разреженные газы.

РАДИОАКТИВНОСТЬ

В 1895 году немецкий физик Рентген обнаружил, что катодная трубка испускает невидимые лучи, способные проникать сквозь непрозрачные тела. Эти лучи получили название рентгеновских, и их свойства также вызвали значительный интерес. В следующем году французский физик Беккерель занялся исследованием некоторых флуоресцирующих веществ, которые могли бы служить источниками этого проникающего излучения. Он полагал, что источником рентгеновских лучей может быть зеленоватая флуоресценция, возникающая при соприкосновении катодных лучей со стеклом трубки. Из испробованных им веществ только соединение урана оказало воздействие

на фотопластинку, защищенную черной бумагой. Беккерель нашел, что все соединения урана обладают свойством испускать подобные проникающие лучи; интенсивность этих лучей, которые он назвал лучами Беккереля, оказалась пропорциональной относительному количеству урана в исследуемых соединениях. Эти лучи, как показал Беккерель, разряжают электроскоп. Простейший электроскоп состоит из металлического стерженька с присоединенной к нему кварцевой нитью или тонкой полосокой золота (рис. 28). Если электроскоп заряжен статическим электричеством, нить или золотой лепесток находятся в отдалении от стерженька в течение довольно долгого времени, пока электрический заряд не стечет с него. Оказалось, что при помещении соединения урана около заряженного электроскопа происходит быстрая разрядка последнего, и нить или лепесток опускаются. Несколько позднее было показано, что в результате действия урана молекулы воздуха, окружающие нить или лепесток, приобретают электрический заряд (это явление, называемое ионизацией, более подробно рассмотрено в следующем разделе), который снимает статический заряд с электроскопа. Свойство соединений урана давать такое излучение Беккерель назвал радиоактивностью. Для измерения интенсивности радиоактивного излучения можно применять чувстви-



Р и с. 28. Простой электроскоп с золотым лепестком.



Р и с. 29. Мария Кюри, прославившаяся открытием радия, в своей лаборатории.

тельный электроскоп, который в состоянии зарегистрировать количества радиоактивных элементов порядка $0,000001$ мг.

Мария Кюри и ее муж Пьер Кюри исследовали это новое явление — радиоактивность — и испробовали все известные в то время элементы с целью обнаружения у них радиоактивных свойств. Единственным, кроме урана, радиоактивным элементом оказался торий, который, так же как и уран, имеет очень большой атомный вес. В дальнейшем они обнаружили, что образец смоляной обманки — минерала, содержащего уран, обладал четверо большей радиоактивностью, чем такое же количество урановой или ториевой соли. Супруги Кюри выделили из минерала различные элементы и изучили их радиоактивность. Из фракции, содержащей висмут, они выделили новый радиоактивный элемент — полоний, названный так в честь родины Марии Кюри — Польши. Бариевая фракция также оказалась радиоактивной, на основании чего был сделан вывод о содержании в ней неизвестного радиоактивного элемента. Этот новый элемент, открытый в 1898 году, обладал радиоактивностью, в два или три миллиона раз большей, чем радиоактивность урана, и получил название радий.

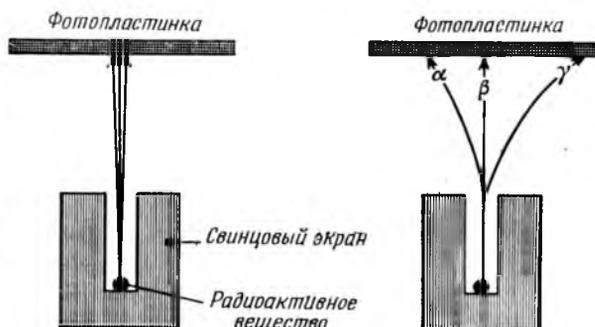
После смерти мужа (1906 г.) Мария Кюри продолжала свои исследования химических свойств радия,

и в 1910 году ей, наконец, удалось выделить этот элемент в чистом виде. Впоследствии было обнаружено, что излучение, выделяемое радием, разрушает ткани, пораженные раком, быстрее, нежели нормальные ткани; это явление было положено в основу новой терапии рака. Соли радия использовались также для производства светящихся составов, наносимых на циферблаты часов.

СВОЙСТВА РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В химическом отношении радий ведет себя так же, как и другие элементы с близкими атомными весами. Свежеприготовленный радий по внешнему виду напоминает металлические кальций или барий и обладает аналогичными свойствами. Особый интерес представляют его радиоактивные свойства. Резерфорд исследовал излучение, выделяемое радием, помещая некоторое количество радиоактивного материала в нижнюю часть толстостенного свинцового сосуда. Свинец экранировал прибор от действия какого-либо другого излучения и позволял сфокусировать лучи радия на фотопластинку. Исследования показали, что под влиянием магнитного поля лучи отклоняются таким образом, что можно различить три типа излучения (рис. 30). Резерфорд назвал эти излучения α - (альфа), β - (бета) и γ - (гамма) лучами и показал, что

Р и с. 30. Влияние магнитного поля на три типа излучения, испускаемого радиоактивными веществами. На рисунке справа показано отклонение лучей под действием магнитного поля, перпендикулярного плоскости рисунка.

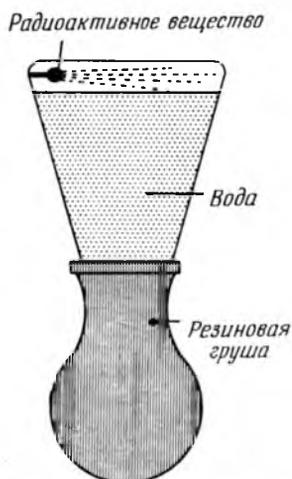


их выделяют все радиоактивные элементы.

1. α -Лучи, состоящие из α -частиц, представляют собой поток положительно заряженных атомов гелия; следовательно, α -частица — это ядро атома гелия (или атом гелия без пары планетарных электронов), состоящее из двух протонов и двух нейтронов и несущее положительный заряд, равный двум единицам. Выделяясь из ядра радиоактивного элемента, α -частицы летят со скоростью более 16 000 км/сек. На своем пути они сталкиваются с тысячами молекул воздуха, которые замедляют их движение и, наконец, останавливают их

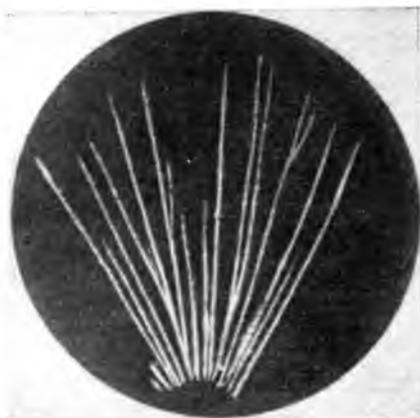
прежде, чем они пролетают примерно 8 см. При этих столкновениях не только выделяется тепло, но и образуются ионизированные (электрически заряженные) частицы, так как α -частицы выбивают электроны из некоторых молекул воздуха.

Ионизированные молекулы воздуха могут играть роль центров конденсации влаги, и поэтому путь α -частиц можно проследить и сфотографировать. Это впервые осуществил Вильсон, помещавший небольшое количество радиоактивного материала в сосуд с воздухом, насыщенным водяным паром (рис. 31). При охлаждении водяного пара мельчайшие капельки влаги оседали в виде тумана в местах образования ионизированных молекул воздуха; образованный таким способом след α -частицы можно было сфотографировать (рис. 32). Подобные исследования оказались весьма полезными при изучении свойств α -частиц.



Р и с. 31. Простейшая камера Вильсона. При сжатии резиновой груши вода заполняет сосуд, а при освобождении груши водяной пар вблизи радиоактивного вещества охлаждается; это приводит к конденсации влаги и возникновению следа, который состоит из капелек, обволакивающих ионизированные молекулы газа.

Визуально α -частицы можно также обнаружить при помощи прибора, называемого спинтарископом (рис. 33). Спинтарископ состоит из листка бумаги, покрытой слоем сульфида цинка и помещенной в один из концов маленькой трубки вблизи держателя с небольшим количеством радия или другого радиоактивного материала; в другом конце трубки расположена линза, при помощи которой осуществляется наблюдение. При попадании α -частицы на экран происходит видимая вспышка света, и наблюдение при помощи линзы дает возможность заметить множество таких вспышек, напоминающих мерцание звезд.



Р и с. 32. Следы ионизирующих частиц, полученные в камере Вильсона.

С помощью спинтарископа удается не только наблюдать вспышки при попадании α -частиц на экран, но и подсчитывать число этих попаданий. Более точный счет α -частиц осуществляется с применением сцинтилляционного счетчика, в котором вспышки регистрируются при помощи фотомножителя и механического счетчика в электрической схеме прибора.

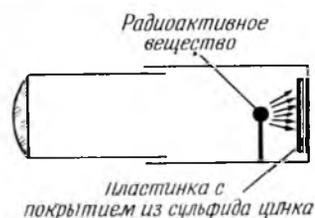
2. β -Лучи состоят из β -частиц, которые представляют собой поток электронов, летящих со скоростью, приближающейся к скорости света. β -Лучи обладают большей проникающей способностью, чем α -лучи, и несут противоположный заряд.

3. γ -Лучи подобны рентгеновским лучам, но обладают еще большей проникающей способностью. Они представляют собой не отдельные частицы, а электромагнитные волны и не отклоняются магнитным полем подобно α - и β -частицам. Благодаря высокой проникающей способности

γ -лучи образуют туманный след быстрее, нежели α - и β -лучи.

Интересно сравнить проникающую способность трех описанных выше видов лучей. Опыты Резерфорда показали, что α -частицы проходят сквозь очень тонкие листки из металлической фольги; поскольку, однако, они велики по сравнению с β -частицами, они задерживаются листком бумаги. Проникающая способность β -лучей примерно в 100 раз больше, и они проходят сквозь тонкие металлические листки. Зато γ -лучи остановить трудно, так как их проникающая способность в 10 000 раз больше, чем у α -лучей; экранировать γ -лучи можно только листом свинца толщиной 5 см или железной плитой толщиной 30 см.

Другое поразительное свойство радиоактивных элементов — это неустойчивость их ядер. Ядро радиоактивного элемента как будто не удовлетворено тем количеством протонов и нейтронов, которое оно содержит, и непрерывно выбрасывает α - и β -частицы до тех пор, пока не достигается устойчивая конфигурация. Атом радия, например, последовательно превращается в девять других элементов, теряя при этом пять α -частиц и четыре β -частицы, и достигает, наконец, устойчивой конфигурации изотопа свинца с атомным весом 206. Этот процесс естественного распада радия с образованием устойчивого изотопа свинца продолжается довольно длительное время. Поскольку радиоактивные элементы постоянно претерпевают естественный распад, можно представить себе, что в конечном счете все радиоактивные атомы данного элемента должны исчезнуть. Время, в течение которого этот процесс должен произойти, можно определить с достаточной степенью точности. Путем подсчета числа α -частиц, выделяющихся в одну секунду из образца, содержащего известное число атомов радия, было найдено, что половина атомов радия распадается приблизительно за 1590 лет. Промежутком времени, в течение которого распадается половина наличного количе-



Р и с. 33. Спинтарископ.

ства радиоактивного элемента, называется периодом полураспада этого элемента. Что касается радия, избранного в качестве примера, то по истечении 1590 лет от исходного образца останется ровно половина, через следующие 1590 лет — четверть, а через следующие 1590 лет — одна восьмая часть. Для различных радиоактивных элементов величина периода полураспада изменяется весьма значительно. Так, период полураспада урана составляет четыре с половиной миллиарда лет, а изотоп радия, называемый радием С₁, имеет период полураспада порядка 0,00001 секунды; для большинства радиоактивных элементов периоды полураспада имеют промежуточные значения.

Скорость распада ядер радиоактивного элемента зависит только от его строения; ни изменение внешних условий (температуры, давления), ни протекание химических реакций не могут повлиять на величину периода полураспада.

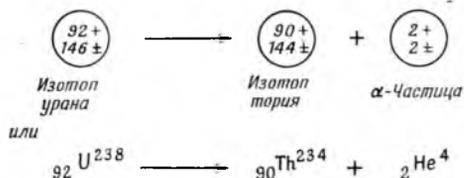
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Естественные превращения. Естественный распад радиоактивных элементов сопровождается превращением их в другие радиоактивные элементы или изотопы. Элементы и изотопы обозначаются соответствующими символами, причем атомный номер пишется слева внизу, а атомный вес — справа вверху символа элемента. Такого рода запись для урана приведена на рис. 34. Упрощенная запись в форме *a* (рис. 34) является наиболее принятой; запись типа *b* лучше применять в тех случаях, когда нужно более ясно показать изменения, происходящие в ядре во время радиоактивного превращения; форма *в* дает простое изображение атома в целом.

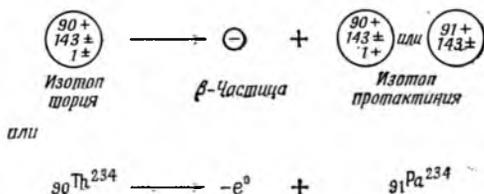
Обычно при превращениях ядро изотопа теряет α - или β -частицу, в результате чего образуется новый элемент или изотоп. Потеря ядром урана α -частицы, имеющей такую же структуру, как и ядро гелия, схематически показана на рис. 35. На



Р и с. 34. Три способа символического обозначения урана.



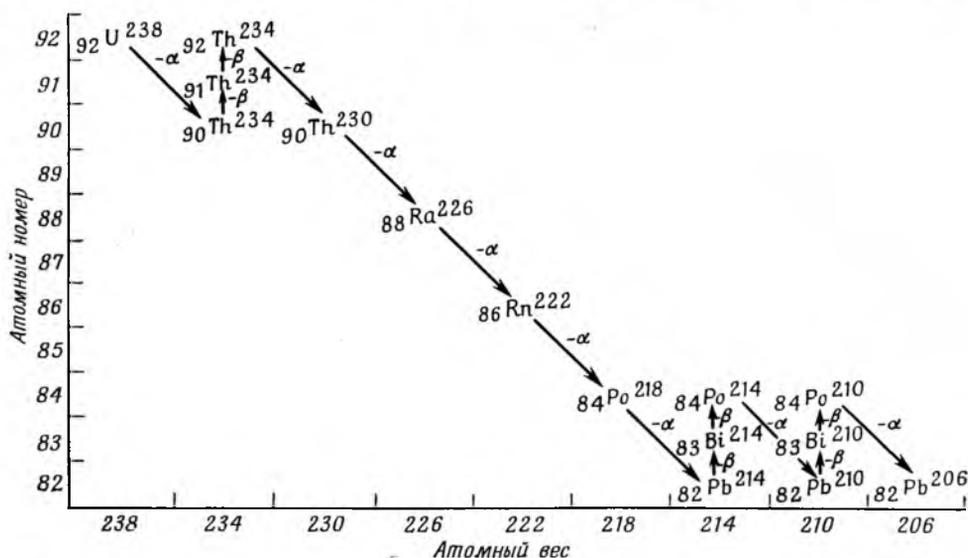
Р и с. 35. Реакция ядерного превращения с испусканием α -частицы.



Р и с. 36. Реакция ядерного превращения с испусканием β -частицы. Для β -частицы иногда применяют обозначение $-e^0$, показывающее, что она несет отрицательный заряд и имеет ничтожно малую массу.

схеме показано, что потеря α -частицы приводит к образованию нового элемента с атомным номером меньше на две единицы и с атомным весом меньше на четыре единицы.

Изотоп тория, образовавшийся в результате выделения ядром урана одной α -частицы, также неустойчив и, теряя β -частицы, образует новый элемент.* В этом случае образование нового элемента является следствием выделения из ядра β -частицы, или электрона. Поскольку ядро не содержит свободных электронов, остается либо предположить, что нейтрон представляет собой комбинацию протона и электрона, либо постулировать распад нейтрона с образованием электрона и протона. Процесс выделения β -частицы из ядра тория можно представить при помощи схемы, приведенной на рис. 36. В этом случае



Р и с. 37. Ряд естественных превращений от урана до стабильного изотопа свинца.

потеря β -частицы приводит к образованию элементов с атомным номером на одну единицу больше, но с оставшимся неизменным атомным весом.

В рассматривавшихся ядерных реакциях не учитывались планетарные электроны, хотя, конечно, потеря одной α -частицы должна сопровождаться потерей двух электронов, а потеря одной β -частицы — приобретением одного планетарного электрона. Это обусловлено необходимостью сохранения электронейтральности атомов, участвующих в реакциях. При этом электроны могут легко переходить с одной реагирующей частицы на другую; так, α -частица, выделенная из ядра, захватывает два электрона и становится атомом гелия.

Очень важный ряд радиоактивных превращений, в котором уран, через радий, превращается в стабильный изотоп свинца, приведен на рис. 37. Начиная от урана, каждый изотоп теряет α - или β -частицу и превращается в другой радиоактивный изотоп. Как радиоактивные, так и стабильные изотопы какого-либо элемента содержат в ядре различное число нейтронов, однако радиоактивные изотопы отличаются тем, что в их

ядрах конфигурация протонов и нейтронов неустойчива.

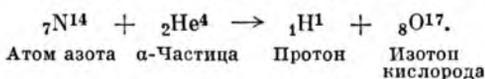
В течение четырех с половиной миллиардов лет половина всего количества урана, содержащегося в земной коре, должна исчезнуть, образовав при этом, через ряд изотопов, стабильный изотоп свинца. За тот же период времени из α -частиц, выделенных ядрами урана, должно образоваться определенное количество гелия. Расчеты, произведенные на основе выделения гелия и образования свинца из урансодержащих минералов и руд, привели к приближенному установлению возраста земной коры в два миллиарда лет. Эта величина находится в согласии с данными геологов, полученными в результате исследования возраста горных пород и метеоритов, а также содержания соли в морской воде*.

Искусственные превращения. Естественные превращения элементов указывают на возможность осуществления и искусственных превращений. Еще в давние времена устремления алхимиков были направлены на такие процессы, которые позволили бы

* Возраст земной коры определяется различными исследователями в 3—3,5 млрд. лет.— *Прим. ред.*

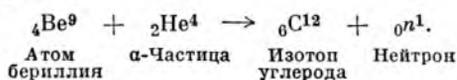
из неблагородных металлов, например свинца, получить благородные металлы, в частности золото. Но только тогда, когда исследователи проникли в глубины строения атома и его ядра, стало возможным осуществить мечту алхимиков о превращении элементов. Известно, что в результате химических реакций атомы отдают или присоединяют электроны, а также что планетарные электроны можно отделить от атома действием тепла или ультрафиолетового излучения. Однако для того, чтобы осуществить превращение элементов, необходимо изменить заряд ядра, или, иными словами, произвести перегрушировку протонов и нейтронов в ядре элемента. Заряд ядра можно изменить, введя в ядро отрицательный или положительный заряд, однако введению отрицательного заряда препятствуют планетарные электроны, сами заряженные отрицательно, тогда как положительное ядро будет аналогичным образом мешать введению положительного заряда.

Резерфорд в 1919 году высказал мысль о возможности бомбардировки ядра элемента α -частицами, испускаемыми радием и летящими с большими скоростями. Ему удалось таким образом выбить протон из ядра атома азота и тем самым получить атом водорода; позднее было показано, что реакция приводит к одновременному образованию изотопа кислорода:

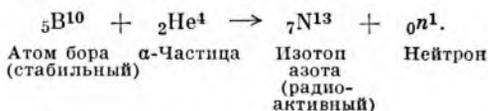


(Символы, применяемые в этом уравнении, выражают не полную атомную структуру, а только атомные ядра. В этом и других подобных уравнениях суммы атомных номеров в левой и правой частях должны быть равны между собой; это же справедливо для сумм атомных весов.) Эти опыты Резерфорда были первыми, в которых один элемент искусственно превращался в другой при бомбардировке ядра атомными частицами.

После опытов Резерфорда был исследован ряд других превращений, и в результате ядерной бомбардировки было получено несколько радиоактивных изотопов. В 1932 году английский физик Чедвик при изучении бомбардировки ядра бериллия α -частицами впервые получил нейтрон:



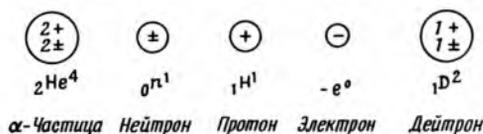
В 1934 году Фредерик и Ирен Жолио-Кюри открыли явление искусственной радиоактивности, показав, что в результате бомбардировки атомов алюминия, бора и магния α -частицами, испускаемыми полонием, получаются радиоактивные изотопы. Так, например, бомбардировка бора приводит к образованию радиоактивного изотопа азота:



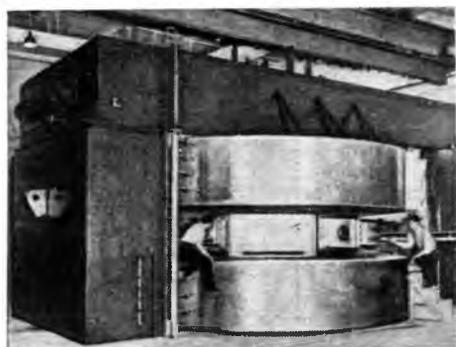
Радиоактивный изотоп азота с атомным весом 13 (N^{13}) имеет малый период полураспада и быстро распадается с образованием устойчивого изотопа углерода с атомным весом 13.

После опубликования этих результатов множество исследователей тотчас же приступило к бомбардировке других элементов различными элементарными частицами с целью получения новых радиоактивных изотопов. Ниже перечислены некоторые из частиц, применявшихся в этих опытах (рис. 38).

1. α -Частицы — ядра атомов гелия, выбрасываемые с большой скоростью ядрами радия, полония и других радиоактивных элементов.



Р и с. 38. Субатомные частицы, используемые для бомбардировки различных элементов.



Р и с. 39. Циклотрон Рочестерского университета. На фотографии показаны два цилиндрических полюса магнита; в центральной части находятся полу-круглые металлические электроды.

2. Нейтроны — нейтральные частицы с массой, равной единице, выбрасываемые ядрами бериллия и других элементов в результате их бомбардировки α -частицами. Нейтроны способны легко проникать внутрь ядра, так как они нейтральны и не отталкиваются ни электронным облаком, ни самим ядром.

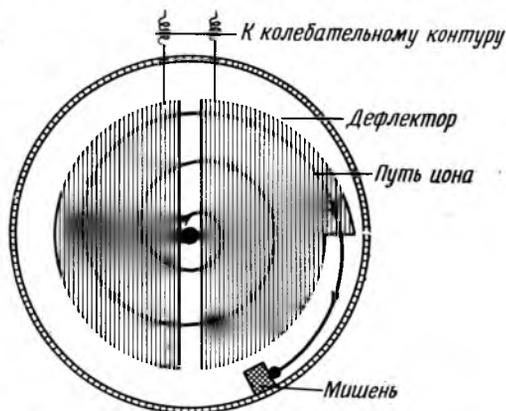
3. Протоны — ядра атомов водорода, образующиеся из газообразного водорода при действии электрического разряда в вакуумной трубке, аналогичной трубке масс-спектрографа.

4. Электроны, или β -частицы, испускаемые радиоактивными элементами, катодами рентгеновских трубок или нагретыми веществами.

5. Дейтроны — ядра дейтерия, или тяжелого водорода, состоящие из протона и нейтрона.

Циклотрон и аналогичные приборы. Использование естественных радиоактивных элементов в качестве источника частиц для бомбардировки атомных ядер имеет множество недостатков. Для получения искусственных радиоактивных изотопов возникла необходимость получать бомбардирующие частицы, обладающие большими скоростями. Это привело к разработке ряда устройств, служащих ускорителями частиц. Одним из наиболее эффективных ускорителей является циклотрон, разработанный

Эрнестом Лоуренсом и его сотрудниками (рис. 39). Циклотрон состоит из двух полукруглых полых металлических электродов, отделенных один от другого по диаметру круга. Это устройство напоминает цилиндрическую коробку, разрезанную на две части, соединенные затем при помощи какого-либо другого материала. Камера, в которой помещены электроды, эвакуирована, а электроды соединены с колебательным контуром, который может изменять их заряд с частотой порядка 10—20 миллионов раз в секунду. Камера помещается между полюсами гигантского электромагнита, в поле которого совершается движение частиц. Источник протонов расположен в центре между электродами, и протоны под действием электрических и магнитных сил совершают круговой путь. Сначала они вытягиваются в отрицательно заряженный электрод, затем под действием магнитного поля описывают в нем полуокружность: в момент выхода протонов из электрода заряд электродов изменяется, и протоны вытягиваются в другой электрод. Проходя зазор между электродами, протоны под влиянием разности потенциалов получают ускорение, вследствие чего описывают полуокружности все большего диаметра со все возрастающей скоростью. Схема работы циклотрона изображена на рис. 40. Когда скорость протонов достигает нужной величины, которая может превышать



Р и с. 40. Схематическое изображение циклотрона.



Р и с. 41. Циклотрон, рассчитанный на ускорение протонов до энергий, превышающих два миллиарда электронвольт.

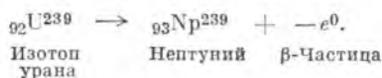
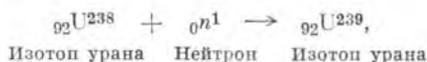
40 000 км/сек, их выводят из полого электрода и направляют на мишень, содержащую элемент, ядра которого под действием протонов подвергаются превращению. Циклотрон может служить для ускорения любой частицы, несущей электрический заряд, будь то протон, электрон или α -частица.

Циклотрон можно использовать также для получения потока нейтронов из бериллия. С этой целью бериллиевые мишени бомбардируют ускоренными дейтронами; при этой реакции выделяются нейтроны и образуется бор. Чтобы получить поток нейтронов такой же мощности, какую обеспечивает циклотрон, нужно было бы бомбардировать бериллий α -частицами, получаемыми примерно из 40 кг радия. Наряду с циклотроном существуют и другие устройства подобного типа, например бетатрон и синхротрон, которые также успешно применяются для получения радиоактивных изотопов. Наиболее современным и весьма мощным ускорителем частиц является циклотрон, изображенный на рис. 41. В 1960 году в Брукхевенской лаборатории был пущен синхротрон со знакопеременным градиентом, обладающий мощностью 30 миллиардов электронвольт.

ЯДЕРНАЯ ЭНЕРГИЯ

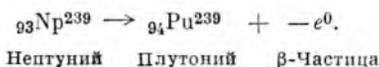
Использование нейтронов в опытах по искусственному превращению часто приводит к образованию эле-

ментов с атомными весами, большими, чем у исходных элементов. Это обстоятельство указало на возможность получения элементов с большими атомными номерами и большими атомными весами, чем уран, который до тех пор считался наиболее тяжелым из известных элементов. При нейтронной бомбардировке урана происходят две важные реакции. Во-первых, образуются изотопы с большими атомными весами и, во-вторых, происходит расщепление урана с образованием элементов, имеющих меньшие атомные веса, одним из которых является барий. Более детальные исследования показали, что изотоп U^{238} (92 протона и 146 нейтронов) дает в результате бомбардировки медленными нейтронами и последующих превращений два элемента с более высокими атомными весами. Протекающие при этом ядерные реакции можно изобразить следующим образом:



Изотоп урана U^{239} , период полураспада которого очень мал, быстро превращается в нептуний. Этот новый элемент, с атомным номером 93, также имеет малый период полураспада (2,3 дня) и, выделяя β -частицу,

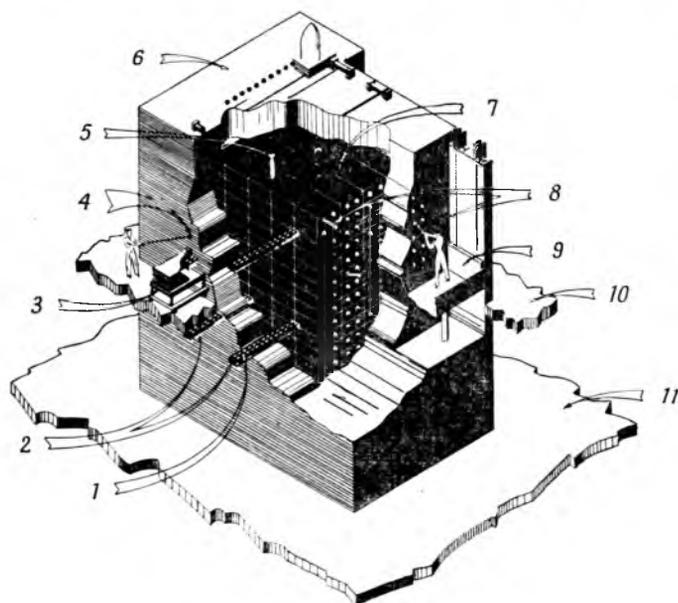
превращается в элемент с номером 94 — плутоний:



Деление ядра. В 1939 году немецкие ученые Ган и Штрассман открыли процесс деления ядра. Они показали, что при нейтронной бомбардировке изотопа U^{235} происходит расщепление, или деление, ядра этого изотопа на осколки с меньшими атомными весами; этот процесс сопровождается выделением больших количеств энергии. При делении не всегда образуются одни и те же продукты; обычно атом U^{235} расщепляется на два неодинаковых осколка, ядра которых имеют атомные номера между 30 и 60. В процессе деления ядра U^{235} высвобождается несколько нейтронов, которые сталкиваются с другими атомами U^{235} и вызывают тем самым дальнейшее деление их ядер; при этом образуются новые продукты, продолжают высвобождаться нейтроны и выделяются большие количества энергии. На цепной реакции процесса деления ядер изотопа урана U^{235} было основано действие первой атом-

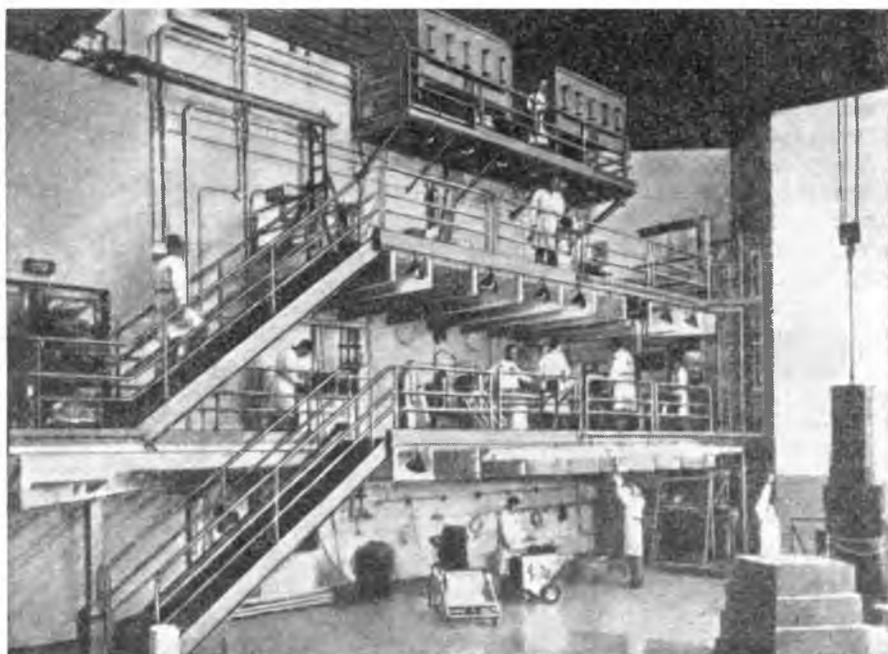
ной бомбы. Для осуществления атомного взрыва необходимо, чтобы цепная реакция произошла в достаточно большой (надкритической) массе расщепляющегося материала, для чего потребовалось соединить вместе два куска докритических размеров (т. е. таких размеров, при которых цепная реакция не приводит к взрыву). Сообщений о точной величине критической массы U^{235} , достигнутой в первой атомной бомбе, не публиковалось, но, по всей вероятности, она лежит в пределах от 2 до 10 кг. Так как природный уран содержит 99,3% изотопа U^{238} и всего лишь 0,7% U^{235} , взрыва металлических образцов из природного урана опасаться не приходится.

Исследование плутония, полученного из U^{238} , показало, что он также способен к расщеплению, подобно U^{235} , с выделением большого количества энергии, т. е. может привести к атомному взрыву. Плутоний можно получить в циклотроне, но в небольших количествах. Для получения плутония путем бомбардировки больших масс урана медленными нейтронами была использована установка, носящая название ядерного реактора, или котла (рис. 42 и 43). Реактор



Р и с. 42. Схематическое изображение ядерного реактора.

1 — отверстия для алюминиевых трубок; 2 — длинные графитовые держатели; 3 — свинцовая защита; 4 — удаление алюминиевых трубок, содержащих радиоактивные изотопы; 5 — управляющие стержни из бористой стали; 6 — бетонная защита; 7 — графитовый замедлитель; 8 — алюминиевые трубки, содержащие уран; 9 — подъемник; 10 — второй этаж; 11 — первый этаж.



Р и с. 43. Западная сторона графитового реактора для исследовательских работ в Брукхевенской национальной лаборатории. На первом балконе физики и химии измеряют энергию пучков частиц, выделяющихся из реактора, а на полу и на втором балконе работники дозиметрической службы проверяют возможные места утечки радиации.

представляет собой громадный куб из графитовых брусков, расположенных наподобие сотов, внутри которых проложены урановые блоки в алюминиевых оболочках. Графит играет роль замедлителя нейтронов; нейтроны, выделяющиеся при расщеплении U^{235} , теряют в графите энергию и уменьшают свою скорость до такой величины, при которой осуществляется превращение U^{238} в плутоний. Работа реактора начинается в результате действия рассеянных нейтронов из космических лучей, которые вызывают деление атомов U^{235} в металлическом уране; при этом выделяется большое количество нейтронов, и начинается цепная реакция, описанная выше. Для предотвращения быстрого развития цепной реакции, что может привести к огромному накоплению нейтронов и взрыву, в отверстия реактора вводят кадмиевые стержни. Кадмий очень эффективно поглощает нейтроны, и поэтому при помощи кадмиевых стержней можно

регулировать поток нейтронов внутри реактора. Во время нормальной работы реактора кадмиевые стержни медленно выдвигают до тех пор, пока не будет достигнута концентрация нейтронов, обеспечивающая максимальный выход плутония при минимальной опасности взрыва. По истечении определенного времени работы реактора урановые блоки из него удаляют и растворяют, после чего химическими методами плутоний отделяют от других продуктов деления и от непрореагировавшего урана. Этот процесс тоже достаточно сложен, но все же он менее трудоемок, чем отделение U^{235} от U^{238} .

С целью получения больших количеств плутония были построены мощные ядерные реакторы, состоявшие из чистого графита, внутри которого были проложены урановые блоки в алюминиевых оболочках. Отвод тепла, выделяющегося при ядерных реакциях, осуществлялся путем охлаждения реакторов водой. По оконча-

нии бомбардировки урана медленными нейтронами урановые блоки, содержавшие плутоний, транспортируются в специальные цеха для химической экстракции и очистки. В целях защиты персонала завода от действия радиации все работы по отделению и очистке производятся с применением дистанционного управления в помещении, защищенном толстыми бетонными стенами. Вторая атомная бомба, сброшенная вооруженными силами США над Японией, была плутониевой.

Энергия, высвобождающаяся в процессе ядерного деления, при котором одни элементы превращаются в другие, намного превышает энергию обычных химических реакций. В процессе ядерных реакций происходит небольшое, но вполне определенное изменение массы, связанное с изменением энергии уравнением, предложенным Эйнштейном еще в 1906 году:

$$E = mc^2,$$

где c — скорость света, равная 3×10^{10} см/сек. В реакциях деления ядер вес конечных продуктов составляет около 99,9% веса исходных материалов; следовательно, 0,1% общей массы превращается в энергию.

Ядерный синтез. Источником энергии солнца и звезд служат реакции ядерного синтеза (термоядерные реакции), т. е. процессы слияния легких ядер с образованием более тяжелых. В результате ряда реакций с участием ядер атомов водорода и изотопов углерода, азота и кислорода образуются ядра гелия и позитроны (частицы, во всем подобные электронам, но несущие положительный заряд). Основное уравнение можно записать следующим образом:



Ядра водорода Ядра гелия Позитроны

Несложный расчет показывает, что в этом процессе в энергию превращается большая доля общей массы ядер водорода, нежели в процессе ядерного деления. Участие в термо-

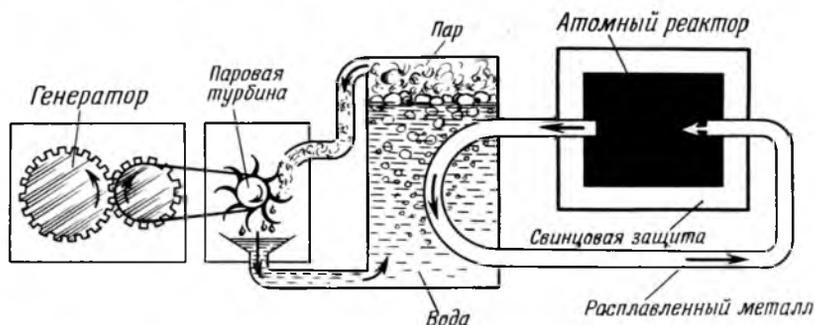
ядерных процессах больших масс вещества определяет огромную энергию, излучаемую солнцем и звездами.

На реакции ядерного синтеза основана водородная бомба. Высокая температура иницирования этой реакции достигается в результате осуществления реакции деления ядер, или же взрыва атомной бомбы. Большое количество тепла, необходимое для иницирования взрыва водородной бомбы, объясняет другое ее название — термоядерная бомба. Возможность военного применения водородной бомбы, обладающей огромной разрушительной силой и способной поразить множество людей и уничтожить материальные ресурсы, вызывает серьезную озабоченность народов мира. Уже сама по себе угроза ядерной войны с использованием водородных бомб способствует сплочению мощных сил, стремящихся к разоружению и сохранению мира.

Выполняя исследования, связанные с проектом создания атомной бомбы, Гленн Сиборг и его сотрудники работали с применением циклотрона и синтезировали два новых элемента. Бомбардировкой изотопа урана U^{238} и плутония быстрыми α -частицами в циклотроне были получены элемент 95, названный америцием, и элемент 96 — кюрий. Позднее, в 1949 и 1950 годах, Сиборг сообщил о синтезе еще двух элементов: берклия (элемент 97) и калифорния (элемент 98), а сравнительно недавно эти же исследователи получили элементы 99, 100 и 101, которым они дали названия: эйнштейний, в честь Эйнштейна, фермий, в честь Энрико Ферми, и менделевий, в честь русского ученого Менделеева. Элемент 102 был получен в Нобелевском физическом институте и получил название нобелий*.

В 1961 году группа ученых Калифорнийского университета сообщила

* Название элемента 102 не является окончательно принятым. Работы Нобелевского института, о которых упоминает автор, оказались ошибочными. Честь открытия элемента 102 принадлежит советским и американским исследователям. — *Прим. ред.*



Р и с. 44. Упрощенная схема атомной энергетической станции.

о синтезе элемента 103, названного лоуренсием в честь Эрнеста Лоуренса; по предварительным данным, получен изотоп этого элемента с массовым числом 257*.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГИИ

Атомные энергетические станции. Работа реактора при получении радиоактивных изотопов существенно отличается от его работы в качестве источника энергии. В первом случае температуру реактора поддерживают на таком уровне, который может быть обеспечен циркуляцией охлаждающей воды. Поддержание же режима работы при высоких температурах связано с рядом дополнительных трудностей. Конструкционные материалы в этом случае должны выдерживать высокие температуры и не должны поглощать большого количества нейтронов. Теплоноситель, переносящий энергию от реактора к парогенератору, приводящему в движение турбину, не должен поглощать слишком много нейтронов или переносить слишком много радиоактивности к турбинам и электрооборудованию. Многие из этих проблем в настоящее время решены, и несколько атомных энергетических станций уже успешно работают (рис. 44)**.

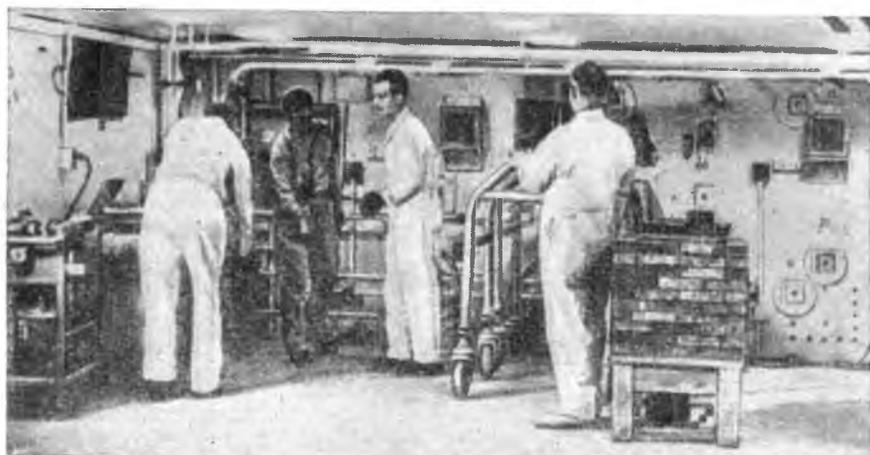
Кроме мощных атомных энергетических станций, в последнее время было сооружено много небольших станций для специальных целей; мощность этих станций лежит в пределах от 5 *вт* до 50 *квт*. Они рассчитаны для использования в радиолокационных установках, работающих без участия человека радиомаяках и метеостанциях, а также для электродвижущих устройств в космических кораблях. В настоящее время существуют атомные силовые станции, рассчитанные для использования в подводных и надводных судах, самолетах и других транспортных средствах.

До недавнего времени во всех ядерных реакторах использовали в качестве горючего уран, однако в ноябре 1961 года был запущен большой реактор энергетической станции, в котором в качестве основного компонента горючего использовался плутоний. В январе 1962 года ядерный реактор мощностью 10 *вт* с использованием изотопа стронция Sr^{90} был установлен на бакене береговой охраны США. Тепло, выделяющееся при естественном распаде этого изотопа, превращается в электричество при помощи термоэлектрических устройств. Реактор может работать в течение десяти лет без перезарядки.

В последнее время началось производство миниатюрных реакторов, или атомных батарей, а также атомных фонариков. В маленьких реакторах, способных давать токи от 0,005 до 5 *мкма* при 10 000 *в*, в качестве источника энергии используется Sr^{90} . В более сложных батареях нахо-

* См. примечание на стр. 20.

** Первая в мире промышленная атомная электростанция работает в СССР с июня 1954 г. — *Прим. ред.*



Р и с. 45. Внутренний вид «горячего помещения» при Окриджском графитовом реакторе, где извлекаются изотопы. Этот старейший действующий реактор и сейчас еще является основным поставщиком радиоактивных изотопов Комиссии по атомной энергии.

дит применение Pr^{147} , β -излучение которого действует на фосфоры (CdS и ZnS); световые же лучи от фосфоров попадают на кремниевые фотоэлементы, дающие 20 мквт электроэнергии. Стронциевые батареи могут служить в течение 25 лет, а прометиевые — по крайней мере пяти лет. В атомных фонариках используется β -излучение трития, попадающее на фосфоры различного состава, в результате чего получается свет различных цветов. Такие фонарики теряют половину своей яркости через 12,6 лет.

Еще в 1961 году опубликовано описание экспериментального триода, способного преобразовывать атомную энергию непосредственно в электрическую, без теплового цикла. Это устройство признано весьма перспективным как для использования в космических кораблях, так и при конструировании различных приборов.

ПРОИЗВОДСТВО РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ

Наряду с производством атомной энергии исключительно важным является синтез множества новых радиоактивных изотопов при помощи нейтронного облучения в реакторах. Для этой цели в реактор помещают те элементы, из которых хотят полу-

чить полезные радиоактивные изотопы. Так, например, небольшое количество золотой фольги после годичного пребывания в реакторе превращается в новый изотоп ртути Hg^{198} . Ртутная лампа с этим изотопом дает световые волны, позволяющие в прецизионных измерениях длины добиться точности порядка одной миллиардной части сантиметра. Такие ртутные лампы изготавливаются для лабораторий, производящих прецизионные измерения.

Благодаря использованию ядерных реакторов аналогичных устройств получены сотни различных радиоактивных изотопов. Количество соединений, содержащих, например, C^{14} , постоянно возрастает. Только в Окридже (США) получено более 50 таких соединений и начиная с августа 1946 года выпущено в продажу более 93 000 милликюри изотопа C^{14} (рис. 45). Обладая соответствующим оборудованием, любой радиохимик может синтезировать новое радиоактивное соединение. Преодолев трудности, сопряженные с получением меченых соединений, в которых радиоактивные изотопы занимают определенные положения внутри молекулы, можно зачастую осуществить сложные синтезы, вводя изотопы в питательные среды для растений или живот-

ных и выделяя затем меченые соединения. Например, если выращивать дающие сахар растения в атмосфере радиоактивной двуокиси углерода ($C^{14}O_2$), то в созревших тростнике или свекле будет содержаться сахар, меченный C^{14} . В настоящее время промышленность выпускает значительное количество радиоактивных соединений.

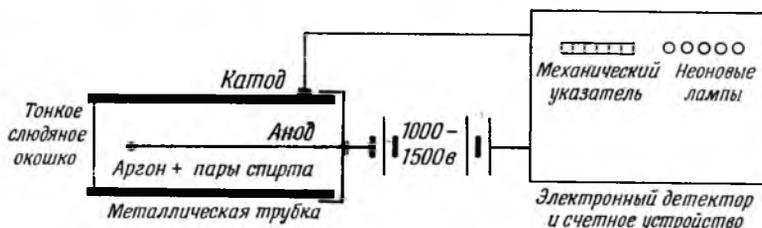
Ниже перечислены некоторые искусственно полученные важные радиоактивные изотопы, находящие применение в химических, биологических и медицинских исследованиях.

Изотоп	Название	Период полураспада	Излучение
H^3	Тритий	12,5 лет	β
C^{14}	Углерод-14	5760 »	β
Ca^{45}	Кальций-45	180 дней	β, γ
Na^{24}	Натрий-24	14,9 часа	β, γ
P^{32}	Фосфор-32	14,3 дня	β
S^{35}	Сера-35	87,1 »	β
Fe^{59}	Железо-59	46,3 »	β, γ
Co^{60}	Кобальт-60	5,2 года	β
Br^{82}	Бром-82	36 часов	β, γ
I^{131}	Иод-131	8 дней	β
Au^{198}	Золото-198	2,7 дня	β, γ

Одним из наиболее распространенных приборов для измерения излучения самых незначительных количеств радиоактивных изотопов является счетчик Гейгера — Мюллера (рис. 46). Этот прибор состоит из металлической трубки, закрытой с одного конца тонким слюдяным окошком и наполненной при низком давлении ионизируемой газовой смесью, например аргоном и парами спирта. Излучение от радиоактивного источника, расположенного вблизи

окошка, проникает в трубку и ионизирует молекулы газа. Электроны, образующиеся в результате ионизации, мгновенно начинают двигаться к расположенному в середине трубки аноду, несущему высокий заряд, и по мере движения сквозь газ образуют все больше и больше заряженных частиц, которые также движутся к аноду. В результате электрический импульс проходит в детектирующий контур и вызывает вспышку света в неоновой лампе и одно движение механического счетчика. Газовая смесь в данном случае служит не только ионизируемой средой, но и обеспечивает быстрое гашение разряда анода, благодаря чему создается возможность отсчитывать несколько тысяч импульсов в секунду, хотя практически редко приходится регистрировать более 5000 счетов в минуту. Изменяя конструкцию ионизационной камеры, можно использовать прибор для счета α -, β - или γ -лучей в отдельности или излучения всех трех типов одновременно. Высокая чувствительность, необходимая для измерения слабых β -лучей, таких, как лучи, обычно испускаемые твердыми соединениями, содержащими C^{14} , достигается в усовершенствованном приборе, называемом счетчиком с проточным газом. В этом приборе источник радиоактивности помещают внутри ионизационной камеры, а ионизируемый газ гелий со следами паров изобутана или спирта протекает через камеру при атмосферном давлении.

Хотя Беккерель открыл радиоактивное излучение по его способности действовать на фотопластинку,



Р и с. 46. Схема трубки Гейгера в типичном счетчике Гейгера — Мюллера.

фотографические методы регистрации радиоактивности до недавнего времени не находили широкого применения. Теперь в практику вошел способ предохранения персонала лабораторий от действия радиации посредством изучения потемнения рентгеновской пленки в плоских пленочных дозиметрах. Степень потемнения пленки служит мерой общего количества излучения, действию которого подверглось лицо, снабженное дозиметром.

Фотографический метод применяют также для нахождения распределения радиоактивных веществ на поверхности. Если к содержащему радиоактивные изотопы образцу приложить пленку, то получится нечто вроде фотографии изотопов, по которой можно определить не только их расположение и распределение, но и приблизительную концентрацию. Этот процесс называется автордиографией, а полученную затемненную пленку называют радиоавтографом.

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И МЕДИЦИНЕ

Выше отмечалось, что стабильные и радиоактивные изотопы одного и того же элемента обладают практически одинаковыми химическими свойствами. Поэтому если ввести небольшое количество радиоактивного изотопа в какое-либо соединение, служащее составной частью питательной среды для растений или животных, то биологическая система воспримет этот изотоп таким же образом, как и природный элемент. Возможность следить за движением меченного радиоактивным изотопом соединения при помощи чувствительного прибора в большой степени расширило возможности биологических исследований. Так, например, тот факт, что тело животного совершенно одинаково реагирует на введение радиоактивного изотопа C^{14} и стабильного C^{12} , позволяет исследователю добавлять следы C^{14} к соединениям углерода

с целью изучения происходящих в организме процессов пищеварения, всасывания и обмена.

Множество исследований было посвящено процессу фотосинтеза, состоящему в образовании зелеными листьями растений сахаров и крахмала из углекислоты и воды под действием солнечных лучей. Если к природной двуокиси углерода $C^{12}O_2$ добавить небольшое количество $C^{14}O_2$, то образующиеся в результате фотосинтеза сахара и крахмал будут содержать радиоактивный углерод. Проследив за изотопом C^{14} в сложных реакциях фотосинтеза, ученые получили много новых данных о механизме этого процесса.

Протекание процессов обмена веществ в растениях и животных изучалось посредством введения изотопа C^{14} в простые сахара, радиоактивных изотопов углерода, азота или серы в аминокислоты и изотопов C^{14} , P^{32} и H^2 в липоидные материалы. Радиоактивные изотопы применялись также при изучении механизмов, по которым животный организм вырабатывает сложные соединения, например холестерин и гем гемоглобина.

Неограниченное применение находят радиоактивные изотопы в медицинских исследованиях, диагностике и лечении болезней. В ряде случаев результаты исследований очень быстро претворялись в жизнь. Одним из примеров применения меченых атомов в исследовании и диагностике может служить использование радиоактивного Na^{24} . Этим изотопам метят хлорид натрия, который затем вводят в кровь животного или человека. Излучение измеряют в различных местах кровеносной системы и на этом основании делают выводы о скорости циркуляции крови в различных частях тела. Если такие исследования проводить на больном со сломанной в результате несчастного случая рукой или ногой, то можно определить скорость циркуляции крови в поврежденном органе и уже на основании этого решить вопрос о необходимости ампутации и о точном месте ампутации, если она неиз-

бежна. При пересадке кожи для лечения ожогов можно аналогичным образом определять скорость циркуляции крови в пересаженном участке кожи.

В качестве другого примера можно привести использование радиоактивного йода I^{131} в диагностике и лечении заболеваний. Уже давно было известно, что щитовидная железа поглощает и использует значительные количества йода, содержащегося в организме. Вводя больному через рот исключительно малые количества I^{131} , можно определить скорость усвоения йода щитовидной железой и таким образом установить, сколь нормально она функционирует — отклонения от нормы позволяют сделать вывод, что пациент страдает гипертрофией или недостаточностью щитовидной железы. В случае гипертрофии применяют введение несколько больших количеств радиоактивного йода, излучение которого благотворно влияет на ткани и приводит к уменьшению размеров щитовидной железы. Изотоп I^{131} применяется также при изучении функций почек. Если предполагается, что у больного опухоль мозга, то ему вводят динодофлуоресцин, содержащий

I^{131} ; радиоактивное вещество скапливается в опухоли, если она есть, и это помогает хирургу при ее удалении (рис. 47).

Радиоактивный фосфор применяется для исследования образования и роста костей и зубов. Поскольку изотоп P^{32} быстрее усваивается растущими красными кровяными шариками, чем зрелыми, его применяют для лечения болезни крови, заключающейся в избыточном образовании красных кровяных шариков. Этот изотоп фосфора используют также для установления местонахождения раковых опухолей в области груди и опухолей мозга. Радиоактивный изотоп серы S^{35} вводят в белки и применяют для изучения процессов обмена последних; его используют также для определения скорости обращения белков плазмы в организме. Радиоактивное железо Fe^{59} оказалось полезным при изучении образования красных кровяных шариков и гемоглобина при анемиях. Ацетилсалициловую кислоту, или аспирин, и другие салицилаты метят C^{14} для исследования скорости гидролиза, поглощения и обмена салицилатов в организме.

Изотоп кобальта Co^{60} обладает рядом преимуществ по сравнению с



Р и с. 47. Лечение радиоактивными изотопами.

радием или рентгеновскими лучами в качестве источника излучения при лечении тканей, пораженных раком. Металлическому кобальту можно придать, применив соответствующую обработку, нужную форму для более удобного использования, а затем путем облучения в реакторе с высокой нейтронной плотностью сделать его сильно радиоактивным. Кобальт значительно дешевле радия, и его можно получать в количествах, во много раз превышающих общее количество радия, имеющееся во всем мире. Большие приборы, применяющиеся в лечебных учреждениях, называются «кобальтовыми пушками» и часто дают хороший эффект при лечении локализованных раковых опухолей (рис. 48).

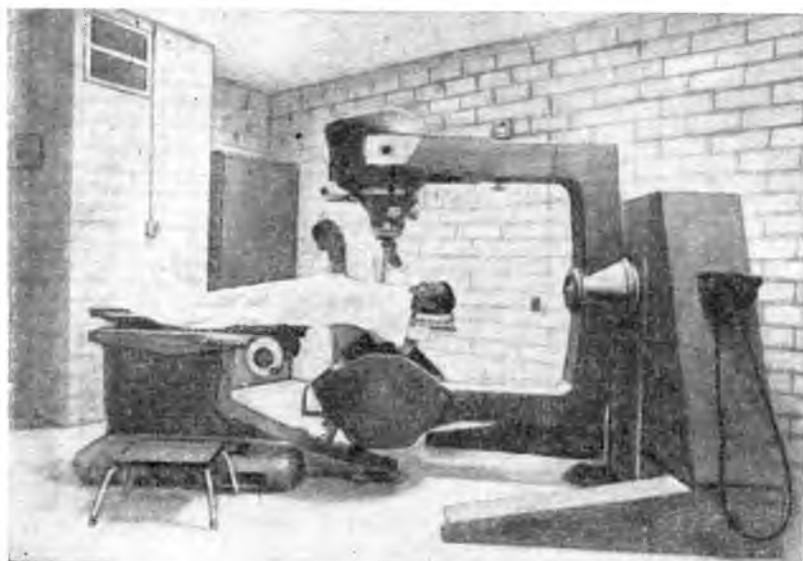
ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Применение радиоактивных изотопов в промышленности начало быстро развиваться примерно с 1947 года. Еще до того как радиоактивные изотопы стали получать в ядерных реакторах, рентгеновские лучи и γ -лучи радия использовали для обнаружения трещин в металлических изделиях. Метод обнаружения трещин основан на том, что они поглощают меньше излучения, нежели сплошной металл. В настоящее время для этой цели более эффективно используют γ -лучи Co^{60} . Одним из первых потребителей радиоактивных изотопов была нефтяная промышленность. При транспортировке нефти и бензина по трубопроводам возникает необходимость разделять партии различных сортов. Введение небольших количеств радиоактивной сурьмы в пограничные между партиями слои дает возможность сравнительно легко находить границу между партиями и направлять определенные сорта нефти или бензина в соответствующие отделения трубопроводной системы. Позднее радиоактивность пограничного слоя сумели использовать для приведения в действие автоматических устройств, направляющих

каждую данную партию в соответствующий трубопровод. На нефтеперегонных заводах радиоактивные изотопы используют для изучения многофазного фракционирования сырой нефти и процессов каталитического крекинга. Некоторые исследования были посвящены применению радиоактивных изотопов для изучения проблем смазки и эффективности отдельных смазочных средств. Так, например, поршневые кольца делали радиоактивными в ядерном реакторе, и степень износа их после определенного времени работы в двигателе автомобиля определяли по радиоактивности смазочного масла. Износ резиновых шин можно установить, введя изотоп в протектор и регистрируя уменьшение радиоактивности последнего по мере истирания шин (рис. 49). Степень износа различных покрытий пола, например керамической плитки или воска, можно определить аналогичным образом. Для определения эффективности различных мыл и моющих средств, а также способов стирки на ткани наносились грязь и пыль, предварительно тщательно смешанные с радиоактивными веществами.

Недавно в Лондоне была осуществлена очень интересная демонстрация промышленного применения изотопов. В проложенную под землей отопительную систему, имеющую течь, ввели небольшой резиновый шар, содержащий Na^{24} . Этот шар путешествовал более двух километров, огибая углы и не задерживаясь на различных соединениях, перешел на другой уровень и, наконец, остановился у места течи. Произведенная другими методами проверка показала правильность диагноза, установленного облученным резиновым шаром.

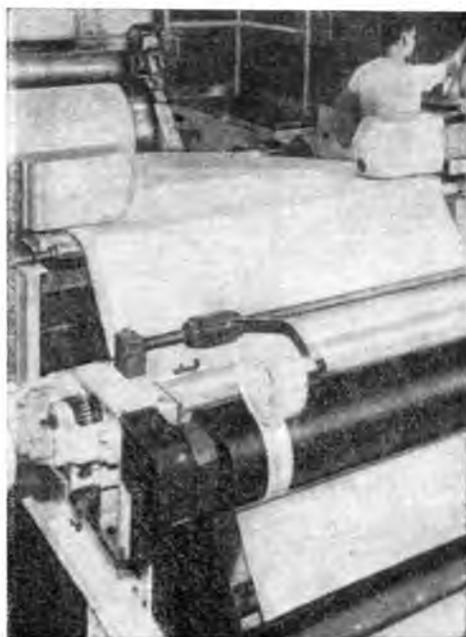
Остроумно использовано радиоактивное излучение и для создания измерителей толщины. Можно очень точно измерять толщину листов бумаги, пластмассы, резины или кожи, поместив с одной стороны движущегося листа или пленки дающий β -излучение изотоп, а с другой — детектор



Р и с. 48. «Кобальтовая пушка» для радиационной терапии.



Р и с. 49. Использование радиоактивных изотопов для определения износа шин.



Р и с. 50. Измеритель толщины пластмассовой пленки, работающий с применением радиоактивных изотопов.

с усилителем и указателем толщины. Степень поглощения детектором β -лучей зависит от толщины и характера материала, и изменение толщины тотчас же регистрируется указателем. Если листы или пленки проходят через вальцы, то необходимой толщины можно достигнуть, сконструировав детектирующее устройство так, чтобы оно автоматически регулировало положение вальцов при изменениях толщины прокатываемого материала (рис. 50).

Тритий H^3 — недорогой изотоп с невысоким энергетическим уровнем — имеет большие возможности для применения. В США разрешено использовать тритиевые флуоресцентные краски для нанесения на циферблаты часов, так как они менее опасны с точки зрения радиации, нежели обычные радиевые краски. Это может открыть дорогу тритиевым краскам и для других целей, например для опознавательных знаков, компасов, панелей приборов, телефонных дисков, дорожных знаков и пр.

Многочисленные применения нашли радиоактивные изотопы и в пищевой промышленности. Хлебопродукты можно долго сохранять свежими после стерилизации посредством облучения из радиоактивного источника. Изотоп Cs^{137} , получающийся в ядерном реакторе, используется в качестве источника радиоактивности для уничтожения трихин в свежей свинине.

В металлургической промышленности, кроме описанного выше применения для обнаружения трещин в металле, радиоактивные изотопы используются при изучении процессов производства стали и других металлов. Введение в металл малых количеств радиоактивных элементов в качестве примесей позволило улучшить методы очистки металлов.

Tc^{99} — изотоп со слабым β -излучением и большим периодом полураспада — отличный ингибитор коррозии железа и стали. Специалисты по реакторостроению разрабатывают методы использования его в качестве антикоррозионного агента в реакторах с кипящей водой высокого давления.

Радиоактивные изотопы находят очень широкое применение в аналитической химии. Они могут использоваться для определения полноты осаждения, эффективности различных экстракционных процессов и исследования процессов дистилляции.

В области производства высокополимерных материалов можно отметить изучение вулканизации каучука с помощью радиоактивной S^{35} . В результате облучения могут выгодно измениться некоторые свойства пластмасс; так, например, полиэтиленовая лабораторная посуда после облучения может служить при гораздо более высоких температурах, чем необлученные изделия.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ТАБЛИЦЫ

До 1850 года было открыто около половины ныне известных элементов, и множество химиков занималось изучением их физических и химических свойств, а также соединений, которые они образуют. Однако возникло много затруднений при установлении правильных атомных весов элементов. Большинство химиков применяло для обозначения элементов свои собственные системы символов, а в неорганической и органической химии существовали различные шкалы атомных весов.

В 1815 году английский ученый Вильям Прут постулировал, что все атомные веса кратны атомному весу водорода (с атомным весом, равным 1) и что водород поэтому является первичным веществом в природе. За год до этого шведский химик Берцелиус опубликовал таблицу атомных весов элементов (пересмотренную в 1818 и 1826 гг.), основанную на кислородных соединениях этих элементов. Точные определения атомных весов, произведенные английским химиком Эдвардом Тэрнером, французским химиком Жаном Дюма и бельгийским химиком Джоном Стасом, показали, что атомные веса не всегда целочисленны; тем самым была поколеблена гипотеза Прута. Около 1860 года итальянский химик Станислао Каниццаро исчерпывающим образом продемонстрировал, что атомный вес элемента — это наименьший его вес,

входящий в молекулярный вес любого летучего соединения. Работа Каниццаро доказала, что существует лишь одна химическая наука и лишь одна шкала атомных весов.

По мере того как химики приобретали все больше и больше сведений о физических и химических свойствах и атомных весах элементов, у них, естественно, возникала потребность установления генетической связи между элементами. В 1820 году была сделана первая попытка подразделить элементы, обладающие сходными свойствами, на соответствующие группы. Иоганн Вольфганг Дёберейнер отметил, что три элемента — литий (атомный вес 7), натрий (23) и калий (39) — обладают аналогичными свойствами и что, кроме того, атомный вес расположенного в середине натрия приблизительно соответствует среднему арифметическому из атомных весов двух других элементов. Другая группа, или так называемая триада, состоит из хлора (35,5), брома (79,9) и иода (126,9). Открытие триад Дёберейнера стимулировало попытки других исследователей найти большие группы элементов со сходными свойствами.

В 1866 году Ньюлендс в Англии обнаружил дальнейшую связь между атомными весами и свойствами элементов, на основании которой составил следующую таблицу:

Li ⁷	Be ⁹	B ¹¹	C ¹²	N ¹⁴	O ¹⁶	F ¹⁹
Na ²³	Mg ²⁴	Al ²⁷	Si ²⁸	P ³¹	S ³²	Cl ^{35,5}
K ³⁹	Ca ⁴⁰					

Он отметил, что восьмой элемент в приведенном перечне (натрий) по свойствам очень сходен с литием, и поместил поэтому натрий под литием. Аналогично калий, пятнадцатый элемент в перечне, благодаря сходству с литием и натрием был помещен под ними. Ньюлендс указал, что аналогичность свойств проявляется у каждого восьмого элемента, наподобие музыкальной октавы. Многие химики в то время высмеивали идеи Ньюлендса, однако позднее он был удостоен почетной медали за свое открытие.

Основным недостатком системы Ньюлендса было то, что его октавы элементов с аналогичными свойствами не воспроизводились дальше калция. Ошибка ученого состояла в том, что он пытался классифицировать только известные элементы, не оставляя в своей таблице свободных мест для еще не открытых элементов. В 1869 году немецкий химик и физик Майер предложил систему классификации элементов, в которой в отличие от системы Ньюлендса были оставлены незаполненные места, а известные элементы занимали места, соответствовавшие их свойствам. В таблице Майера 56 элементов были разбиты на группы и подгруппы в соответствии с их химическими и физическими свойствами; кроме того, Майер предсказал открытие новых элементов, которые должны будут заполнить оставленные в таблице пробелы.

Периодическая таблица Менделеева. Наиболее успешную и исчерпывающую систему классификации элементов разработал в 1869 году русский химик Менделеев. Приступая к составлению руководства по химии для студентов Санкт-Петербургского университета, он поставил себе цель — выяснить логическую взаимосвязь между свойствами химических элементов и их соединений. Для этого он расположил элементы в порядке возрастания атомных весов таким образом, чтобы элементы со сходными свойствами помещались в одних и тех же вертикальных столбцах. На основании своих исследований он заключил, что *физические и химические свойства элементов изменяются периодически с изменением атомных весов элементов*. В связи с этим предложенное Менделеевым расположение элементов по вертикальным столбцам (группам) и горизонтальным рядам (периодам) получило название периодической таблицы.

Построенная таким образом периодическая таблица, включающая все открытые до сего времени элементы, приведена ниже (табл. 3). В то время

когда Менделеев составлял свою таблицу, инертные газы еще не были открыты; после их открытия из них была образована нулевая группа. К этой группе таблицы, так же как и к другим группам, относятся элементы с аналогичными химическими и физическими свойствами. Более внимательное рассмотрение таблицы показывает, что группы от I до VII содержат по два вертикальных ряда элементов. Группа I, например, состоит из двух вертикальных рядов или подгрупп. В левой подгруппе помещены литий, натрий и калий, обладающие аналогичными химическими и физическими свойствами, а в правой подгруппе — медь, серебро и золото, также весьма сходные. Между свойствами элементов правой и левой подгруппы имеется различие, что оправдывает такое построение, однако все элементы группы I по свойствам значительно ближе между собой, нежели по отношению к элементам любой другой группы. Подобное положение имеет место и в других группах; так, например, в группе II расположенные справа цинк, кадмий и ртуть очень близки по свойствам, но все же несколько отличны от помещенных в левой подгруппе кальция, стронция и бария.

Горизонтальные ряды в таблице Менделеев назвал периодами. Каждый период включает элементы, находящиеся между двумя элементами с аналогичными свойствами, или, иначе говоря, между двумя соседними элементами одной группы. Первые два периода состоят каждый из восьми элементов, тогда как третий и четвертый содержат по два горизонтальных ряда с 18 элементами в каждом периоде. Пятый, самый большой, период состоит из 32 элементов, в том числе 15 редкоземельных, а последний период в настоящее время содержит 18 элементов и заканчивается рядом актинидов. Сиборг считает возможным синтез элементов и далее лоуренсия (№ 103); он называет такие элементы трансактинидами*.

* См. примечание на стр. 20.

Периодическая таблица

Периоды	Группы										
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
0		1 H 1,00797									
1	2 He 4,0026	3 Li 6,939	4 Be 9,0122	5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984			
2	10 Ne 20,183	11 Na 22,9898	12 Mg 24,312	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453			
3	18 Ar 39,948	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9381	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71
		29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909			
4	36 Kr 83,80	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc [99]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4
		47 Ag 107,870	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044			
5	54 Xe 131,30	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09
		79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po [209]	85 At [210]			
6	86 Rn [222]	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]							
5	58—71 Лантаниды		58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25		
			65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tu 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97		
6	90—102 Актиниды		90 Th 232,038	91 Pa [231]	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]		
			97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [254]	100 Fm [253]	101 Md [256]	102 No [254]	103 Lr [257]		

Таблица Менделеева имеет большое значение для химиков. Она дает возможность определенным образом систематизировать всю сумму накопленных знаний и сосредоточить изучение на восьми группах элементов, а не на каждом в отдельности. При составлении таблицы Менделеев учитывал как атомный вес, так и свойства элемента. Если элемент с ближайшим большим атомным весом, чем элемент, уже нашедший свое место в таблице, не соответствовал данной группе, Менделеев оставлял место незаполненным и передвигал его в следующую группу для проверки близости его свойств со свойствами элементов этой группы. Таким образом, в таблице образовалось несколько незаполненных мест, в которых, по мнению Менделеева, следовало поместить элементы, еще в то время не открытые. Свойства трех таких элементов он подробно описал и предсказал их открытие. Эти три элемента были открыты еще при жизни Менделеева, что дало ему большое творческое удовлетворение. В Советском Союзе к сотой годовщине со дня рождения Менделеева была выпущена в его честь почтовая марка. Его имя носит элемент № 101.

В периодической таблице некоторые из элементов находились как будто не на своем месте. Отнесению их к группе в соответствии с их свойствами противоречило то обстоятельство, что они обладали атомными весами, меньшими, чем у предшествующих элементов. Это противоречие вызвало необходимость тщательной проверки атомных весов многих элементов, но тем не менее после самых точных определений все-таки осталось несколько элементов, положение которых в таблице Менделеева не соответствует их атомным весам; в качестве примера можно назвать аргон и калий, а также иод и теллур.

После того как правильность определения атомных весов этих элементов была окончательно установлена, пришлось сделать вывод, что расположение элементов в пери-

одической таблице не всегда соответствует их атомным весам.

Вклад Мозли в построение периодической таблицы. В 1914 году молодой английский ученый Мозли изучал свойства рентгеновских лучей. Трубка, в которой получают эти лучи, представляет собой эвакуированную электронную трубку с анодом, служащим мишенью для катодных лучей; эта мишень при ударе в нее электронов испускает проникающее излучение. Мозли делал мишени из различных металлов и измерял частоты испускаемых рентгеновских лучей, регистрируя их в виде линий на фотопластинке. Он отметил, что при переходе от любого элемента к его ближайшему высшему соседу по периодической таблице частота возрастает. Расположив элементы в порядке возрастания частот рентгеновского излучения, Мозли установил их положение в периодической таблице и приписал каждому из них соответствующий атомный номер.

Самое важное открытие Мозли состояло в установлении пропорциональности между квадратным корнем рентгеновской частоты данного элемента и его атомным номером. На этой основе удалось не только поместить элементы в надлежащие места периодической таблицы, но и точно установить положение еще не открытых элементов. Такое новое толкование зависимости свойств элементов от их атомных номеров, а не атомных весов позволило оправдать помещение Менделеевым аргона перед калием и теллура перед иодом, несмотря на то что это не соответствовало соотношению их атомных весов. Можно, следовательно, дать более точную формулировку периодического закона, а именно: *физические и химические свойства элементов являются периодической функцией их атомных номеров.*

Согласно современной теории строения атома, изложенной в главе 3, частота рентгеновского излучения элемента определяется зарядом его

ядра. Следовательно, Мозли открыл тесную связь между рентгеновскими частотами различных элементов и их атомными номерами (зарядом ядра или числом протонов в нем).

Развернутая форма периодической таблицы. Имея в виду сказанное выше, можно построить периодическую таблицу в такой форме (табл. 4), которая дает более наглядную систематизацию элементов. Наиболее существенные различия между этой формой и таблицей, впервые предложенной Менделеевым, следующие:

1. Две группы в каждом вертикальном столбце обозначены буквами А и В и отделены одна от другой. Группы А рассматриваются как главные группы элементов, а группы В — как подгруппы. Элементы группы VIII расположены в середине таблицы вместе с подгруппами В; этим устранено нежелательное помещение двух групп в одном столбце и достигнуто расположение элементов группы VIII в надлежащем месте.

2. Инертные газы нулевой группы помещены в крайнем столбце справа.

3. Нулевой период ликвидирован, а первый период содержит только водород и гелий. Периоды от второго до седьмого содержат те же количества элементов, которые содержались в периодах от первого до шестого в таблице старой формы.

Развернутая форма, или периодическая таблица из 18 столбцов, имеет ряд преимуществ по сравнению со старой формой. Слева направо, в каждом периоде, физические свойства изменяются по мере перехода от металлических элементов к неметаллическим, а в главных группах сверху вниз металлические свойства усложняются. Элементы всех подгрупп представляют собой металлы.

Группы сходных элементов легко распознать по их положению: например, неметаллы сосредоточены в правом верхнем углу таблицы; легкие металлы, включая первые элементы группы III, — в верхней левой части (наиболее типичны элементы с атом-

ными номерами 3, 4, 11, 12 и 13), тяжелые металлы — в нижней части таблицы. Наиболее активные металлы занимают нижнюю часть таблицы слева, в группах IA, IIA и IIIB, а наиболее активные неметаллы сосредоточены справа в верхней части, в группах VA, VIA и VIIA. Переходные элементы — металлы с переменной валентностью — занимают центральную часть нижней половины таблицы (группы от IIIB до VIII включительно). Редкоземельные элементы, обладающие очень близкими свойствами, находятся в группе IIIB; для удобства полный перечень редкоземельных элементов приведен отдельно внизу таблицы. Наиболее тяжелые элементы, начиная с актиния (атомный номер 89) и кончая ураном и недавно открытыми более тяжелыми элементами, называются актинидами и также расположены в группе IIIB, так как их свойства близки к свойствам элементов этой группы и редкоземельных элементов. Актиниды также вынесены в отдельный ряд, приведенный внизу таблицы. Хотя такое расположение редкоземельных и актинидных элементов и представляет некоторое удобство, более точное изображение периодической таблицы предусматривает включение элементов от 57 до 71 в вертикальный столбец, в группу IIIB; элементов от 72 до 89 — в горизонтальный ряд, заканчивающийся шестой и начинающийся седьмой период; элементов от 89 до 103 — снова в вертикальный столбец, в группу IIIB.

Основным преимуществом такой формы периодической таблицы является возможность более легкого предсказания свойств элемента по его положению в таблице.

Применение периодической таблицы для решения технологических вопросов. Периодическую таблицу в самых различных ее формах можно использовать при решении проблем, имеющих технологическое значение. Некоторые из легких металлов и их сплавов, применяющиеся в современном автомобилестроении, ракето-

Развернутая форма периодической системы

Пе- риоды	IA	IIA										IIIA	IVA	VA	VIA	VIIIA	0 Инерт- ные газы		
1	1 H 1,00797															1 H 1,00797	2 He 4,0026		
2	3 Li 6,939	4 Be 9,0122										5 B 10,811	6 C 12,01115	7 N 14,0067	8 O 15,9994	9 F 18,9984	10 Ne 27,183		
3	11 Na 22,9898	12 Mg 24,312	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII				IB	IIIB	13 Al 26,9815	14 Si 28,086	15 P 30,9738	16 S 32,064	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
			Переходные элементы																
4	19 K 39,102	20 Ca 40,08	21 Sc 44,956	22 Ti 47,90	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,9381	26 Fe 55,847	27 Co 58,9332	28 Ni 58,71	29 Cu 63,54	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,909	36 Kr 83,80	
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,905	40 Zr 91,22	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc [99]	44 Ru 101,07	45 Rh 102,905	46 Pd 106,4	47 Ag 107,870	48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,9044	54 Xe 131,30	
6	55 Cs 132,905	56 Ba 137,34	57—71 La—Lu Лантаниды	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,09	79 Au 196,967	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89—103 Ac—Lr Акти- ниды																
Лантаниды			57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97		
Актиниды			89 Ac [227]	90 Th 232,038	91 Pa [231]	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [254]	100 Fm [253]	101 Md [256]	102 No [254]	103 Lr [257]		

строении и самолетостроении, первые исследовались именно благодаря своему месту в периодической таблице.

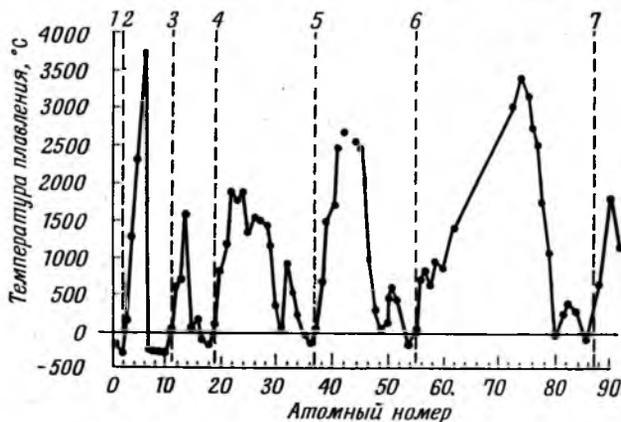
В нефтяной промышленности много средств и усилий затрачено на изыскание соединения, которое следует прибавлять к бензину для приобретения последним антидетонационных свойств. Когда исследователи начали сопоставлять требуемые свойства со свойствами различных элементов в соответствии с их положением, изыскания приобрели более разумные основания. После испытания некоторых соединений элементов с желаемыми свойствами они, наконец, остановились на тетраэтилсвинце, который и сейчас используется в качестве антидетонационного агента.

Другим классическим примером применения периодической таблицы для решения технологических проблем может служить получение холодильного агента фреона. Только соединения неметаллических элементов, расположенных в правом верхнем углу периодической таблицы, оказались достаточно летучими, чтобы выполнять функции холодильного агента. Но, кроме того, холодильный агент должен быть нетоксичным и невоспламеняемым. Сочетание этих свойств указало на возможность использования соединений фтора. В результате проведенных исследований был получен фреон — соединение углерода, фтора и хлора CF_2Cl_2 .

ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ

Некоторые элементы образуют кислоты, тогда как другие дают основания. Кислоты — это соединения, содержащие обычно водород, кислород и еще какой-нибудь элемент. Характерные свойства кислот обусловлены ионом водорода, т. е. атомом водорода, несущим единичный положительный заряд. Основания — это соединения водорода и кислорода с каким-либо другим элементом, в которых кислород и водород соединяются и образуют гидроксильную группу. Гидроксильная группа несет единичный отрицательный заряд и обуславливает характерные свойства оснований. Свойство образовывать кислоту или основание определяется положением элемента в периодической таблице. Например, элементы группы I таблицы Менделеева образуют сильные основания, элементы группы II — умеренно-сильные основания, элементы групп III и IV могут образовывать слабо основные или слабо кислые соединения, а элементы групп V, VI и VII дают сильные кислоты, например фосфорную, серную или соляную. Вообще элементы, расположенные в левой части таблицы, образуют сильные основания, расположенные в правой части — сильные кислоты, а находящиеся между ними — либо слабые кислоты, либо слабые основания. Температура плавления элементов также является периодической функцией атомного номера

Р и с. 51. Периодичность изменения температур плавления элементов.





Р и с. 52. Спектроскоп.

(рис. 51). Кроме того, и многие другие физические и химические свойства изменяются периодически, подобно тому как изменяются температура плавления, валентность, кислотность и основность.

СВЯЗЬ МЕЖДУ СТРОЕНИЕМ АТОМА И ПЕРИОДИЧНОСТЬЮ СВОЙСТВ

Свет, испускаемый элементом, нагреваемым в пламени до высокой температуры, имеет характеристические частоты или длины волн. Различные частоты световых колебаний или длины волн света, испускаемого элементом, можно измерить и зарегистрировать при помощи спектроскопа (рис. 52). Спектроскоп представляет собой прибор, содержащий призму, разделяющую частоты света, попадающего в прибор, и дающую спектр (подобный спектру солнечного света), который может содержать видимую, ультрафиолетовую и инфракрасную области (рис. 53). Различные частоты (длины волн) проявляются как окрашенные линии или как полосы на фотопластинке. Частоты света, испускаемого атомом, характеризуют электронную конфигурацию атома; поэтому, исследуя частоты, соответствующие спектральным линиям каждого элемента, можно получить сведения о нахождении электронов на той или иной электронной оболочке, или орбите, атома.

Электроны, обуславливающие периодические свойства элементов, расположены во внешней электронной оболочке атома. Весьма вероятно, что повторяемость элементов со сходными свойствами обусловлена повторяемостью определенного числа электронов во внешней оболочке атома. Действительно, было показано, что электронная конфигурация внешней оболочки атома почти всегда одинакова для всех элементов любого вертикального столбца периодической таблицы.

Было, кроме того, показано, что, за небольшими исключениями, ни один атом не содержит более восьми электронов во внешней оболочке. Это означает, что число электронов на орбитах 3, 4, 5 и 6 обычно не превышает восьми, ибо начинается заполнение электронами следующих от ядра оболочек. Это правило иллюстрирует следующий перечень электронных конфигураций семейства элементов групп IA и IIA:

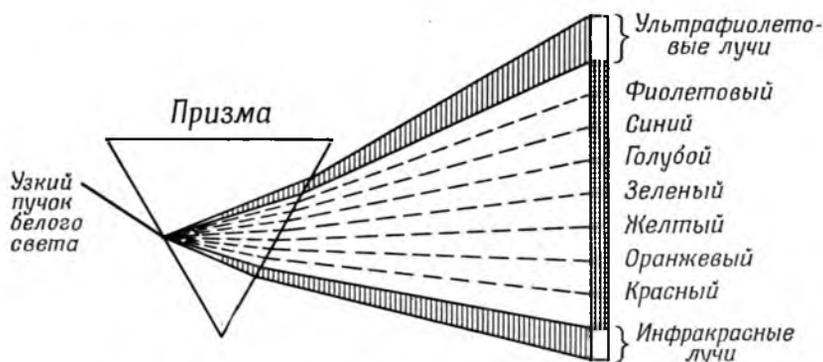
Li 2, 1	Be 2, 2
Na 2, 8, 1	Mg 2, 8, 2
K 2, 8, 8, 1	Ca 2, 8, 8, 2
Rb 2, 8, 18, 8, 1	Sr 2, 8, 18, 8, 2
Cs 2, 8, 18, 18, 8, 1	Ba 2, 8, 18, 18, 8, 2
Fr 2, 8, 18, 32, 18, 8, 1	Ra 2, 8, 18, 32, 18, 8, 2

Знание электронной структуры дает возможность лучше понять перио-

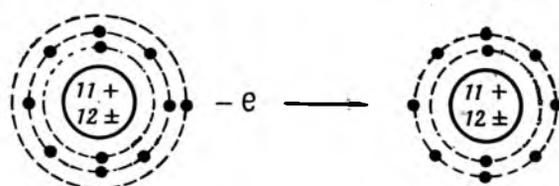
дическое расположение элементов. Например, у всех элементов второго периода, начиная с лития, первая оболочка заполнена двумя электронами. Во второй оболочке литий имеет один электрон, бериллий — два, бор — три, углерод — четыре и так далее до неона, у которого вторая оболочка заполнена восемью электронами. Элемент со следующим более высоким атомным номером, натрий, начнет, естественно, новый период под литием, так как две первые его оболочки заполнены, а в третьей оболочке у него один электрон. Следующий элемент, магний, имеет в третьей оболочке уже два электрона, алюминий — три и так далее до аргона, третья оболочка которого заполнена восемью электронами. Элемент со следующим более высоким атомным номером, калий, начинающий следующий период, расположится под литием и натрием. У калия при заполненных восемью электронами трех первых оболочках имеется один электрон в четвертой. Так как число электронов, необходимое для заполнения первой, второй, третьей и четвертой оболочек, составляет соответственно 2, 8, 18 и 32, то неудивительно, что для заполнения горизонтальных рядов периодической таблицы также нужно 2, 8, 18 или 32 элемента. Электронные конфигурации, которые только что обсуждались, приведены в следующей таблице:

Число электронов	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Первая оболочка	2	2	2	2	2	2	2	2
Вторая	»	1	2	3	4	5	6	7
		8	8	8	8	8	8	8
Третья	»	1	2	3	4	5	6	7
		8	8	8	8	8	8	8
Четвертая	»	1	2	3	4	5	6	7
		8	8	8	8	8	8	8
Пятая	»	1	2	3	4	5	6	7
		8	8	8	8	8	8	8
Шестая	»	1	2	3	4	5	6	7
		8	8	8	8	8	8	8

На основании электронной структуры атомов, показанной в приведенной выше таблице, а также в табл. 1, можно объяснить различные свойства элементов. Если рассматривать металлы первого вертикального столбца, начиная от лития, легко заметить, что в их внешней, наиболее удаленной от ядра оболочке содержится один электрон. Этот электрон притягивается положительно заряженным ядром, причем сила притяжения зависит от величины заряда, расстояния между электроном и ядром (атомного радиуса) и отталкивания внутренними электронными оболочками. При переходе от лития к натрию и далее величина заряда возрастает, но этот эффект более чем перекрывается увеличением атомного радиуса и отталкиванием внутренними оболочками. На этом основании можно заключить, что, хотя все элементы этой группы могут легко отдать свой внешний электрон другим атомам, эта тенденция возрастает с увеличением атомного веса.



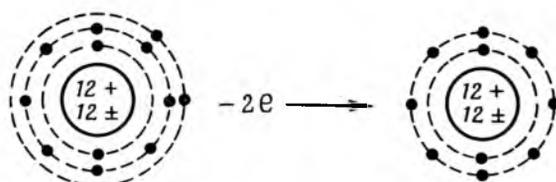
Р и с. 53. Разложение белого света при помощи призмы.



Электрически нейтральный атом натрия

Ион натрия, положительный заряд которого равен единице

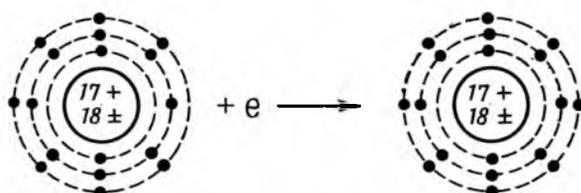
Р и с. 54. Электрически нейтральный атом натрия, теряя электрон, превращается в положительно заряженный ион натрия.



Электрически нейтральный атом магния

Ион магния, положительный заряд которого равен двум единицам

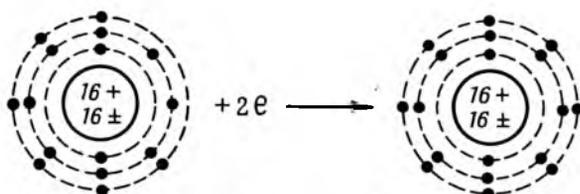
Р и с. 55. Потеря двух электронов из внешней оболочки приводит к превращению нейтрального атома магния в ион магния, положительный заряд которого равен двум единицам.



Электрически нейтральный атом хлора

Хлорид-ион, отрицательный заряд которого равен единице

Р и с. 56. Образование хлорид-иона служит примером присоединения электрона атомом неметаллического элемента.



Электрически нейтральный атом серы

Сульфид-ион, отрицательный заряд которого равен двум единицам

Р и с. 57. Сульфид-ион образуется в результате присоединения к атому серы двух электронов.

В результате потери электрона атом приобретает положительный электрический заряд, так как заряд одного избыточного протона в ядре не компенсируется более зарядами планетарных электронов. Потеря электрона атомом натрия с образованием положительно заряженного атома натрия, называемого ионом натрия, изображена на рис. 54. Нетрудно заметить, что внешняя электронная оболочка иона натрия имеет устойчивую конфигурацию из восьми электронов. Ион натрия, как, впрочем, и вообще все ионы, представляет собой электрически заряженную форму элемента. Металлы второго вертикального столбца (группа IIA периодической таблицы) также отдают электроны и образуют ионы. В качестве примера рассмотрим магний, следующий элемент в ряду за натрием. Как показано на рис. 55, магний легко отдает два электрона, которые обычно переходят к неметаллическому элементу. В результате образуется ион магния, несущий две единицы положительного заряда. Таким образом, элементы группы IA образуют ионы с единичным положительным зарядом, а элементы группы IIA — с положительным зарядом, равным двум. Применяв атомные символы, следует записать ионы натрия и калия соответственно Na^+ и K^+ , а ионы магния и кальция — Mg^{2+} и Ca^{2+} . Для элементов последующих групп иногда возможно удаление трех электронов из внешней оболочки, но это бывает не часто. Еще реже происходит потеря четырех электронов, приводящая к образованию четырехзарядного иона.

Неметаллические элементы, расположенные в правой части периодической таблицы, ведут себя совсем иначе: им свойственна тенденция не к отдаче, а к приобретению электронов. Это также легко поддается объяснению на основе представления о притяжении ядром внешних элек-

тронов. В ряду элементов от лития до неона эти силы притяжения существенно изменяются. Заряд ядра увеличивается, а атомный радиус уменьшается, что приводит к возрастанию притяжения электронов ядром по мере перехода от элемента к элементу слева направо. У неметаллических элементов силы притяжения уже настолько велики, что эти элементы стремятся присоединить электроны к своей внешней оболочке. В качестве примера рассмотрим хлор, находящийся в группе VIIA в одном ряду с натрием и магнием. Как видно из рис. 56, во внешней оболочке хлора семь электронов. При присоединении к атому хлора одного избыточного электрона от атома металла образуется хлорид-ион, несущий единственный отрицательный заряд. Хлорид-ион, обозначаемый символом Cl^- , имеет устойчивую электронную конфигурацию из восьми электронов (рис. 56); отрицательный заряд этого иона объясняется наличием избыточного электрона. Возвращаясь к группе VIA периодической таблицы, можно отметить, что атом серы обладает свойством присоединять два электрона и образовывать двухзарядный сульфид-ион, показанный на рис. 57. Неметаллические элементы редко присоединяют три электрона, и поэтому трехзарядных отрицательных ионов очень мало.

Для инертных газов характерна заполненность внешней электронной оболочки. Эта восьмизлектронная конфигурация внешней оболочки настолько устойчива, что элементы нулевой группы, как правило, не соединяются с другими элементами и поэтому считаются химически инертными*. Восьмизлектронная конфигурация внешней оболочки атома объясняет устойчивость таких ионов, как ион натрия или хлорид-ион.

* См. примечание на стр. 31.

ВАЛЕНТНОСТЬ И ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Атомная теория Дальтона объясняла образование соединений и химические реакции определенным сочетанием атомов. С этих же позиций она объясняла и законы постоянства состава, кратных отношений, сохранения массы. По мере получения новых сведений о строении атома у химиков все больший интерес вызывал основной вопрос: почему элементы соединяются друг с другом. Считали, что образование химических соединений обусловлено химическим сродством одного атома к другому. Степень этого сродства рассматривалась как способность данного атома вступать в соединения, определяемая в конечном счете его валентностью. Однако вскоре стало ясно, что как определение валентности или способности образовывать соединения, так и понятие о химическом сродстве только упрощают сложную проблему.

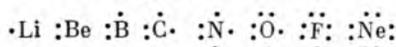
В 1812 году шведский химик Берцелиус предложил теорию электростатического притяжения между атомами, образующими то или иное соединение. Он объяснял электрохимическую природу кислот, оснований и солей электрическими силами, существующими между атомами. Другая теория валентности, основанная на представлении об образовании связей между атомами, обладающими определенной способностью к

соединению с другими атомами, была предложена немецким химиком Кекуле. После нескольких лет оживленной полемики между сторонниками обеих теорий было признано, что в неорганических соединениях связи являются электростатическими, тогда как в соединениях углерода электрические силы между атомами либо очень слабы, либо вообще отсутствуют. Эти теории были предтечами современных теорий электровалентности и ковалентности, которые подробно рассмотрены в последующих главах.

Как было отмечено в предыдущей главе, электроны внешней оболочки атома играют важную роль, определяя периодичность свойств элементов. Валентность атома, или его способность к соединению с другими атомами, также тесно связана с числом электронов во внешней оболочке. Чтобы проиллюстрировать роль валентных электронов и показать часто применяющиеся электронные символы элементов, достаточно рассмотреть различные представления электронной структуры элементов второго периода периодической таблицы:

Число электронов	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Первая оболочка	2	2	2	2	2	2	2	2
Вторая »	1	2	3	4	5	6	7	8
Внешняя оболочка нижний уровень энергии (s-орбиталь)	1	2	2	2	2	2	2	2
высший уровень энергии (p-орбиталь)			1	2	3	4	5	6

Электронные символы



Атомные (буквенные) символы выражают сердцевину атома, т. е. ядро и электроны внутренних оболочек, а точки — валентные электроны внешней оболочки. Эти внешние электроны участвуют в образовании ионов.

В первые годы текущего столетия внимание химиков привлекла устойчивость гелия с его парой валентных электронов. Было также обращено

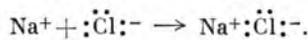
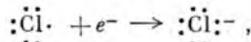
внимание на сходство многих соединений, содержащих четное число электронов, с инертными газами (за исключением гелия), имеющими устойчивую конфигурацию из восьми валентных электронов. Эти наблюдения привели к заключению, что при соединении атомов с образованием молекулы валентные электроны стремятся образовать пары или октеты. Формулируя несколько иначе, можно сказать, что при образовании химического соединения из элементов валентные электроны их атомов проявляют стремление к приобретению устойчивой конфигурации инертного газа.

ИОННЫЕ СВЯЗИ

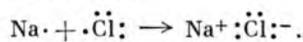
Для того чтобы понять природу ионной связи, рассмотрим образование хлорида натрия. С первого взгляда представляется, что атомы натрия реагируют с атомами хлора и при этом образуется соединение хлорид натрия. Однако, как видно из рис. 58, происходит переход электрона из внешней оболочки атома натрия во внешнюю оболочку атома хлора. Отрыв электрона от атома натрия требует затраты сравнительно небольшой энергии. Атом хлора с лег-

костью присоединяет этот электрон, причем процесс присоединения сопровождается выигрышем энергии. Образующиеся ионы натрия и хлорид-ионы значительно более устойчивы, чем соответствующие атомы и по конфигурации своих внешних электронных оболочек напоминают инертные газы неон и аргон, но в отличие от них не нейтральны, а заряжены положительно (натрий) и отрицательно (хлор). Будучи заряженными противоположно, ионы притягиваются один к другому, и в результате образовавшейся таким образом ионной связи получается соединение хлорид натрия.

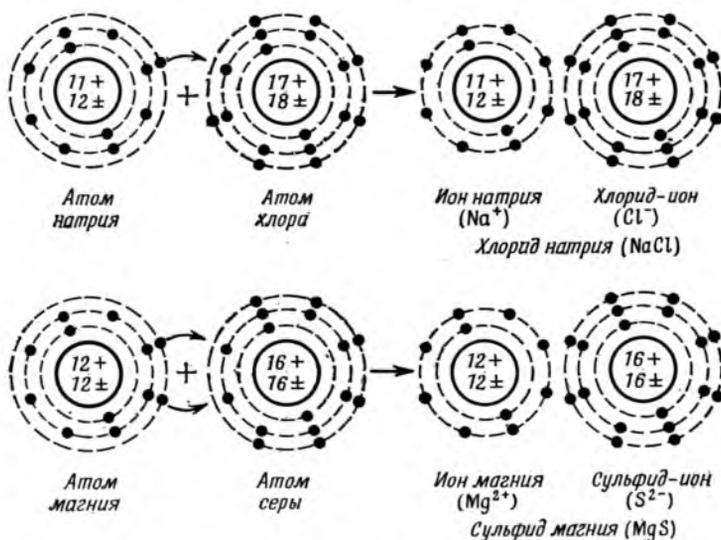
Процесс перехода электрона, происходящий при образовании ионного соединения, можно изобразить следующим образом:



Суммарную реакцию можно выразить уравнением



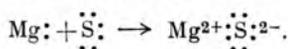
В качестве примера соединения, образующегося в результате пере-



Р и с. 58. Процесс перехода электрона, обычно происходящий при образовании органических солей.

хода двух электронов с построением внешней оболочки из восьми валентных электронов в каждом ионе, можно привести сульфид магния. Для удаления двух внешних электронов атома магния требуется сравнительно небольшая затрата энергии, которая компенсируется выигрышем энергии при присоединении этих двух электронов внешней оболочкой атома серы. Этот переход электронов показан на рис. 58. Ионная связь между ионами магния и серы является, как и в предыдущем случае, результатом электростатического притяжения.

Этот же процесс можно выразить при помощи электронных символов:



При написании простых химических реакций атомы обычно изображают при помощи только атомных символов, а ионы и соединения — при помощи символов, снабженных соответствующими знаками зарядов; например, ионы Na^+ и Mg^{2+} или соединения Na^+Cl^- и $\text{Mg}^{2+}\text{S}^{2-}$.

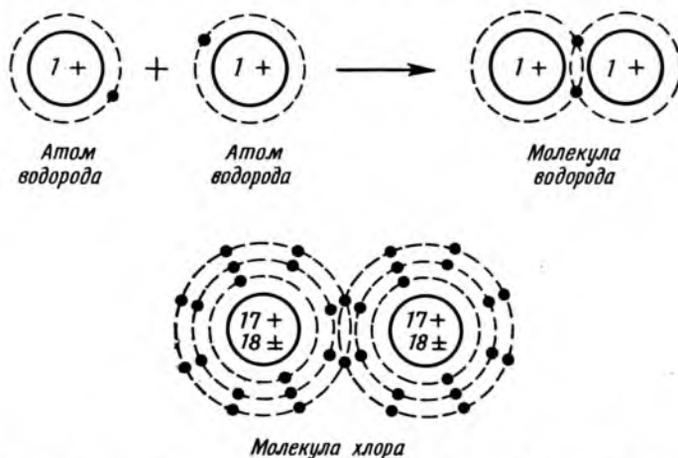
Электрический заряд иона выражает его валентность. Валентность, получающаяся в результате перехода электрона, называется электровалентностью или ионной валентностью. Нетрудно увидеть, что в этом случае валентность равна числу элек-

тронов, отданных или присоединенных атомом при превращении его в ион.

КОВАЛЕНТНЫЕ СВЯЗИ

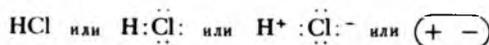
Имея в виду теорию валентности, предложенную Кекуле, можно представить себе, что атомы в соединении, не проводящем электрический ток, связаны между собой не электростатическими силами. Примерами таких соединений могут служить органические вещества и молекулы газов. В 1916 году была высказана мысль, что два атома, имеющие меньше двух или меньше восьми электронов, могут соединяться друг с другом, обобщая валентные электроны таким образом, чтобы образовались электронные пары или октеты. В качестве примера можно привести газообразный водород, который состоит из молекул, содержащих по два атома водорода, связанных в результате образования электронной пары (рис. 59).

Аналогично построены молекулы кислорода, хлора, брома и других газов. Например, атом хлора имеет во внешней оболочке семь электронов. Два таких атома, связанные между собой общей электронной парой, образуют стабильную молекулу, поскольку теперь во внешней оболочке каждого из атомов



Р и с. 59. Образование электронных пар (ковалентной связи) иллюстрируется на примере молекул водорода и хлора.

возможность неравномерного распределения электрического заряда. Например, в соединении HCl, хлористом водороде, электронная пара притянута несколько ближе к атому хлора, чем к атому водорода; в результате равномерность распределения заряда нарушается: та часть молекулы, у которой расположен хлор, становится более отрицательной, а противоположная часть — более положительной. Следовательно, молекулу хлористого водорода можно изобразить следующим образом:



Даже если молекула электрически нейтральна, центр положительного заряда может не совпадать с центром отрицательного заряда. Такая молекула называется дипольной, и если ее поместить в электрическое поле, то отрицательный ее конец повернется к положительному электроду, а положительный конец — к отрицательному. Такие соединения называются полярными ковалентными соединениями, а связи в них — полярными связями!

Соединения, у которых центры положительного и отрицательного зарядов совпадают, не имеют дипольного характера и называются неполярными молекулами с неполярными связями. В качестве примеров неполярных ковалентных соединений можно привести молекулы водорода (H₂) и хлора (Cl₂). В общем случае молекула, образованная одинаковыми атомами, неполярна, тогда как при образовании молекулы из различных атомов могут возникнуть полярные связи.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Как уже говорилось, в соединении HCl атом хлора больше притягивает электронную пару, нежели атом водорода. Притяжение атомом электронной пары зависит от его дипольных свойств и от количества энергии, необходимой для перехода электро-

нов в его внешнюю оболочку или же для удаления из нее электронов. Сила притяжения валентных электронов изменяется от элемента к элементу и называется электроотрицательностью. Относительные значения электроотрицательности, найденные для некоторых обычных элементов, приведены в табл. 5. Эти значения связаны со способностью атомов притягивать электронные пары и увеличивать таким образом отрицательный заряд соответствующего конца молекулы.

Таблица 5 показывает, что элементы с наибольшими электроотрицательностями расположены в правом верхнем углу периодической таблицы. Заметна также тенденция к возрастанию электроотрицательности при движении вправо по периоду и к уменьшению электроотрицательности при движении вниз по группе. При соединении двух элементов со значительно разнящимися величинами электроотрицательности образуется ионная связь. Так, металлы групп IA и IIA, соединяясь с неметаллами групп VIA и VIIA, почти всегда образуют ионные соединения с ионными связями. Если же значения электроотрицательности двух соединяющихся элементов близки, то связи обычно ковалентные. При этом чем больше разница электроотрицательностей атомов, тем больше полярный характер связей. Два одинаковых атома образуют, как уже отмечалось, неполярные ковалентные соединения.

ВАЛЕНТНОСТЬ

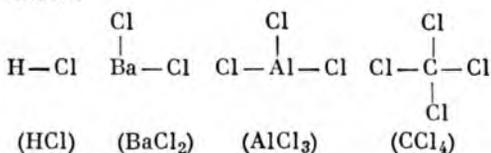
При теоретическом рассмотрении вопроса о валентности, основанном на электронной структуре атомов, в предыдущих разделах было показано, что атомы могут соединяться между собой с образованием молекул путем отдачи или присоединения планетарных электронов (электровалентность или ионная валентность) либо в результате образования электронных пар (ковалентность). Так как в соединениях часто фигурируют

Относительные значения отрицательности элементов

IA	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIIA	O	
1 H 2,1																		2 He 0
3 Li 1,0	4 Be 1,5											5 B 2,0	6 C 2,5	7 N 3,0	8 O 3,5	9 F 4,0	10 Ne 0	
11 Na 0,9	12 Mg 1,2	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII				IB	IIB	13 Al 1,5	14 Si 1,8	15 P 2,1	16 S 2,5	17 Cl 3,0	18 Ar 0
19 K 0,8	20 Ca 1,0	21 Sc 1,3	22 Ti 1,6	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge 1,7	33 As 2,0	34 Se 2,4	35 Br 2,8	36 Kr 0	
37 Rb 0,8	38 Sr 1,0	39 Y 1,2	40 Zr 1,4	41 Nb 1,6	42 Mo 1,8	43 Tc 1,9	44 Ru 2,2	45 Rh 2,2	46 Pd 2,2	47 Ag 1,9	48 Cd 1,7	49 In 1,7	50 Sn 1,8	51 Sb 1,9	52 Te 2,1	53 I 2,5	54 Xe 0	
55 Cs 0,7	56 Ba 0,9	57—71 — 1,1—1,2	72 Hf 1,3	73 Ta 1,5	74 W 1,7	75 Re 1,9	76 Os 2,2	77 Ir 2,2	78 Pt 2,2	79 Au 2,4	80 Hg 1,9	81 Tl 1,8	82 Pb 1,8	83 Bi 1,9	84 Po 2,0	85 At 2,2	86 Rn 0	
87 Fr 0,7	88 Ra 0,9	89— 1,1—																

оба вида связи, то целесообразно рассмотреть проблему валентности в практическом аспекте.

При образовании молекул из атомов последние объединяются не в одинаковых соотношениях в различных соединениях. Свойство атома соединяться с другими атомами называется его валентностью. Поскольку водород является легчайшим из известных элементов, другие элементы часто сравнивают с ним. Способность водорода соединяться с другими атомами равна единице, или, иначе говоря, валентность водорода равна единице. Один атом водорода соединяется с одним атомом хлора; следовательно, хлор или любой другой атом, соединяющийся с водородом в отношении 1 : 1, также имеет валентность, равную единице. Атом бария соединяется с двумя атомами хлора, и поэтому валентность бария равна двум. Алюминий присоединяет три атома хлора, следовательно, его валентность втрое больше, чем у водорода, т. е. равна трем. Четыреххлористый углерод представляет собой соединение, в котором четыре атома хлора связаны с одним атомом углерода, следовательно, валентность углерода равна четырем. Приведенные ниже формулы иллюстрируют представление о валентности.



В этих формулах каждая связь выражает валентность, равную единице. В обычных эмпирических формулах, приведенных в скобках, число атомов хлора, связанных с атомами H, Ba, Al и C, обозначается индексом у символа хлора.

По валентности элементы обычно подразделяют на две группы: принято считать, что элементы, соединяющиеся с водородом, например хлор, кислород и т. п., обладают отрицательной валентностью, а элементы, не соединяющиеся с водородом,

например барий, алюминий и т. п., — положительной валентностью. Вообще говоря, все металлы и водород имеют положительную валентность, тогда как все другие элементы, или неметаллы, обычно имеют отрицательную валентность. Элемент с положительной валентностью часто отмечают знаком плюс (+) справа сверху от его символа, причем число этих знаков соответствует числу образуемых элементом связей, например Na^+ , Ba^{++} и Al^{+++} (или Na^+ , Ba^{2+} , Al^{3+}). Аналогично элементы с отрицательной валентностью отмечают знаком минус (—), например Cl^- , O^{--} и S^{--} (или Cl^- , O^{2-} , S^{2-}). Знание валентности элементов очень важно при написании формул соединений.

ПЕРЕМЕННАЯ ВАЛЕНТНОСТЬ

В периодической таблице число валентных электронов соответствует обычной валентности большинства элементов. Однако существование элементов, обладающих переменной валентностью в различных соединениях, в ряде случаев затрудняет их классификацию. Некоторые из объяснений переменной валентности выходят за рамки этой книги, но одну возможность следует здесь рассмотреть. Если в элементе, например меди, разница между уровнем энергии, на котором находятся валентные электроны, и ближайшим к нему уровнем невелика, то обычная электронная конфигурация 2, 8, 18 и 1 и конфигурация 2, 8, 17 и 2 энергетически близки. В результате соответствующего электронного перехода могут образоваться ионы меди с валентностью, равной единице, т. е. Cu^+ (2, 8, 18), и с валентностью, равной двум, т. е. Cu^{2+} (2, 8, 17).

Некоторые элементы обладают в различных соединениях различными валентностями; изучение периодической таблицы позволяет объяснить переменную валентность. Вообще валентность элемента определяется номером группы, в которой этот элемент находится, но элементы групп

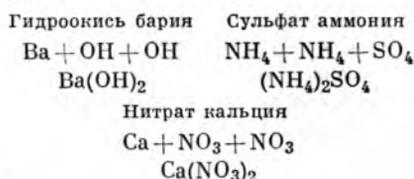
от IV до VIII, как правило, проявляют в своих соединениях переменную валентность. В качестве примера рассмотрим валентность меди, ртути и железа. Как только что отмечалось, медь в некоторых соединениях одновалентна, а в других — двухвалентна. Ртуть также может быть одной и двухвалентной, железо же двухвалентно в соединении FeCl_2 и трехвалентно в соединении FeCl_3 . В соответствии с этим первое соединение называют хлоридом двухвалентного железа, или хлористым железом, а второе — хлоридом трехвалентного железа, или хлорным железом. Во избежание путаницы, которая может возникнуть в том случае, когда элемент обладает более чем двумя различными валентностями, иногда применяют обозначения при помощи римских цифр; так, например, FeCl_2 называют хлоридом железа(II), а FeCl_3 — хлоридом железа(III).

РАДИКАЛЫ

Во многих химических соединениях содержатся группы элементов, которые ведут себя подобно отдельным элементам. При химических реакциях эти группы переходят от одного соединения к другому без разделения на составляющие их элементы. Такие группы элементов, как гидроксильная группа ($-\text{OH}$) в основаниях, нитратная группа ($-\text{NO}_3$) в азотной кислоте, сульфатная группа ($-\text{SO}_4$) в серной кислоте и аммониевая группа (NH_4) в соединениях аммония, называются радикалами. Формулы соединений, содержащих радикалы, принято писать так, чтобы элементы радикалов не были разъединены: например, $\text{Na}(\text{OH})$ — гидроксид натрия, $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ — хлорид аммония, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ — карбонат кальция.

Каждый радикал имеет свою валентность, и если в соединении имеется более одного радикала, то при написании формулы соединения этот радикал заключают в скобки и возле скобок ставят соответствующий

индекс:



Перечень валентностей некоторых из обычных элементов и радикалов, который может оказаться полезным при написании формул соединений, приведен в табл. 6.

Таблица 6

Валентность некоторых элементов и радикалов

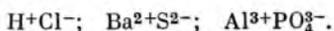
Положительная		Отрицательная	
Валентность 1			
H^+	водород	Cl^-	хлорид
Na^+	натрий	OH^-	гидроксил
K^+	калий	NO_2^-	нитрит
Ag^+	серебро	NO_3^-	нитрат
Cu^+	медь(I)	Br^-	бромид
NH_4^+	аммоний	I^-	йодид
Hg^+	ртуть(I)	HCO_3^-	бикарбонат
Валентность 2			
Ca^{2+}	кальций	O^{2-}	оксид
Cu^{2+}	медь(II)	S^{2-}	сульфид
Ba^{2+}	барий	SO_3^{2-}	сульфит
Hg^{2+}	ртуть(II)	SO_4^{2-}	сульфат
Pb^{2+}	свинец	CO_3^{2-}	карбонат
Zn^{2+}	цинк		
Mg^{2+}	магний		
Fe^{2+}	железо(II)		
Валентность 3			
Al^{3+}	алюминий	PO_4^{3-}	фосфат
Fe^{3+}	железо(III)		

ПРИМЕНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Прежде чем использовать данные табл. 6 для написания формул, полезно познакомиться с двумя основными правилами. Если соединения состоят из электрически нейтральных молекул, то сумма валентностей положительных элементов или радикалов должна быть равна сумме валентностей отрицательных элементов или радикалов. В формулах неорга-

нических соединений сначала всегда пишется элемент или радикал с положительной валентностью.

В тех случаях, когда положительный элемент или радикал имеет то же число положительных зарядов, что и отрицательный элемент или радикал, написать формулу нетрудно, например:

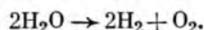


Если же химическая формула написана неверно, т. е. число положительных и отрицательных валентностей неодинаково, то возникает несложная арифметическая задача уравнивания числа зарядов. Например, чтобы написать формулу хлорида бария, сначала можно взять по одному атому; при этом получается формула $Ba^{2+}Cl^-$, но необходимо, чтобы число положительных зарядов равнялось числу отрицательных зарядов; правильная формула $Ba^{2+}Cl_2^-$, в которой на один атом бария (два положительных заряда) приходится два атома хлора (два отрицательных заряда). Формула гидроокиси алюминия должна быть $Al^{3+}(OH^-)_3$, так как три положительных заряда атома алюминия требуют три радикала OH , каждый из которых несет один отрицательный заряд. Написать формулу сульфата трехвалентного железа немного труднее. Формула $Fe^{3+}SO_4^{2-}$, очевидно, неверна, так как в ней заряды не сбалансированы. Для образования нейтральной молекулы $Fe_2^{3+}(SO_4^{2-})_3$ два атома железа должны соединиться с тремя сульфатными радикалами. Чтобы получить правильную формулу из $Fe^{3+}SO_4^{2-}$, нужно найти наименьшее кратное чисел противоположных зарядов. В данном случае оно равно 6; это число следует разделить на число положительных зарядов 3 для получения правильного числа атомов Fe в формуле (2) и на число отрицательных зарядов 2 для получения правильного числа радикалов SO_4 (3). Таким образом, верная формула будет $Fe_2^{3+}(SO_4^{2-})_3$; для проверки следует умножить числа положительных и отрицательных зарядов

на соответствующие индексы. Аналогичным образом можно найти правильную формулу такого соединения, как фосфат кальция. Положительная и отрицательная валентности иона кальция и фосфатного радикала имеют общее наименьшее кратное, равное 6; отсюда получается формула $Ca_3^{2+}(PO_4^{3-})_2$.

ХИМИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ

Химик использует символы и формулы для записи химических превращений или реакций. Например, уравнение реакции электролиза воды записывается следующим образом:



Такая сокращенная форма записи наглядно указывает на то, что вода превращается в водород и кислород. Кроме того, мы видим, что две молекулы воды разлагаются на две молекулы водорода и одну молекулу кислорода. Наконец, уравнение количественно устанавливает, что два грамм-молекулярных веса воды ($2 \times 18,016$ г) разлагаются с образованием двух грамм-молекулярных весов водорода ($2 \times 2,016$ г) и одного грамм-молекулярного веса кислорода (32 г).

В виде уравнения можно записать любую химическую реакцию, если известны правильные формулы всех веществ, вступающих в реакцию, и всех продуктов реакции.

СОСТАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Химическое уравнение имеет смысл только в том случае, когда оно точно выражает, что именно происходит при химической реакции. Следовательно, оно должно показывать истинные соотношения между реагирующими атомами. Существует несколько способов, при помощи которых можно установить, правильно или неправильно написано или составлено уравнение. Поскольку в процессе реакции атомы не создаются и не уничтожаются, каждый атом,

вступающий в реакцию, должен присутствовать и в продуктах реакции; поэтому в обеих частях уравнения должно быть одинаковое число атомов одного и того же вида. Простую реакцию соединения железа и серы можно записать следующим образом:

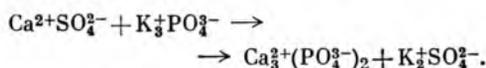


Проверка числа атомов железа и серы в обеих частях уравнения показывает, что уравнение составлено правильно.

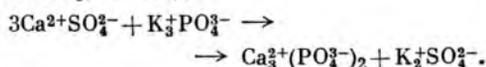
Так как в подавляющем большинстве химических реакций принимают участие два соединения, целесообразно рассмотреть уравнения реакций такого типа. При добавлении раствора нитрата серебра к раствору, содержащему хлорид натрия, происходит взаимодействие этих двух солей с образованием нерастворимого хлорида серебра и нитрата натрия:



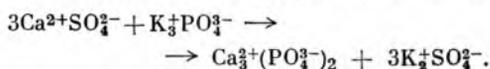
Сопоставление левой и правой частей этого уравнения показывает, что оно составлено правильно. При составлении уравнений химических реакций очень полезно надписывать заряды всех атомов и радикалов в соединениях возле их символов, так как это помогает правильно писать формулы соединений и подбирать коэффициенты в уравнениях. В качестве примера довольно сложного уравнения можно привести реакцию сульфата кальция с фосфатом калия, при которой образуются фосфат кальция и сульфат калия. Начать следует с написания формул соединений, принимающих участие в реакции:



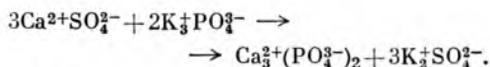
Затем нужно сопоставить число атомов кальция в обеих частях уравнения. Так как в левой части имеется один атом кальция, а в правой — три, то следует взять три молекулы CaSO_4 , и тогда



Далее, после сопоставления числа радикалов SO_4 нужно взять три молекулы K_2SO_4 , чтобы сбалансировать три радикала SO_4 в левой части



Наконец, следует сопоставить числа атомов калия. Беря две молекулы K_3PO_4 в левой части уравнения, получаем по шесть атомов калия в каждой части



Двум радикалам PO_4 в левой части соответствуют два таких же радикала в правой. Окончательная проверка состоит в сопоставлении чисел всех атомов в левой и правой частях уравнения, после чего уравнение можно считать составленным.

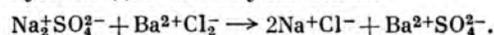
Если два соединения взаимодействуют с образованием двух новых соединений, то часто можно предсказать, какие должны образоваться продукты. Например, поставим вопрос: образования каких соединений следует ожидать в результате реакции между сульфатом натрия и хлоридом бария?



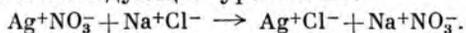
Эта реакция относится к распространенному типу, называемому реакциями двойного обмена, которые часто протекают между ионными соединениями и состоят в простом обмене ионами. В таком случае продукты реакции предсказать нетрудно. В результате протекания реакции двойного обмена между сульфатом натрия и хлоридом бария ион натрия должен соединиться с хлорид-ионом и образовать NaCl , а ион бария — с сульфат-ионом и образовать BaSO_4 , как показывает приводимое ниже уравнение:



Легко заметить, что при составлении уравнения нужно принять, что образуются две молекулы NaCl :



Применив тот же принцип к уравнению реакции между нитратом серебра и хлоридом натрия, можно записать следующее уравнение:



Ион Ag^+ должен найти нового партнера с отрицательной валентностью для того, чтобы образовать другую соль серебра, а не AgNO_3 . Он поэтому соединяется с ионом Cl^- , давая тем самым возможность ионам Na^+ и NO_3^- образовать NaNO_3 . Иными словами, ионы Ag^+ и Na^+ меняют партнеров и образуют два совершенно новых соединения.

ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Три основных типа химических реакций уже рассматривались в этой главе при составлении соответствующих уравнений. Реакции этих трех типов, и двух других, можно кратко описать следующим образом:

1. Разложение — распад соединения на составные части. Пример: разложение воды на водород и кислород электрическим током.

2. Синтез — связывание элементов с образованием соединения. Пример: образование сульфида железа при нагревании железа и серы.

3. Двойной обмен — реакция положительного элемента одного соединения с отрицательным элементом другого с образованием двух новых соединений. Пример: реакция нитрата серебра с хлоридом натрия, при которой образуется нерастворимый белый осадок хлорида серебра и растворимый нитрат натрия.

4. Замещение — замещение элемента в соединении свободным элементом с образованием нового соединения и другого элемента в свободном состоянии. Пример: реакция металлического цинка с соляной кислотой, в результате которой цинк вытесняет водород кислоты и образуются хлорид цинка и газообразный водород: $\text{Zn} + 2\text{H}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}\text{Cl}_2^- + \text{H}_2$.

5. Окислительно-восстановительные реакции, при которых одновременно происходит окисление одних

реагентов и восстановление других. Этот тип реакций рассматривается в главе 8.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА И ВЫВОДЫ

Правила, которыми следует руководствоваться при написании уравнений, следующие:

1. Необходимо правильно записать формулы реагирующих веществ путем сочетания символов элементов или радикалов в каждом соединении и уравнивания числа зарядов.

2. Если возможно, определить, какие продукты образуются, и написать их правильные формулы.

3. Составить уравнение таким образом, чтобы в обеих частях уравнения было одно и то же число атомов одного вида.

При написании уравнений не следует быть слишком уверенным в абсолютной правильности составленных формул. Если формулы составлены правильно, уравнение всегда составляется легко. Если же уравнение не удается составить, то нужно проверить правильность формул.

Рекомендуется практиковаться в написании формул до тех пор, пока не будет достигнуто отчетливое понимание значения цифр в формулах и перед формулами. Например, BaCO_3 означает 1 атом бария, 1 атом углерода и 3 атома кислорода; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — 1 атом кальция, 2 атома азота и 6 (2×3) атомов кислорода; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 2 атома алюминия, 3 атома серы и 12 (3×4) атомов кислорода. Если число стоит перед формулой, то оно означает число молекул; например, 2NaCl — 2 молекулы хлорида натрия, $3\text{H}_2\text{O}$ — 3 молекулы воды, $4\text{H}_2\text{CO}_3$ — 4 молекулы угольной кислоты. В этом случае количество атомов в соединении следует умножить на это число; следовательно, $4\text{H}_2\text{CO}_3$ означает 8 (4×2) атомов водорода, 4 атома углерода и 12 (4×3) атомов кислорода; $2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ — 4 (2×2) атома алюминия, 6 (2×3) атомов серы и 24 ($2 \times 3 \times 4$) атома кислорода.

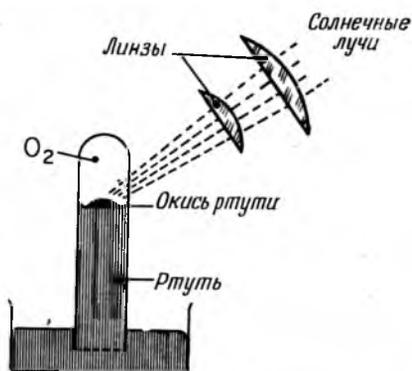
КИСЛОРОД

В XVII столетии химики начали применять экспериментальные методы при изучении процессов горения и образования газов. Иоганн Ван Гельмонт, бельгийский физик и химик, и позднее Роберт Бойль исследовали выделение газообразных веществ при протекании некоторых химических реакций. (Термин «газ» был введен Гельмонтом.) Эти исследования сыграли большую роль в развитии химии как науки.

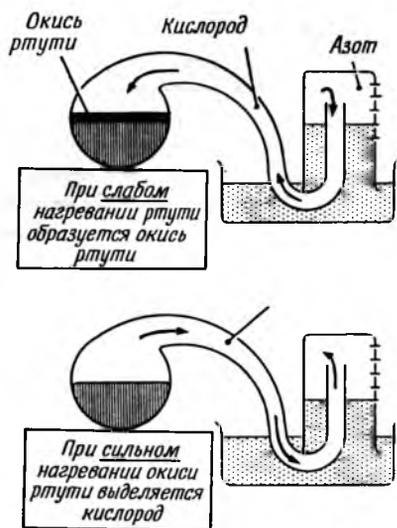
Впервые кислород получил шведский химик Шееле в 1772 году. Он считал кислород одной из главных составных частей атмосферного воздуха и назвал его «горючим воздухом». Обычно открытие кислорода приписывают английскому химику Пристли, так как он опубликовал свои работы раньше, в 1774 году, а первое сообщение Шееле было напечатано лишь в 1777 году. В первых опытах по получению кислорода Пристли нагревал вещество, которое теперь называется окисью двухвалентной ртути, помещенное на поверхности ртути в трубке, опущенной открытым концом в сосуд со ртутью (рис. 61). С помощью двойной линзы он фокусировал солнечные лучи на красный окисел ртути и наблюдал выделение газа, частично заполнявшего трубку. Этот газ Пристли назвал «дефлогистированным воздухом» и установил, что он повышает жизнедеятельность мыши, вдыхающей его,

и вызывает более яркое, чем в воздухе, горение свечи.

В конце 1774 года Пристли посетил Париж и встречался со знаменитым французским ученым Лавуазье. Его описание опытов по получению и изучению свойств кислорода побудило Лавуазье заняться более детальным исследованием этого газа. В 1777 году Лавуазье изучал связь кислорода с воздухом и роль кислорода в процессах горения. Он нагревал ртуть в реторте, длинный конец которой проходил через воду и заканчивался резервуаром для собирания газа (рис. 62). После двенадцатидневного нагревания он заметил, что объем воздуха в сосуде уменьшился на одну пятую часть, а ртуть покрылась слоем красной окиси ртути. В оставшемся в сосуде воздухе мышь задохнулась, а свеча гасла. В результате более энергичного нагревания красной окиси ртути выделялся газ, объем которого точно соответствовал потерянной в предшествовавшем двенадцатидневном эксперименте. Этот газ, свойства которого совпадали со свойствами открытого Пристли «дефлогистированного воздуха», Лавуазье назвал кислородом, а остававшийся воздух, не поддерживавший горения, — азотом. Благодаря Лавуазье были получены отчетливые представления о процессах горения; ему принадлежит множество изобретений и открытий в области химии. Роль Лавуазье в раз-



Р и с. 61. Схема прибора, примененного при открытии кислорода.



Р и с. 62. Схема прибора, которым пользовался Лавуазье при исследовании горения.

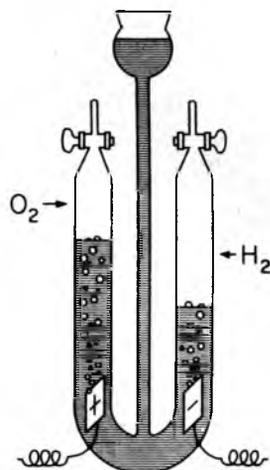
витии химии была столь велика, что его часто называют отцом современной химии. После Французской революции он был членом комиссии по разработке метрической системы, а в 1791 году назначен секретарем государственного казначейства. В бурный период, последовавший за революцией, Лавуазье был обвинен в заговоре против народа Франции и в 1794 году гильотинирован.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ КИСЛОРОДА В ПРИРОДЕ

Кислород является наиболее распространенным элементом на Земле. Пятая часть объема воздуха, восемь девярых (по весу) воды и приблизительно половина веса земной коры составляет кислород. В воздухе он существует в виде свободного молекулярного кислорода (O_2), а в земной коре — в виде окислов множества элементов. Кислород является важной составной частью главных питательных веществ (углеводов, жиров, белков); в человеческом организме содержится около 65% кислорода.

ПОЛУЧЕНИЕ

В промышленном масштабе кислород обычно получают из воздуха, представляющего собой практически

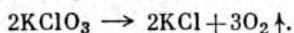


Р и с. 63. Простой прибор для электролиза воды.

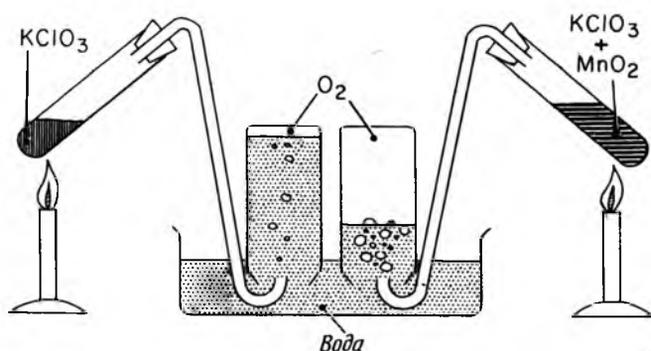
смесь кислорода и азота. Воздух сжижают, подвергая действию высокого давления при низкой температуре, а затем дают ему испаряться. При испарении более летучий азот удаляется быстрее, а в жидкости остается почти чистый кислород. Затем газообразные кислород и азот собирают в стальные баллоны под высоким давлением и в них хранят. Этот процесс экономически выгоден, так как одновременно получаемые большие количества азота используются в производстве аммиака.

Широко распространен также способ получения кислорода путем электролиза воды. При пропускании электрического тока через воду на положительном электроде, или аноде, образуется кислород, а на отрицательном электроде, или катоде, — водород (рис. 63). Газы затем собирают и хранят под давлением.

Получение с применением катализатора. В лаборатории кислород обычно получают нагреванием хлората калия; при этом протекает следующая реакция:



При нагревании пробирки с хлоратом калия на пламени бунзеновской горелки эта реакция протекает до-



Р и с. 64. Иллюстрация каталитического действия. При нагревании пробирок до одинаковой температуры из пробирки, содержащей катализатор (MnO_2), кислород выделяется быстро, тогда как из пробирки, содержащей только хлорат калия, кислород выделяется очень медленно.

вольно медленно, но если с хлоратом калия смешать некоторое количество двуокиси марганца (MnO_2), то скорость образования кислорода сильно возрастет. Можно экспериментально показать, что двуокись марганца не претерпевает в процессе реакции каких-либо превращений и может быть извлечена из пробирки. Вещество такого рода, которое ускоряет химическую реакцию, а само при этом не изменяется, называют катализатором. Успешное осуществление многих промышленных химических процессов зависит от выбора подходящего катализатора. Большинство химических реакций, протекающих в нашем теле при процессах пищеварения и обмена, также регулируется действием катализаторов (ферментов). Эффект, к которому приводит прибавление двуокиси марганца, виден из рис. 64.

СВОЙСТВА

Кислород — газ, не имеющий цвета, запаха и вкуса, несколько более тяжелый, чем воздух. Под действием высокого давления при низкой температуре газообразный кислород превращается в жидкость; для сжижения при температуре -118° достаточно давления 50 атм. Эта температура (-118°) называется критической температурой, т. е. температурой, выше которой газ невозможен

но превратить в жидкость, как бы ни было высоко прилагаемое давление. Жидкий кислород имеет синий цвет, он немного тяжелее воды и кипит при температуре -183° .

Растворимость кислорода в воде при обычных температурах составляет приблизительно 3 см^3 в 100 см^3 воды. Такая растворимость обеспечивает поступление кислорода, необходимого для водорослей и животных, а также обезвреживание сточных вод и различных загрязняющих примесей в природных водах.

Кислород занимает место в правой части периодической таблицы, в группе VIA (рис. 65). В этой части таблицы находятся вообще все элементы, существующие при нормальных условиях в газообразном состоянии, — азот, кислород, фтор, хлор, инертные газы. Кислород является первым членом так называемой подгруппы кислорода и серы; эта подгруппа включает кислород, серу,

		H	He
N	O	F	Ne
P	S	Cl	Ar
As	Se	Br	Kr
Sb	Te	I	Xe
Bi	Po	At	Rn

Р и с. 65. Положение подгруппы кислорода и серы в периодической таблице.

селен, теллур и радиоактивный элемент полоний. Каждый из элементов этой подгруппы имеет шесть электронов во внешней оболочке атома; поэтому все они, в особенности кислород и сера, обладают сильной тенденцией взаимодействовать с металлами с присоединением двух электронов. В результате такого рода реакций образуются ионы с зарядом -2 . Однако кислород и другие элементы данной подгруппы также легко образуют ковалентные соединения, связь в которых осуществляется двумя электронными парами. Молекула кислорода состоит из двух атомов, связанных двумя электронными парами. Эту молекулу обычно рассматривают как ковалентное соединение, хотя химикам до сих пор не вполне ясна природа химической связи, благодаря которой атомы кислорода удерживаются вместе.

Когда атом кислорода присоединяет два электрона, его внешняя оболочка заполняется и приобретает конфигурацию инертного газа. Тенденция кислорода к присоединению двух электронов как от металлов, так и от неметаллов обуславливает его способность образовывать соединения почти со всеми известными элементами. Эти соединения кислорода с металлами и неметаллами называются окислами. Образование окислов легко происходит при горении в чистом кислороде таких элементов, как сера, фосфор, железо и углерод. Так, например, сера соединяется с кислородом и при этом образуется двуокись серы:



Углерод сгорает в кислороде с образованием двуокиси углерода:



Реакция, при которой происходит соединение вещества с кислородом, называется реакцией окисления. В качестве примеров окисления можно назвать горение дерева, ржавление железа, а также распад веществ растительного и животного происхож-

дения. Кислород может соединяться с составными частями пищи и тканей при относительно низкой температуре тела благодаря действию катализаторов, называемых ферментами.

ГОРЕНИЕ

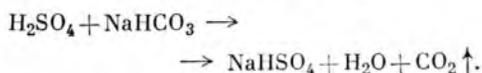
Если вещество соединяется с кислородом так быстро, что при реакции выделяются тепло и свет, то говорят, что вещество горит. Процесс быстрого окисления обычно называют горением; вещества, которые быстро возгораются, например бумага, дерево, свеча, светильный газ, бензин, называются горючими веществами, а вещества, которые не возгораются, например асбест, камень, глина, — негорючими веществами. В воздухе содержится всего лишь одна пятая часть кислорода, и поэтому горение в воздухе происходит менее энергично, чем в чистом кислороде; некоторые вещества, не горящие в воздухе, горят в кислороде. Так, например, порошкообразная сера слабо горит в воздухе, но горит ярким пламенем в кислороде; железная проволока в воздухе не горит совсем, а в кислороде сгорает быстро. Часто говорят, что вещество «сгорает» в организме с выделением энергии. Это означает, что вещество соединяется в тканях с кислородом. Хотя горение обычно происходит в присутствии кислорода, оно возможно и в отсутствие этого элемента. Например, водород может «гореть» в присутствии хлора, образуя хлористый водород. Если в газообразный хлор внести порошок сурьмы, то «возгорание» может начаться при обычной температуре.

Самовозгорание. При медленном соединении вещества с кислородом выделяется тепло. Если при этом тепло не отводится, то температура постепенно повышается, и вместе с тем увеличивается скорость окисления. В результате этого процесса может быть достигнута температура, при которой материал загорается. Такая температура называется тем-

пературой воспламенения, а процесс носит название самовозгорания. Горящая спичка может зажечь множество самых разнообразных веществ, так как эта реакция горения дает достаточно тепла, чтобы повысить температуру многих веществ до их температуры воспламенения. С веществами, имеющими низкую температуру воспламенения, например светильным газом, эфиром или бензином, следует обращаться осторожно, так как они огнеопасны. Опасность в этом отношении представляют также сухое сено или замасленные тряпки, равно как и угольные кучи, особенно в подвальных помещениях. При хранении больших количеств угля часто бывает целесообразно иметь устройство для измерения температуры. Торфяные болота часто тлеют и горят в течение нескольких лет, образуя так называемые блуждающие огни.

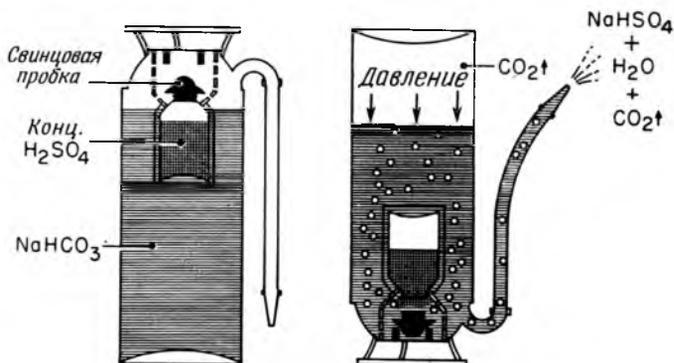
Гашение огня. Известны два основных способа борьбы с огнем: а) удаление от горящего материала источника кислорода и б) понижение температуры горящего вещества ниже его температуры воспламенения. Химические огнетушители содержат такие жидкости, которые охлаждают горящее вещество ниже его температуры воспламенения и одновременно окружают его негорючим газом. Огнетушители обычного типа содержат воду и химические реагенты, которые взаимодействуют между собой с образованием газобразной двуокиси углерода (рис. 66).

При переворачивании цилиндра, показанного на рис. 66, кислота выливается в раствор бикарбоната натрия, и при реакции выделяется двуокись углерода, или, как ее часто называют, углекислый газ:



Углекислый газ и раствор разбрызгиваются через шланг, и, так как газ тяжелее воздуха, он покрывает горящий материал, препятствуя доступу к нему воздуха. Однако огнетушители этого типа имеют ряд недостатков, особенно при использовании их в доме или в химической лаборатории. Раствор, разбрызгиваемый из шланга, может привести к порче вещей или оборудования; емкость огнетушителя ограничена; ионы в растворе увеличивают электропроводность, что небезопасно при тушении пожаров, возникающих, например, в результате горения проводов; раствор постепенно испаряется, что вызывает необходимость периодической перезарядки прибора. Поэтому широкое распространение начинает получать огнетушитель другого типа, в котором часть этих недостатков устранена. Огнетушитель такого типа состоит из цилиндра, заполненного углекислым газом под давлением и соединенного посредством шланга с длинным воронкообразным соплом, направляющим газ к основанию пламени. Некоторые виды огнетушителей с углекислым газом показаны на рис. 67.

Р и с. 66. Устройство и действие огнетушителя.





Р и с. 67. Типы огнетушителей с углекислым газом, применяемых в лабораториях.

Цилиндры с газом имеют большую емкость, вызывают меньше повреждений при пользовании ими и пригодны для тушения пожаров при загорании проводов, а также при горении бензина или нефти.

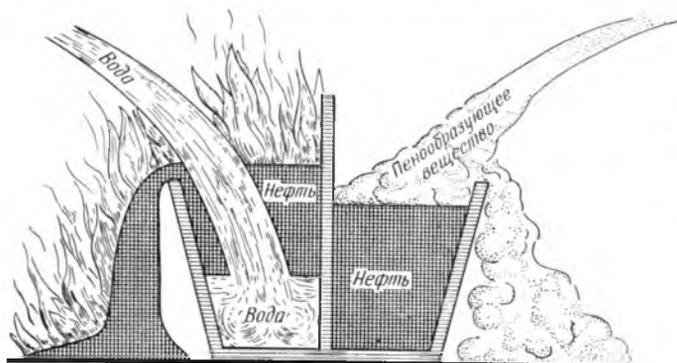
Горящую нефть и бензин нельзя тушить водой, так как эти жидкости легче воды и всплывают на ее поверхность, тем самым распространяя пламя. Слой воды под горячей нефтью не в состоянии понизить ее температуру ниже точки воспламенения. Эффективные огнетушители для нефти и бензина содержат смесь

химических реагентов и лакрицы, которые образуют плотную пену из пузырьков углекислого газа на поверхности горящего вещества и препятствуют доступу к нему кислорода (рис. 68). Для тушения пожаров такого типа пригодны и огнетушители с углекислым газом.

В другом типе огнетушителей используется тяжелая негорючая жидкость — четыреххлористый углерод. При обрызгивании пламени этой жидкостью она создает вокруг горящего вещества покров из негорючего газа, чем препятствует доступу кислорода. В закрытых помещениях огнетушители с четыреххлористым углеродом применять не следует из-за токсичности паров этого соединения. Кроме того, не исключена возможность образования в процессе работы такого рода огнетушителей ядовитых газов, например фосгена.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА

В медицине. Когда кислород при вдохе попадает в легкие, он диффундирует в кровь и легко соединяется с гемоглобином (красным пигментом крови). Образующееся нестойкое соединение кислорода с гемоглобином называется оксигемоглобином; это вещество обуславливает ярко-красный цвет артериальной крови. Оксигемоглобин переносится к тканям, где отдает свой кислород, вступающий в реакцию с пищевыми продуктами в клетках тканей. Одним из продуктов этой реакции является



Р и с. 68. Действие воды и пенообразующего вещества при тушении горячей нефти.

углекислый газ, который переносится кровью обратно в легкие и выдыхается. После потери кислорода оксигемоглобин изменяет свою ярко-красную окраску и становится темно-пурпурным; этим объясняется цвет венозной крови. Процесс дыхания и роль кислорода в жизнедеятельности организмов рассмотрены в одной из следующих глав.

Если концентрация кислорода в воздухе уменьшается, то часто возникает необходимость прибегать к помощи дополнительного источника этого газа. В этом нуждаются летчики, поднимающиеся на большие высоты, экипажи подводных лодок, а также работники горноспасательных и пожарных команд. Люди, подвергающиеся действию дыма или газов, попадающие в атмосферу, бедную кислородом, а также находящиеся под водой в течение нескольких минут, обычно теряют сознание вследствие недостатка кислорода. Такое состояние называется удушьем, или кислородным голоданием, и пострадавших для доведения содержания кислорода в крови до нормального заставляют дышать в течение некоторого времени чистым кислородом. Удушье наступает также при вдыхании окиси углерода (СО), которая соединяется с гемоглобином и тем самым препятствует соединению последнего с кислородом. Эффективным средством борьбы с отравлениями окисью углерода служит создание высоких концентраций кислорода.

Люди, страдающие пневмонией или другими легочными заболеваниями, получают меньше кислорода из воздуха, так как объем легких в этом случае сокращается из-за нахождения в них жидкости. Рекомендованное лечение кислородом поддерживает нормальное состояние больного до тех пор, пока болезнь не излечивается (рис. 69). Врачи установили, что новорожденных детей, дыхание которых сильно затруднено или легкие которых не могут нормально расширяться, часто можно оживлять смесью кислорода с небольшим коли-



Р и с. 69. Кислородная медицинская палатка, соединенная с источником кислорода.

чеством углекислого газа, служащего стимулятором дыхания. На рис. 70 показана установка с кислородным резервуаром, применяющаяся в больших современных больницах.

В промышленности. В течение последних 10—15 лет потребление кислорода в металлургической промышленности возросло с 500 примерно до 15 000 *t* в день. В основном кислород применяется для полной или частичной замены воздуха при проведении окислительных процессов в металлургии, например для обогащения воздуха в доменных и конверторных печах. Его также смешивают с топливом, применяющимся для мартеновских печей, что существенно удешевляет технологический процесс и уменьшает затраты труда на его осуществление. Кислород вдувают в расплавленную сталь для понижения содержания в ней углерода в результате образования углекислого газа.

Другое важное промышленное применение кислорода состоит в использовании его для получения высоких температур при процессах резания



Р и с. 70. Хранение кислорода под давлением для нужд большой больницы.

и сварки железных и стальных листов. Если кислород смешать с водородом или ацетиленом, то при горении смеси выделяется такое количество тепла, которого оказывается достаточно для плавления стали. В обычной конструкции сварочного аппарата применяется кислородно-ацетиленовая смесь. В Канаде кислород используют для плавки пирротина, железного колчедана, представляющего собой сульфид железа; при этом в качестве побочного продукта образуется газообразная двуокись серы, которую затем сжижают и используют в бумажной промышленности.



Р и с. 71. Экспериментальный автомобиль, приводимый в движение кислородным топливным элементом.

Кислород используют в топливных элементах, где он реагирует с цинковыми электродами в растворе гидрокиси калия; энергия, получающаяся в таких элементах, может быть использована для приведения в движение экспериментального автомобиля (рис. 71).

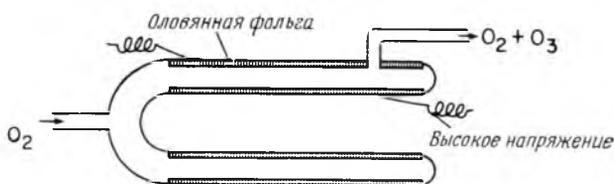
В химической промышленности кислород находит все более широкое применение в процессах синтеза аммиака и метилового спирта, производства ацетилена, окиси этилена, газовой сажи, фенола и перекиси водорода. Большое значение приобретает кислород и в качестве составной части ракетного топлива.

В настоящее время во всем мире кислород производят более чем 3000 заводов. В США считают целесообразным располагать такие заводы вблизи от потребителей производимого ими кислорода. Общее мировое потребление кислорода превышает 75 000 т в день.

ОЗОН

Уже давно было замечено, что воздух вблизи электрического разряда обладает своеобразным запахом. Этот запах обусловлен образованием озона, представляющего собой одну из форм кислорода, O_3 , отличающуюся от обычного молекулярного кисло-

Р и с. 72. Схема прибора (в разрезе) для получения озона.



рода, O_2 . Характерный запах, распространяющийся при грозном разряде, также, по всей вероятности, обусловлен присутствием озона.

Если элемент существует в двух или более различных формах, обладающих различными физическими и химическими свойствами, то эти формы называются аллотропными модификациями. Такие аллотропные формы известны у кислорода, фосфора и серы.

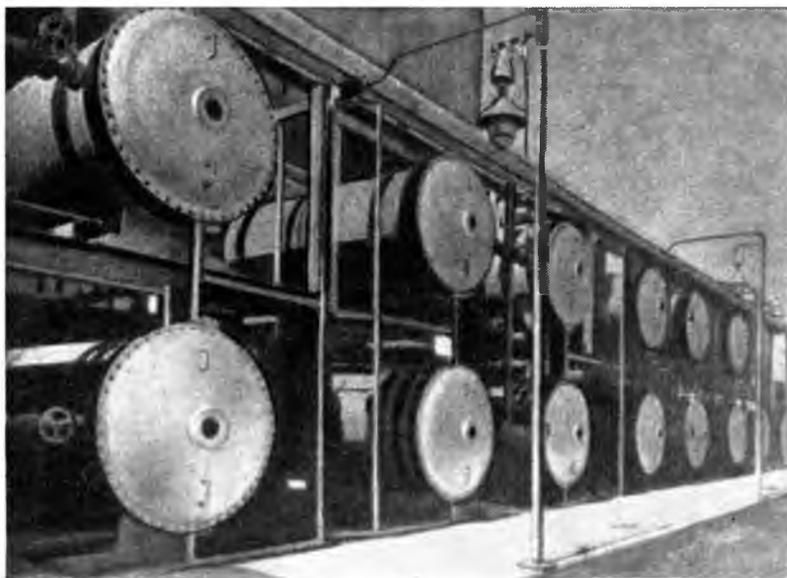
Получение. Озон можно получить пропусканием воздуха или кислорода между двумя пластинками, к которым приложено напряжение в несколько тысяч вольт переменного тока (рис. 72). Так называемый тихий электрический разряд дает низкие концентрации озона, так как озон сильно разбавляется воздухом или кислородом. Поскольку обычный

кислород находится в равновесии с озоном, реакция образования озона обратима, и накопление больших концентраций его невозможно:



Двойная стрелка показывает, что кислород может превращаться в озон и озон может превращаться снова в кислород. Это уравнение выражает равновесие между двумя химическими реакциями, протекающими в противоположных направлениях.

Промышленное получение озона осуществляется пропусканием тока кислорода через электрический разряд; при этом достигается примерно 2%-ная концентрация озона в кислороде. Чтобы сконцентрировать озон, его следует отделить от кислорода путем адсорбции на силикагеле; для удаления озона с силикагеля



Р и с. 73. Склад озонаторов, применяющихся для окисления жирных кислот.

применяют газообразные азот или аргон, а также жидкие растворители, поглощающие озон. Из образовавшихся таким образом смесей озон выделяют в вакууме и получают в чистом виде. Если хотят получить чистый жидкий озон, то его выделяют из смеси с кислородом, понижая температуру примерно до -180° .

Свойства. Озон представляет собой бесцветный газ с запахом, напоминающим чесночный; он несколько тяжелее кислорода и обладает лучшей растворимостью. Жидкий озон имеет темно-синюю окраску и может разлагаться со взрывом и образованием обыкновенного кислорода.

Наиболее отчетливое различие между озоном и кислородом состоит в значительно большей химической активности озона. Так, благородные металлы, например серебро, не реагируют с кислородом в обычных условиях, тогда как при взаимодействии с озоном, даже в малых концентрациях, на поверхности серебра образуется коричневая окисная пленка. При реакции живицы (терпентина) с озоном образуются соединения, называемые озонидами, ко-

торые являются очень сильными окислителями.

Применение. Озон в виде озонированного воздуха, образовавшегося при тихом электрическом разряде, применяется для устранения неприятных запахов, стерилизации перевязочных средств и для обезвреживания питьевой воды. Благодаря своим окислительным свойствам он иногда находит применение для искусственного выдерживания табака, а также для быстрой сушки масел, применяемых в производстве линолеума. Промышленное применение озона все время возрастает, в частности, для использования в качестве окислителя в процессе получения азелаиновой и пеларгоновой кислот из оленовой кислоты (рис. 73). Когда озон будет обходиться дешевле, появится возможность использования его в качестве окислителя в процессах переработки нефти.

Определить присутствие озона довольно просто, если иметь в виду его способность разрушать резину, быстро окисляя ее. Если резиновую полоску натянуть в озонированном воздухе, она разрывается в течение нескольких секунд.

ВОДОРОД

Не вызывает сомнения, что водород был получен раньше, чем появились самые первые научные публикации. Древние химики и позднее алхимики не могли не наблюдать выделения водорода при действии кислотных растворов на металлы. Приблизительно в 1673 году Роберт Бойль получил водород при действии разбавленного купоросного масла на железные гвозди и собрал чистый газ в сосуд. Однако только в 1766 году английскому химику Кавендишу удалось установить характерные свойства водорода, и открытие этого элемента приписывается ему. Кавендиш исследовал выделение водорода при действии кислот на такие металлы, как цинк, железо и олово, и назвал его «горючим воздухом» вследствие его легкой воспламеняемости. В 1784 году Кавендиш сообщил, что при сгорании смеси водорода с кислородом в закрытом сосуде образуется вода. Лавуазье повторил этот эксперимент и назвал газ водородом, т. е. образующим воду.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Свободный водород не существует в атомарном состоянии — атомы его образуют молекулы, каждая из которых содержит два атома, связанные одной электронной парой (рис. 74).

Как отмечалось выше, водород, обнаруживаемый в атмосфере, состоит из устойчивых молекул, однако в отличие от кислорода в атмосфере имеется очень мало свободного водорода. Некоторые количества водорода содержатся в природном газе, хотя вообще количество водорода в природных источниках весьма ограничено. В то же время раскаленные газы, окружающие Солнце, сравнительно богаты водородом, и водородное пламя часто распространяется на тысячи километров от Солнца.

Множество самых различных и весьма важных соединений содержат водород в качестве одной из составных частей. Так, например, водород входит в состав всех кислот и оснований, а также воды. Почти все органические соединения, входящие в состав растительных и животных тканей, содержат водород в связанном виде. Подобно кислороду, водород является важной составной частью углеводов, жиров и белков, употребляемых в пищу. В виде углеводов он содержится в ряде важных продуктов нефтяной промышленности, например в бензине, смазочных маслах и природном газе.

ПОЛУЧЕНИЕ

Широко распространенный метод одновременного получения водорода и кислорода электролизом воды был описан в предыдущей главе. При пропускании электрического тока через воду, содержащую небольшое количество кислоты для увеличения электропроводности, водород выделяется у отрицательного, а кислород — у положительного электрода. Чистый водород, получаемый этим



Рис. 74. Газообразный водород состоит из устойчивых молекул водорода.

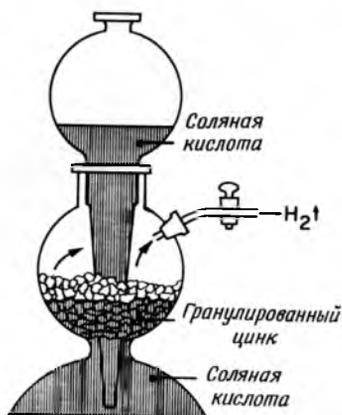
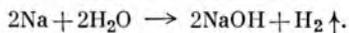


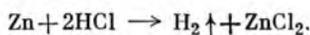
Рис. 75. Аппарат Киппа. При открытом кране кислота реагирует с цинком, а образующийся при этой реакции водород отводится по соединительной трубке. При закрывании крана водород вытесняет кислоту в верхнюю часть прибора, и реакция прекращается.

методом, обычно хранят в стальных баллонах под давлением. Водород выделяется также из воды при действии на нее активных металлов. Следует напомнить, что наиболее активные металлы относятся к группе IA периодической таблицы. Если, например, в холодную воду бросить маленький кусочек металлического натрия, то происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением водорода и плавлением металла. Уравнение этой реакции можно записать следующим образом:



Весьма распространенный способ получения водорода в лаборатории основан на взаимодействии разбавленных кислот с некоторыми металлами. Например, можно получить водород действием разбавленной соляной кислоты на гранулированный цинк в склянке, соединенной трубкой с перевернутой вверх дном пробиркой, открытый конец которой опущен в воду; этот простой прибор подобен описанному в предыдущей главе прибору, предназначенному для собирания кислорода. Если нужно получать большие количества водорода, то используют прибор Кип-

па, заряженный гранулированным цинком и соляной кислотой (рис. 75). При реакции с соляной кислотой цинк вытесняет водород, образуя водород и соль:



Кислоты и соли более подробно рассмотрены в следующей главе, здесь же можно ограничиться определением кислоты как соединения, в котором водород соединен с другим элементом или радикалом. Все кислоты имеют кислый вкус и изменяют синий цвет лакмуса на красный. Соли можно определить как соединения, образующиеся из кислот в результате вытеснения из них водорода металлом, как видно из приведенного выше уравнения реакции. Для получения водорода по этому методу пригодны не все металлы, так как одни из них дают только несколько пузырьков водорода, а другие вовсе не реагируют с кислотами. Перечень металлов, расположенных в порядке их активности по взаимодействию с кислотами, приведен в табл. 7.

Таблица 7

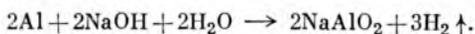
Ряд активностей металлов

Калий	K
Натрий	Na
Кальций	Ca
Магний	Mg
Алюминий	Al
Цинк	Zn
Железо	Fe
Никель	Ni
Олово	Sn
Свинец	Pb
ВОДОРОД	H
Медь	Cu
Ртуть	Hg
Серебро	Ag
Платина	Pt
Золото	Au

В этом перечне наиболее активные металлы помещены в верхней, а наименее активные — в нижней части таблицы. Все металлы, расположенные выше водорода, способны вытеснять его из кислот, тогда как

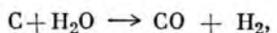
металлы, расположенные ниже водорода, этим свойством не обладают.

Другой метод получения водорода, который можно осуществить в лаборатории, заключается в реакции некоторых из активных металлов с основанием (щелочью), при которой из основания вытесняется водород. В качестве примера можно привести реакцию алюминия с гидроксидом натрия, в результате которой образуются алюминат натрия и водород:

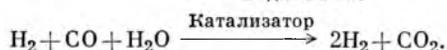


Основание, или щелочь, можно определить как соединение, состоящее из металла и гидроксидов. Растворы оснований окрашивают красный лакмус в синий цвет и нейтрализуют кислоты.

В промышленности водород получают из водяного газа. Сначала получают водяной газ пропусканием пара над горящим коксом (температура около 1000°), а затем водяной газ и пар пропускают над смесью окислов железа, тория и хрома при 500° . Окислы металлов служат катализатором, способствующим окислению окиси углерода в двуокись углерода. Эти две реакции можно записать следующим образом:

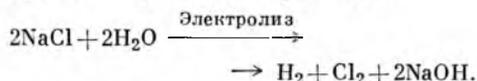


Водяной газ



Образующуюся смесь водорода с двуокисью углерода пропускают через воду для удаления двуокиси углерода; получающийся водород можно сразу же использовать или хранить в стальных баллонах.

Другой промышленный способ основан на электролизе рассола. В этом процессе, кроме водорода, образуются также хлор и гидроксид натрия. Уравнение реакции:



Разделение продуктов производится в специальных электролитических ячейках.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Подобно кислороду, водород не имеет цвета, запаха и вкуса. Водород несколько менее растворим в воде, чем кислород; в 100 см^3 воды растворяется около 2 см^3 водорода. Из всех известных газов водород самый легкий — 1 л весит приблизительно $0,09 \text{ г}$. Водород сжимается при очень низких температурах. Жидкий водород выглядит как вода, но плотность его настолько мала, что пробка в нем тонет (рис. 76). Некоторые металлы адсорбируют газообразный водород (адсорбция представляет собой поверхностное явление, в данном случае газ удерживается атомами, расположенными на поверхности металла). Порошок палладия, например, может адсорбировать приблизительно в тысячу раз больший объем водорода, чем собственный объем адсорбента; адсорбированный водород химически весьма реакционноспособен.

Исключительно низкую плотность водорода можно продемонстрировать несколькими способами. Газообразный водород можно «переливать» снизу из одного сосуда в другой. Если его «переливать» снизу в перевернутый верх дном стакан, предварительно уравновешенный на весах, то этот стакан поднимется вверх, так как водород легче воздуха (рис. 77). Благодаря этому свойству водород в течение длительного времени использовали для наполнения воздушных шаров всех типов. Во время первой мировой войны им наполняли летательные аппараты легче воздуха, например дирижабли, или цеппели-

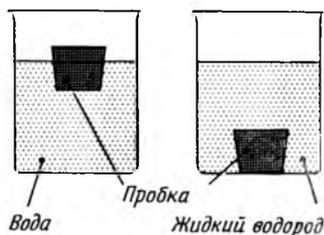
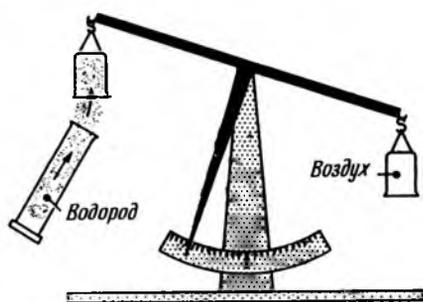


Рис. 76. Плотность жидкого водорода очень невелика. Пробка плавает в воде (слева), но тонет в жидком водороде (справа).



Р и с. 77. Плотность газообразного водорода меньше плотности воздуха.

ны. Опасность пожара и взрыва делает полеты на таких аппаратах рискованными. В 1937 году огромный германский дирижабль «Гинденбург» загорелся на причале в Лейкхерсте, Нью-Джерси (рис. 78). После этого случая аэростаты наблюдения и небольшие дирижабли в США наполняют инертным газом гелием (рис. 79).

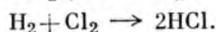
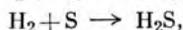
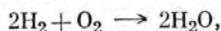
Другое физическое свойство водорода, обуславливаемое его малой плотностью, — это высокая способность к диффузии. Водород быстро проходит сквозь мельчайшие отверстия пористого глиняного сосуда и более медленно — через резину и некоторые металлы, в особенности если они нагреты.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

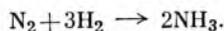
В периодической таблице водород раньше помещали в группу I над литием, натрием, калием и другими элементами этой группы. Это позволяло рассматривать водород как металл, способный легко отдавать один электрон и образовывать с неметаллическими элементами ионные соединения или же соединяться с ними путем образования электронных пар. Теперь хорошо известно, что водород может соединяться также с металлами и образовывать с ними ионные соединения, называемые гидридами; в этом случае он ведет себя как отрицательный ион, подобный ионам элементов группы VII. В современных периодических таблицах это свойство водорода вести себя и как металл,

и как неметалл отражается различными способами. Два наиболее распространенные из них следующие: 1) водород помещают в начале групп IA и VIIA; 2) водороду отводят место в середине верхней части таблицы и соединяют линиями с группами IA и VIIA.

При обычных температурах газообразный водород не легко реагирует с другими элементами, но при повышении температуры реагирует с целым рядом элементов. При горении в присутствии кислорода, серы или хлора водород соединяется с этими элементами и образует соответственно воду, сероводород и хлористый водород:

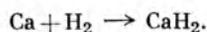


При соответствующих условиях и в присутствии катализатора водород соединяется с другими элементами и с различными соединениями. Так, водород может реагировать непосредственно с азотом, давая аммиак:



Во всех приведенных выше соединениях водород находится в наиболее характерной для него степени окисления +1. Однако даже если водород в этих соединениях обладает высшей положительной валентностью, его не всегда пишут первым; формула аммиака, например, NH_3 .

Водород обладает также свойством соединяться с активными металлами и образовывать отрицательный гидрид-ион со степенью окисления -1. Имеющий большое значение гидрид кальция образуется при пропускании водорода над металлическим кальцием:



Гидрид
кальция

В последнее время гидриды металлов благодаря их характерным свойствам находят все большее промышленное применение. Так, например, гидриды кальция и лития можно использовать в переносных гене-



Р и с. 78. Фотография германского цеппелина «Гинденбург» во время пожара в Лейкхерсте, Нью-Джерси.

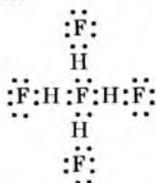


Р и с. 79. Один из наиболее крупных воздухоплавательных аппаратов «N» в процессе сборки. Емкость его около 25 000 м³ гелия.

раторах водорода, поскольку они при взаимодействии с водой выделяют значительные количества водорода (1 г LiH дает около 3 л водорода). Гидриды — хорошие восстановители; они могут служить отличными обезвоживающими агентами. Комплексный гидрид — алюмогидрид лития (LiAlH₄) растворим в органических растворителях и используется химиками-органиками в качестве сильного восстановителя. Гидриды титана и циркония применяются в производстве электронных ламп. Их напыляют в виде тонкой суспензии на часть лампы и быстро высушивают, в результате чего образуется тонкая металлическая пленка. Другие гидриды, например гидриды олова и кремния, обладают очень высокой теплотой сгорания, и их исследуют как возможные ракетные топлива.

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ

Важной особенностью водорода является его способность образовывать мостики, или связи, между двумя небольшими сильно электроотрицательными атомами, такими, как O, N или F. Этот мостик, состоящий из протона, обобществленного между двумя атомами, называется водородной связью. Соединение HF имеет аномально высокую температуру кипения по сравнению с другими галогеноводородами (HCl, HBr и HI). Полагают, что эта аномалия обусловлена водородными связями в HF, которые можно изобразить следующим образом:



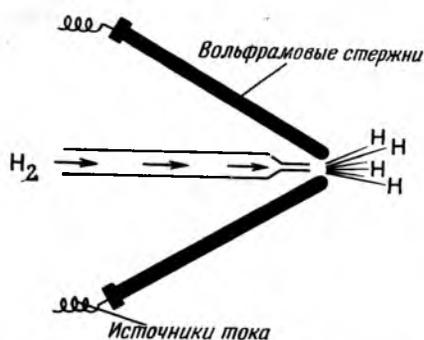
Атомы фтора, соединенные водородными связями, образуют агрегаты, и это приводит к изменению свойств по сравнению с ожидаемыми для простой молекулы HF. В ходе дальнейшего изложения показано, что водородные связи, образующиеся

между атомами O и N в биологически важных соединениях, белках, изменяют строение и свойства этих соединений.

Некоторые соединения гидрируются, т. е. присоединяют водород в присутствии катализатора. Жидкие растительные масла, например хлопковое или кокосовое, можно гидрировать в присутствии катализатора (тонко измельченного никеля) и получать таким образом полутвердые жиры. Эти гидрированные растительные масла служат заменителями лярда и находят в последнее время широкое применение. В нефтяной промышленности гидрирование применяют для увеличения выхода бензина, а также для получения синтетического бензина или других нефтепродуктов из смеси сырой нефти и порошкообразного угля. Синтетический метиловый спирт получают взаимодействием водорода с окисью углерода при соответствующей температуре и в присутствии катализатора. При этом протекает реакция



При горении водорода развивается очень высокая температура, и поэтому водородное пламя находит множество применений. Смешением в определенных соотношениях водорода с кислородом можно получить пламя с температурой выше 2000°. Прибор, дающий такое пламя, называется кислородно-водородной горелкой. Недавно была изобретена горелка, дающая пламя с температурой, вдвое превышающей температуру кислородно-водородного пламени. Этот прибор называется горелкой с атомарным водородом; действие прибора основано на пропускании тока водорода через электрическую дугу (рис. 80). Проходя через дугу, молекулы водорода поглощают энергию, поскольку происходит процесс расщепления молекул на атомы. По выходе из дуги атомы водорода мгновенно снова объединяются в молекулы, выделяя при этом большое количество тепла. Создаются температуры, достаточные для плавления



Р и с. 80. Схема горелки с атомарным водородом.

вольфрама (вольфрам плавится при 3370°); может быть достигнута температура 4000° . Не так давно при горении фтора в водороде была достигнута температура 4500° .

Горящий водород не только дает много тепла, но и обладает способностью удалять кислород из окислов. В качестве примера можно привести реакцию газообразного водорода с окисью меди, когда образуются металлическая медь и вода:



Процесс удаления кислорода из окислов с применением водорода называется восстановлением. Окись меди восстанавливается водородом, который называется восстановителем, и в то же время водород окисляется до воды. Окись меди в данном случае служит окислителем.

ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА

Стабильные изотопы водорода были описаны в главе 3. Природный водород состоит из трех изотопов, два из которых стабильны и один радиоактивен. Обычный водород, или протий (${}_1\text{H}^1$), наиболее распространен и составляет 99,98%, тогда как тяжелый водород, или дейтерий (${}_1\text{H}^2$ или D), составляет всего лишь около 0,02%. Третьим изотопом, который обладает радиоактивностью и содержится в исключительно малых концентрациях, является тритий (${}_1\text{H}^3$

или T). Как отмечалось в главе 4, тритий можно получать в больших количествах в результате ядерных реакций и использовать для замены радия в светящихся часовых циферблатах и различных указателях. Из приблизительно 1500 известных в настоящее время изотопов три изотопа водорода обладают наибольшими различиями в атомных весах и физических свойствах. Например, температуры замерзания и плавления дейтерия выше, чем у обычного водорода, а легкие атомы имеют большую скорость диффузии, нежели атомы дейтерия.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

После обсуждения физических и химических свойств водорода целесообразно рассмотреть и суммировать некоторые важные области его применения. В промышленности большие количества водорода используются для производства аммиака при непосредственном взаимодействии водорода и азота. Аммиак находит широкое применение в производстве удобрений и взрывчатых веществ, используется как хладагент, а также самым разнообразным образом применяется в различных отраслях химической промышленности. В силу этого для производства аммиака используется больше водорода, чем для какого-либо другого процесса.

Значительные количества водорода требуются также для осуществления процессов гидрирования различных соединений при высоких давлениях в присутствии катализаторов. Гидрированием превращают жидкие жиры в полутвердые; растительные масла — в маргарин; животные и рыбьи жиры — в твердые продукты для приготовления мыл. Гидрирование нефти способствует повышению выхода бензина; кроме того, бензин получают гидрированием угля. Большие количества метилового спирта получают взаимодействием водорода с окисью углерода; производимый таким способом метиловый спирт

в значительных масштабах заменяет спирт, получаемый при деструктивной перегонке дерева.

Водород применяется в кислородно-водородных горелках для сварки и резания металла. Для получения более горячего пламени применяют горелки с атомным водородом или с фторо-водородным пламенем. В металлургии водород применяют для восстановления окислов металлов и при термообработке металлов и сплавов, если нужна восстановительная атмосфера. Были проведены эксперименты по прямому восстановлению железной руды смесью водорода с

окисью углерода; если эти эксперименты окажутся успешными, применение такого метода даст экономию времени, средств и труда.

Исследуется также возможность применения водорода в производстве электролампочек яркостью 60—70 люмен на ватт (приблизительно в пять раз ярче лампочек накаливания). В лампе такого типа молекулы водорода диссоциируют на атомы на горячей вольфрамовой нити, затем происходит рекомбинация атомов на стенках лампы, покрытых слоем фосфора, причем выделяются значительные количества энергии.

ОКИСЛЕНИЕ

И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

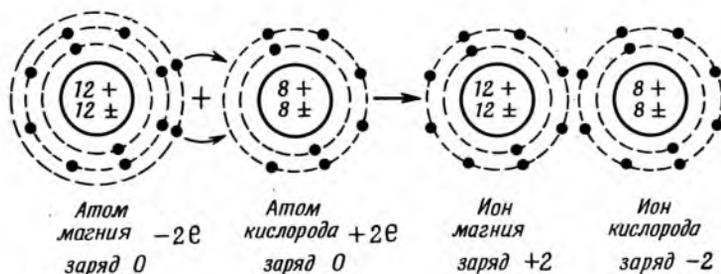
ОКИСЛЕНИЕ

Одним из наиболее характерных свойств кислорода является сильная тенденция внешней электронной оболочки его атома к присоединению двух электронов или же к образованию двух электронных пар с другими элементами. По шкале электроотрицательности кислород занимает второе место, вслед за фтором. Образует ионные и ковалентные соединения со многими элементами, кислород во всех сочетаниях, за исключением соединений с фтором, является отрицательным членом пары. Процессы, при которых происходит соединение элементов с кислородом, называются процессами окисления. Ранее уже говорилось, что когда элемент соединяется с кислородом и образует ионное соединение, например окись магния, он отдает два электрона (рис. 81). В полярном ковалентном соединении, каковым, например, яв-

ляется вода, водород теряет контроль над обобществленной электронной парой. В обоих этих случаях имеет место окисление.

Потеря электронов происходит при соединении не только с кислородом, но и с другими элементами. Так, например, в результате реакции магния с серой образуется сульфид магния. При этом магний теряет два электрона; принято говорить, что он окисляется. Окисление, таким образом, следует рассматривать как потерю электронов окисляющимся элементом. Вещество, которое вызывает окисление элемента или соединения, называется окислителем.

При рассмотрении вопроса о валентностях элементов и составлении уравнений простых химических реакций мы более или менее произвольно приписали обычным элементам и радикалам положительные и отрицательные знаки валентности. Положительная валентность, очевидно, означает потерю электронов и, возможно, образование иона. Магний, например, отдает два электрона и образует ион с двумя положительными зарядами. Поэтому говорят, что его валентность равна $+2$, но так как потеря электронов — это и есть окисление, то вместо термина «валентность» часто применяют термин «степень окисления». Следовательно, можно смело сказать, что степень окисления магния равна $+2$; в совершенно аналогичном смысле применяют и термин «окислительное состояние». Валентность или степень окисления несвязанного элемента или газообразного элемента, обра-



Р и с. 81. Окисление магния, происходящее с потерей электронов атомом магния и присоединением электронов атомом кислорода.

зующего неполярную ковалентную связь, считается равной нулю. Поэтому при соединении магния с кислородом или серой его степень окисления увеличивается от 0 до +2. Такое увеличение степени окисления элемента также определяется как окисление.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Восстановление представляет собой процесс, противоположный окислению, и в простейшей форме состоит в потере соединением кислорода. Так, окислы металлов при соответствующей обработке водородом теряют свой кислород и восстанавливаются. Эту реакцию используют в металлургии для получения металлов из их окислов. В отличие от потери электронов, происходящей при окислении, при восстановлении элементы присоединяют электроны. Например, при реакции между магнием и серой с образованием сульфида магния атом серы присоединяет два электрона и, следовательно, восстанавливается. Таким образом, степень окисления серы при этом уменьшается от 0 до -2. Восстановление, таким образом, можно определить как потерю кислорода, присоединение электронов или реакцию, при которой уменьшается степень окисления элемента. Вещество, вызывающее восстановление элемента, называется восстановителем.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

В химической реакции, кроме сохранения массы, должно соблюдаться также сохранение электронов, электрических зарядов и степеней окисления. Если окисляющий элемент теряет электроны, их должен присоединить окислитель. Поэтому правильнее говорить не об отдельных реакциях окисления или восстановления, а об окислительно-восстановительных реакциях. Во всех реакциях, в которых происходит окисление, оно неизменно сопровождается восстановлением; при этом окисление

и восстановление всегда протекают в одинаковой степени. Это значит, что электроны, электрические заряды и степени окисления должны быть сбалансированы в обеих частях уравнения реакции. Балансирование степеней окисления в окислительно-восстановительных реакциях, по существу, представляет собой всего лишь расширение тех операций, которые уже производились при рассмотрении в главе 6 вопроса о составлении уравнений химических реакций. Приведем некоторые дополнительные положения, которые могут оказаться весьма полезными.

1. Сумма степеней окисления всех атомов в молекуле должна быть равна нулю.

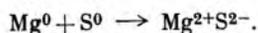
2. Степень окисления кислорода почти всегда составляет -2.

3. Степень окисления водорода почти всегда составляет +1.

4. Степень окисления несвязанных элементов и элементов в газообразном состоянии равна 0.

5. В соединениях металлы имеют положительные степени окисления, а галогены (фтор, хлор, бром и йод) — отрицательные степени окисления.

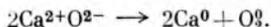
Эти положения можно применить, например, к следующим реакциям:



Как видно, сумма степеней окисления в MgO и MgS равна нулю; степень окисления кислорода составляет -2, кроме того случая, когда для газообразного кислорода (так же, как и для несвязанных Mg и S) она равна нулю; атом Mg в соединении имеет положительную степень окисления. Реакции иллюстрируют также сохранение электронов, электрических зарядов и степеней окисления. Магний теряет два электрона, тогда как кислород и сера присоединяют два электрона. Изменение степени окисления магния от 0 до +2 компенсируется изменением степени окисления кислорода и серы от 0 до -2.

В качестве примера реакции восстановления часто приводят восста-

новление окисла металла до металла, однако нетрудно заметить, что суммарная реакция включает как окисление, так и восстановление:



Присоединяя два электрона, кальций восстанавливается до металла, при этом степень окисления его изменяется от +2 до 0. Кислород окисляется до газообразной формы с потерей двух электронов, изменяя степень окисления от -2 до 0. Металлы могут реагировать с различными соединениями в растворе; при этом происходят окислительно-восстановительные процессы. Так, например, металлическая медь реагирует с нитратом двухвалентной ртути с образованием нитрата двухвалентной меди и металлической ртути:



Медь, образуя ион, теряет два электрона и изменяет степень окисления от 0 до +2. Ион ртути, восстанавливаясь до металла, присоединяет два электрона и изменяет степень окисления от +2 до 0. Металлическая медь является восстановителем, который восстанавливает ион ртути до металлической ртути. В этом процессе медь отдает электроны и окисляется. Ион ртути является окислителем, который окисляет медь, а сам присоединяет электроны и восстанавливается.

Проявление многочисленных жизненных функций человеческого организма связано с постоянной затратой энергии. Энергию для мышечных движений, для поддержания температуры тела и т. п. наш организм получает из пищи в результате окислительно-восстановительных реакций.

ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Антисептические средства. Многие из распространенных антисептиков эффективны в силу того, что они являются окислителями, содержащими кислород, а кислород уничтожает бактерии и их питательную среду.

Перекись водорода (H_2O_2) в виде 3%-ного раствора служит мягким окислителем и широко применяется в качестве антисептического средства. При промывании ею пораненного участка выделяются пузырьки кислорода, которые способствуют дезинфекции раны. Перманганат калия (KMnO_4) является антисептиком, выделяющим кислород при контакте с органическими веществами. Его разбавленные растворы эффективны при борьбе с инфекциями мочеиспускательного канала и мочевого пузыря. Раствор иода широко распространен как антисептик в случае небольших порезов и ранок и для обработки кожи при подготовке к хирургическим процедурам.

Выведение пятен. Некоторые красители обесцвечиваются при окислении, тогда как другие — при восстановлении; поэтому отбеливающие средства обычно состоят из окислителей или восстановителей и зачастую обладают антисептическим действием. Перекись водорода используют для удаления кровяных пятен с белья, а также для обесцвечивания волос, шелка, перьев и проч. Перманганат калия удаляет пятна почти со всех белых тканей, но его нельзя применять для выведения пятен на тканях из искусственного шелка. После обработки перманганатом калия загрязненной ткани его можно удалить кислым раствором перекиси водорода или щавелевой кислотой. Многие отбеливающие растворы типа жавелевой воды содержат гипохлорит натрия. Такого рода растворы весьма эффективны для выведения большинства пятен с хлопчатобумажных тканей.

Щавелевая кислота $(\text{COOH})_2$ является восстановителем, применяющимся для выведения пятен ржавчины, чернильных пятен и для удаления перманганата калия. Восстановителем служит также тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который весьма эффективен для выведения пятен иода, а также пятен, оставляемых соединениями серебра.

СВОЙСТВА ГАЗОВ И ЗАКОНЫ ГАЗООБРАЗНОГО СОСТОЯНИЯ

Открытие газов и изучение их свойств относятся к ранним этапам развития химии. Как уже отмечалось ранее, впервые термин «газ» применил Ван Гельмонт. Приблизительно в 1630 году он описал двуокись углерода, которую назвал «лесным газом», хотя другие исследователи применяли название «связанный воздух». Ван Гельмонт считал, что газ не может находиться в сосуде, однако Роберт Бойль позднее продемонстрировал, что газ можно собирать. В 1754 году Джозеф Блек подробно описал получение и свойства «связанного воздуха» (двуокиси углерода). Кавендиш, которому приписывают открытие водорода в 1776 году, разработал множество приборов для получения, собирания и хранения газов.

В предыдущих главах мы рассмотрели получение, свойства и применение двух очень важных газов: кислорода и водорода. В чистом виде оба эти газа бесцветны и не имеют запаха и вкуса, но тем не менее можно проделать множество опытов, демонстрирующих их физические и химические свойства. Некоторые газы обладают характерной окраской или запахом, благодаря чему они легче обнаруживаются. Однако большинство газов невидимо и обнаружить их можно по одному или нескольким характерным свойствам.

Все газы обладают такими свойствами, по которым их без труда можно отличить от твердых тел и жидкостей. Твердые тела имеют определенную форму, жидкости занимают определенный объем, тогда как газы не имеют ни определенной формы, ни занимают определенного объема, но целиком заполняют любой сосуд, в который их помещают. Чтобы понять существенное различие между твердыми телами, жидкостями и газами, следует сначала рассмотреть силы, действующие на частицы (ионы или молекулы), из которых образованы эти вещества.

В главах 5 и 6 рассмотрены силы притяжения между частицами. Очевидно, что частицы, особенно в газах, упакованы не плотно; следовательно, должны существовать силы, стремящиеся разделять частицы. Эти силы, действующие противоположно силам притяжения, зависят от кинетической энергии частиц, а последняя, как известно, равна половине произведения массы частицы на квадрат ее скорости:

$$K. \text{Э.} = 1/2mv^2.$$

Если влияние кинетической энергии частиц вещества больше, чем силы притяжения, то частицы будут пребывать в состоянии непрерывного движения, и вещество будет газообразным. В общем случае соотношение между силами притяжения и кинетической энергией частиц вещества определяет состояние вещества: твердое, жидкое или газообразное.

Для всех газов характерны некоторые общие свойства. Например, газы расширяются при нагревании и сжимаются при охлаждении или при приложении к ним внешнего давления. Газы быстро диффундируют, заполняя сосуды любой формы, и смешиваются с другими газами, находящимися в сосуде. Газы производят также давление на стенки сосуда, в котором они находятся. Все свойства газов можно объяснить на основе молекулярно-кинетической теории вещества.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Эта теория в своей простейшей форме устанавливает, что газы состоят из большого числа исключительных малых частиц, называемых молекулами, находящихся в состоянии непрерывного быстрого движения. Молекулы газа не только очень малы по размерам, но и отделены друг от друга весьма значительным пространством. Например, один литр газа при нормальных условиях содержит приблизительно $3 \cdot 10^{22}$ молекул. Если все эти молекулы поместить рядом, без разделяющего их пространства, они займут объем менее 1 см^3 .

Молекулы газа находятся в состоянии быстрого непрерывного движения. Они движутся по прямой, пока не сталкиваются с другими молекулами или со стенками сосуда; при столкновениях молекулы отталкиваются с идеальной упругостью без потери суммарного количества движения или энергии. Каждую секунду происходят тысячи таких столкновений, и удары молекул о стенки сосуда, или же о поршень цилиндра, представляют собой не что иное, как давление, оказываемое газом. Условия внутри сосуда, наполненного газом, можно сравнить с помещением, наполненным тысячами крошечных насекомых, непрерывно летающих в различных направлениях. (Для полноты картины следует представить себе, что эти насекомые не останавливаются, чтобы поесть, и не знают усталости.)

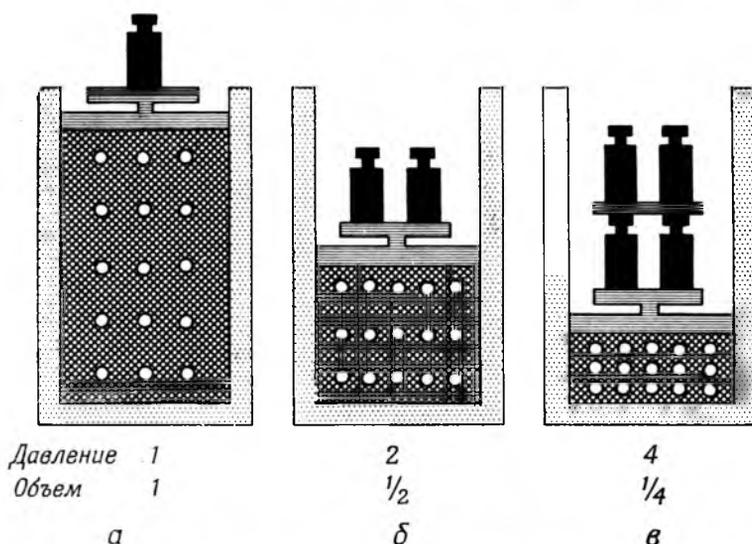
Давление, оказываемое газом на стенки сосуда, зависит от кинетической энергии частиц газа. Повышение температуры способствует увеличению скорости движения молекул газа, что в свою очередь повышает кинетическую энергию и давление, оказываемое газом.

Молекулярно-кинетическая теория легко объясняет способность газов к диффузии. Так как газы состоят из быстро движущихся отдельных молекул, очень малых по размерам

по сравнению с разделяющим их пространством, они могут диффундировать через пористые вещества или свободно смешиваться с другими газами. Молекулы легких газов, таких, как водород и гелий, малы по сравнению с молекулами, например кислорода и неона, и поэтому диффундируют с большей скоростью.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ДАВЛЕНИЕМ И ОБЪЕМОМ ГАЗА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Молекулярно-кинетическая теория дает объяснение влияния температуры и давления на поведение газа, выражаемое так называемыми законами газообразного состояния. Например, закон Бойля выражает зависимость между давлением и объемом газа при постоянной температуре. На рис. 82, а показан цилиндр с подвижным поршнем, содержащий газ при постоянной температуре и давлении, равном единице. Все силы, стремящиеся двигать поршень книзу, включая атмосферное давление и вес поршня, принимаются равными одной единице внешнего давления. Общая внешняя сила точно уравновешивается силой ударов молекул газа о нижнюю стенку поршня. Если поршень нагрузить так, что внешнее давление станет равным двум единицам, он переместится в новое положение (рис. 82, б). Если, нагружая поршень, увеличить внешнее давление до четырех единиц, он переместится еще ниже (рис. 82, в). Экспериментально установлено, что объем газа под действием двух единиц внешнего давления равен половине объема, занимаемого газом под действием одной единицы давления. Поскольку скорости молекул газа и масса частиц при постоянной температуре остаются неизменными, кинетическая энергия газа также не изменяется. Единственное, что остается молекулам газа для уравновешивания двух единиц внешнего давления, — это увеличить вдвое частоту ударов о нижнюю стенку поршня. Это достигается в результате движения



Р и с. 82. Влияние внешнего давления на объем газа при постоянной температуре.

поршня вниз до тех пор, пока объем газа не станет вдвое меньше первоначального.

Еще в 1660 году Бойль обнаружил, что при постоянной температуре объем определенного количества газа изменяется обратно пропорционально давлению, приложенному к газу. Это наблюдение было многократно подтверждено и теперь известно как закон Бойля (или Бойля — Мариотта). Этот закон можно иллюстрировать следующими примерами. Если взять определенное количество газа, занимающего объем 800 см^3 , под давлением одной единицы внешнего давления, то приложение двух единиц давления вызовет изменение объема до 400 см^3 , а увеличение давления до четырех единиц приведет к уменьшению объема до 200 см^3 . Если температуру поддерживать постоянной, то произведение давления на объем будет постоянной величиной. В рассмотренном примере исходное давление было равно 1, а исходный объем составлял 800 см^3 ; следовательно, произведение давления на объем было равно $1 \times 800 = 800$. После приложения в два раза большего давления объем уменьшился до 400 см^3 ; произведение составляет $2 \times 400 = 800$. Далее, если давление

довести до 4 единиц, объем уменьшится до 200 см^3 ; произведение составит $4 \times 200 = 800$.

АТМОСФЕРНОЕ ДАВЛЕНИЕ

В наши дни все возрастающего исследования окружающего пространства все, естественно, интересуются атмосферой. Известно, что слой воздуха, прилегающий к земной поверхности, изменяет по мере удаления от нее свою способность поддерживать дыхание и при полетах выше 4500 м в открытом самолете необходимо дополнительное обеспечение кислородом.

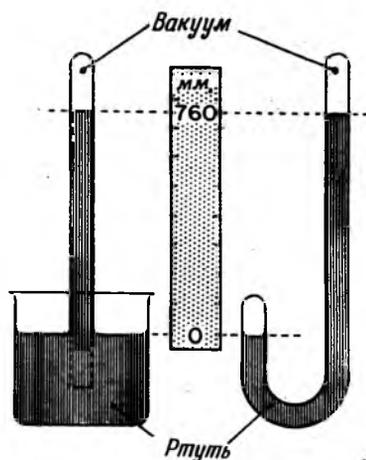
Когда речь идет о газах, то часто говорят об атмосферном давлении, т. е. о давлении, равном одной атмосфере. Среднее атмосферное давление на уровне моря, эквивалентное давлению 760 мм рт. ст. в барометре, считают нормальным давлением. Простейший барометр состоит из стеклянной трубки длиной больше 760 мм , запаянной с одного конца, целиком заполненной ртутью и опущенной открытым концом в стакан со ртутью (рис. 83). При переворачивании трубки ртуть незначительно вытекает из трубки, создавая вакуум в верхней ее части. Атмосферное

давление определяется высотой столбика ртути от поверхности ртути в стакане до верхней поверхности ртути в трубке. На уровне моря давление атмосферы поднимает ртуть на высоту 760 мм. Такое же давление поднимает воду в откачанной трубке на высоту около 10,4 м. Конечно, измерять такую высоту столба воды непрактично, и поэтому в барометрах применяют гораздо более плотную жидкость — ртуть. Если барометр поднять на вершину высокой горы, то уровень ртути в нем будет несколько ниже, чем на уровне моря. Уровень ртути в барометре понизится еще больше, если барометр установить на крыле современного самолета, летящего на высоте порядка 10 км.

Поскольку газы не всегда находятся под атмосферным давлением, закон Бойля можно применить для вычисления объема газа при любом известном давлении. Предположим, что какое-то количество газа имеет объем 240 см³ при давлении 500 мм рт. ст. Если понизить давление до 300 мм рт. ст., поддерживая при этом постоянную температуру, то объем изменится. Каков будет новый объем газа? Прежде всего в результате простого рассуждения нетрудно прийти к выводу, что новый объем будет больше первоначального, так как уменьшить давление можно, увеличив объем газа. Новый объем V равен первоначальному объему 240 см³, помноженному на отношение двух давлений, или в заданном численном примере:

$$V = 240 \text{ см}^3 \times \frac{500 \text{ мм}}{300 \text{ мм}} = 400 \text{ см}^3.$$

Проверяя вычисление, нетрудно убедиться, что приблизительно двукратное уменьшение давления привело к приблизительно двукратному увеличению объема газа. Часто нужно знать, какой объем занимает газ при нормальном давлении, т. е. при 760 мм рт. ст. Допустим, что определенное количество кислорода занимало объем 380 см³ при давлении 700 мм рт. ст. Какой объем займет



Р и с. 83. Простые барометры показывают на уровне моря давление, равное одной атмосфере.

это количество кислорода при нормальном давлении? В этом случае давление возрастает до 760 мм, и поэтому объем уменьшится. Вычисление производится следующим образом:

$$V = 380 \text{ см}^3 \times \frac{700 \text{ мм}}{760 \text{ мм}} = 350 \text{ см}^3.$$

Нетрудно заметить, что в задачах такого типа наиболее важным является вопрос, будет ли новый объем газа больше или меньше исходного. Если конечное давление больше исходного, объем газа уменьшится, а если конечное давление меньше исходного, объем газа увеличится.

АБСОЛЮТНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ШКАЛА

Прежде чем рассматривать вопрос о влиянии температуры на объем газа, целесообразно повторить некоторые сведения об известных температурных шкалах и рассмотреть новую шкалу, наиболее применимую для газов.

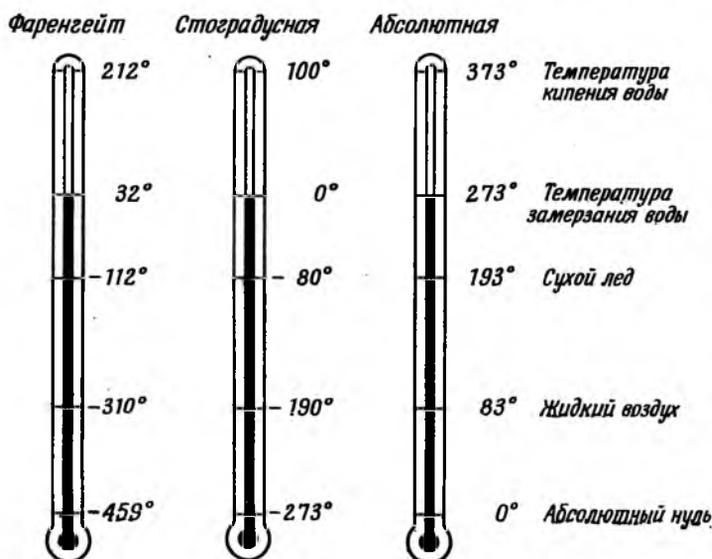
Выше уже говорилось о шкале Фаренгейта, нуль которой соответствует температуре смеси соли аммония со льдом. По этой шкале нормальная температура человеческого тела равна 100°, температура кипения воды — 212°, а температура замерзания воды — 32°.

Стоградусная шкала (шкала Цельсия) основана на температурах замерзания и кипения чистой воды. Температура замерзания воды соответствует 0° , а температура кипения воды — 100° по стоградусной шкале (100°C).

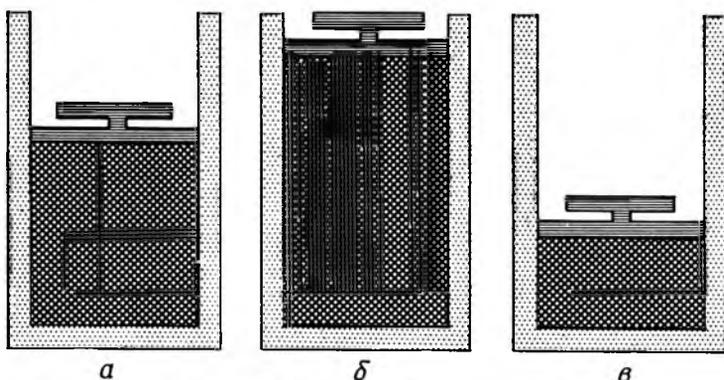
Температурная шкала, о которой сейчас пойдет речь, называется абсолютной, или шкалой Кельвина. Один градус абсолютной шкалы равен одному градусу стоградусной шкалы, но нуль абсолютной шкалы соответствует -273° . Точка замерзания воды соответствует 273° , а точка кипения воды 373° абсолютной шкалы. Этой шкалой широко пользуются при исследовании соотношений между объемом и давлением в газах, так как экспериментально было показано, что объем газа увеличивается или уменьшается на $1/273$ своей величины при изменении температуры на один градус. Для того чтобы перевести градусы стоградусной шкалы в градусы шкалы Кельвина, нужно просто прибавить 273° . Нулевое деление абсолютной шкалы принимают за абсолютный нуль; этому значению соответствует температура -273°C или -459°F , как это видно из рис. 84.

ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМА ГАЗА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Для исследования влияния температуры на объем газа при постоянном давлении можно применить прибор, подобный изображенному на рис. 85, а; этот прибор снабжен устройством для регулирования температуры. По мере повышения температуры поршень поднимается, и объем газа возрастает (рис. 85, б); охлаждение же газа приводит к уменьшению объема газа и опусканию поршня (рис. 85, в). Эти изменения можно легко объяснить на основе молекулярно-кинетической теории. Повышение температуры приводит к увеличению скорости движения и кинетической энергии молекул газа, что в свою очередь вызывает усиление и учащение ударов молекул о нижнюю поверхность поршня. Последний движется вверх, увеличивая пространство между молекулами и уменьшая тем самым количество ударов молекул о поршень, а следовательно, и давление, развиваемое газом. Поднятие поршня приводит к увеличению объема газа. Понижение температуры вызывает уменьшение



Р и с. 84. Сопоставление различных температурных шкал: Фаренгейта, стоградусной и абсолютной.



Р и с. 85. Изменение объема газа с изменением температуры при постоянном давлении. Объем одного и того же количества газа (а) увеличивается при нагревании (б) и уменьшается при охлаждении (в).

объема газа, так как кинетическая энергия молекул уменьшается и, следовательно, уменьшается давление.

В 1787 году французский физик Шарль обнаружил, что охлаждение газа от 0 до -1° приводит к сжатию газа на $1/273$ часть его объема. Отсюда следует, что если газ удастся охладить до -273° , то объем его будет равен нулю. Практически, однако, этого нельзя осуществить, так как до достижения нулевой температуры газы сжижаются и перестают следовать газовым законам. Тем не менее значение -273° было выбрано в качестве абсолютного нуля температуры и соответственно нулевой точки абсолютной температурной шкалы. Согласно закону Шарля*, объем газа при постоянном давлении изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре. Применяя этот закон, можно вычислить объем, который займет газ при температуре, отличной от исходной, если давление поддерживается постоянным.

Допустим, что газ занимает объем 100 см^3 при 30° , и рассчитаем его объем при 100° . Прежде всего прибавим 273° к значениям температуры по стоградусной шкале и найдем таким образом соответствующие значения по шкале Кельвина; в резуль-

тате получим 303° и 373° К соответственно. Поскольку объем изменяется пропорционально абсолютной температуре, новый объем будет равен исходному объему, помноженному на отношение $373/303$, т. е.

$$V = 100 \text{ см}^3 \times \frac{373^\circ}{303^\circ} = 123 \text{ см}^3.$$

Вообще при повышении температуры объем газа увеличивается, и поэтому при вычислениях берется отношение более высокой температуры к более низкой. Наоборот, при понижении температуры объем газа уменьшается, и при вычислениях берут отношение более низкой температуры к более высокой.

ЗАВИСИМОСТЬ ОБЪЕМА ГАЗА ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Если объединить сведения, полученные в результате применения законов Бойля и Шарля, то можно вычислить влияние одновременного изменения давления и температуры на объем газа. Предположим, что данное количество газа занимает объем 600 см^3 при 80° и давлении 800 мм рт. ст. Рассчитаем объем этого газа при 10° и давлении 600 мм рт. ст. Наиболее простое решение этой задачи сводится к раздельному учету сначала изменения давления, а затем изменения температуры. Поскольку объем изменяется обратно пропор-

* Этот закон принято называть законом Шарля — Гей-Люссака, или просто законом Гей-Люссака. — *Прим. перев.*

пропорционально давлению, можно записать:

$$V = 600 \text{ см}^3 \times \frac{800 \text{ мм}}{600 \text{ мм}}$$

Учитывая, что объем изменяется пропорционально абсолютной температуре, можно записать:

$$V = 600 \times \frac{40 + 273^\circ}{80 + 273^\circ}$$

Чтобы учесть влияние как давления, так и температуры, следует записать:

$$V = 600 \times \frac{800}{600} \times \frac{283}{353} = 641 \text{ см}^3.$$

Необходимо напомнить, что среднее давление на уровне моря, равное 760 мм рт. ст., принято за нормальное давление. В качестве нормальной температуры выбрана температура, равная 0° С или 273° К. Когда говорят об объеме газа при нормальных условиях, имеют в виду, что газ находится при нормальных давлении и температуре. Часто требуется вычислить объем, который будет занимать некоторое количество газа при нормальных условиях. Например, если газ занимает объем 1000 см³ при давлении 900 мм и температуре 40° С, то каков будет его объем при нормальных условиях? Учитывая сначала давление, находим

$$V = 1000 \text{ см}^3 \times \frac{900 \text{ мм}}{760 \text{ мм}}$$

Конечный объем должен быть больше исходного, так как давление пони-

лось. Учитывая температуру, получаем

$$V = 1000 \text{ см}^3 \times \frac{0 + 273^\circ}{40 + 273^\circ}$$

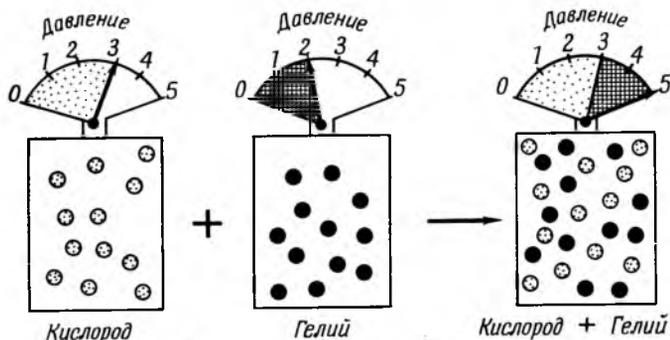
Сочетая эти две операции, находим

$$V = 1000 \text{ см}^3 \frac{900 \text{ мм}}{760 \text{ мм}} \times \frac{273^\circ}{313^\circ} = 1033 \text{ см}^3.$$

В задачах такого типа важно помнить, что объем газа изменяется обратно пропорционально давлению и прямо пропорционально абсолютной температуре; это необходимо учитывать для правильного внесения поправок.

ЗАКОН ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЙ ДАЛЬТОНА

Дальтон установил, что если в смеси присутствуют два или более газов, то давление, развиваемое каждым из них, практически не зависит от присутствия других газов. Иными словами, общее давление смеси газов является суммой давлений отдельных газов. Этот закон известен как закон парциальных давлений Дальтона. Чтобы его пояснить, рассмотрим два сосуда одинаковой формы и объема, в одном из которых находится кислород под давлением в три атмосферы, а в другом гелий под давлением в две атмосферы. Если оба газа поместить в один сосуд, то общее давление составит пять атмосфер, так как каждый из газов будет развивать такое давление, какое он развивал бы, если бы занимал весь сосуд.



Р и с. 86. Иллюстрация закона парциальных давлений Дальтона.

В рассматриваемой смеси кислорода с гелием часть общего давления, приходящаяся на долю кислорода, называется парциальным давлением кислорода; оно равно трем атмосферам, тогда как парциальное давление гелия равно двум атмосферам (рис. 86).

В лабораторных условиях газы обычно собирают путем вытеснения воды из склянки, опущенной открытым концом в жидкость. Газы, собранные таким образом, содержат водяной пар в смеси с газом. Общее давление определенного объема кислорода, собранного над водой, складывается из давления кислорода и водяного пара. Следовательно, если газ собирают при атмосферном давлении, т. е. при 760 мм рт. ст., а давление водяного пара равно 25 мм рт. ст., то парциальное давление кислорода будет составлять $760 - 25 = 735$ мм рт. ст. В такой смеси газов парциальное давление водяного пара будет, очевидно, равно 25 мм рт. ст.

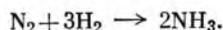
ЗАКОН ДИФФУЗИИ ГРЭХЕМА

В начале этой главы отмечалось, что одним из важных свойств газов является их диффузионная способность. Диффузионная способность газа — это его способность проникать в пространство, в которое он может быть помещен. Это свойство часто демонстрируют, выпуская небольшое количество остро пахнущего газа, например аммиака или сероводорода, в помещение лаборатории. В течение короткого времени запах распространяется по всему помещению, указывая на быструю диффузию молекул газа. Если газ поместить в эвакуированный сосуд, он мгновенно заполнит все пространство этого сосуда. Если же в сосуде будет находиться другой газ, то второй газ смешается с первым в результате диффузии и вскоре концентрация его во всех частях сосуда станет одинаковой. Томас Грэхем, английский физик, обнаружил, что скорость диффузии зависит от плотности газа.

Он установил, что скорость диффузии двух газов изменяется обратно пропорционально квадратным корням из плотностей этих газов. Например, если сопоставить диффузионную способность инертного газа неона и водорода, то окажется, что скорость диффузии водорода в четыре раза превышает скорость диффузии неона. Аналогичное сопоставление диффузионной способности кислорода и гелия показывает, что гелий диффундирует в два с половиной раза быстрее, чем кислород. По этой причине больным, страдающим затрудненностью дыхания, часто назначают смеси гелия с кислородом.

ЗАКОН ОБЪЕМНЫХ ОТНОШЕНИЙ (ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАКА)

В 1808 году французский химик Гей-Люссак изучал химические реакции между газообразными соединениями. Он заметил, что при одинаковых условиях температуры и давления объемы реагирующих между собой газов относятся как небольшие целые числа. Хотя в то время Гей-Люссак не знал, что газообразные элементы образуют двухатомные молекулы, его обобщение было впоследствии многократно подтверждено другими исследователями. В настоящее время это теоретическое положение формулируется как закон объемных отношений Гей-Люссака. В качестве примера приведем установленный экспериментально факт, что один литр азота, реагируя с тремя литрами водорода, дает два литра аммиака:



ЗАКОН АВОГАДРО

В 1811 году итальянский физик Авогадро дал теоретическое объяснение закона объемных отношений Гей-Люссака. Он установил, что равные объемы всех газов при одних и тех же условиях температуры и давления содержат одинаковое число молекул (рис. 87). Сначала это утверждение

Авогадро рассматривалось как гипотеза, но многократное экспериментальное ее подтверждение позволило считать ее законом газообразного состояния.

С первого взгляда трудно понять, почему литр кислорода должен содержать такое же количество молекул, что и литр водорода или азота при тех же условиях температуры и давления. Однако это нетрудно объяснить на основе молекулярно-кинетической теории. Поскольку два газа при одинаковой температуре должны иметь одинаковую среднюю кинетическую энергию, логично предположить, что равные объемы этих газов содержат одинаковое число частиц.

В разделе, посвященном рассмотрению атомных и молекулярных весов, уже отмечалось, что кислород с молекулярным весом 32 был принят в качестве стандарта. Выражая молекулярный вес в граммах, можно вычислить объем, занимаемый 32 г кислорода при нормальных условиях. Один литр кислорода при 0° С и давлении 760 мм весит 1,429 г, следовательно

$$\frac{32}{1,429} = 22,4 \text{ л.}$$

Это объем, занимаемый 32 г кислорода. Следовательно, вес 22,4 л любого газа при нормальных условиях равен молекулярному весу этого газа, выраженному в граммах. Например, такой объем водорода весит 2,016 г, следовательно, молекулярный вес водорода составляет 2,016; вес азота в 22,4 л составляет 28 г, следовательно, молекулярный вес азота равен

28. Молекулярный вес газа, выраженный в граммах, называется грамм-молекулярным весом, или молем, а объем, занимаемый молем газа (22,4 л), — молярным объемом газа. Моль или молярный объем любого газа при нормальных условиях содержат одно и то же число молекул. Это число молекул, равное $6 \cdot 10^{23}$, называется числом Авогадро. Иными словами, один моль или молярный объем газа, равный 22,4 л, содержит $6 \cdot 10^{23}$ молекул этого газа.

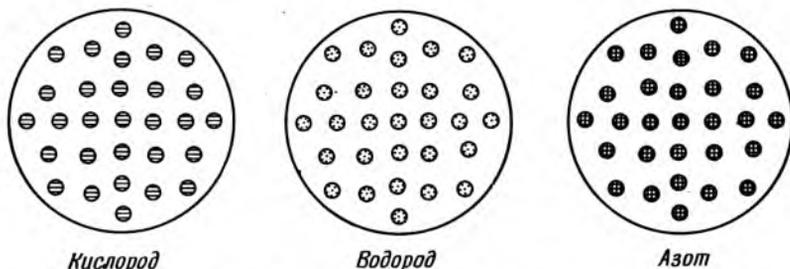
Чтобы определить молекулярный вес газа, достаточно просто взвесить 22,4 л этого газа при нормальных условиях температуры и давления и таким образом найти молекулярный вес, выраженный в граммах. Однако гораздо удобнее работать с небольшими количествами газов, и поэтому обычно взвешивают определенный объем газа (рис. 88) и вычисляют вес 22,4 л этого газа при нормальных условиях. Предположим, например, что 1 л исследуемого газа при температуре 20° С и давлении 750 мм весит 1,15 г. При нормальных условиях объем газа будет равен

$$1,0 \text{ л} \times \frac{750 \text{ мм}}{760 \text{ мм}} \times \frac{273^\circ}{293^\circ} = 0,92 \text{ л.}$$

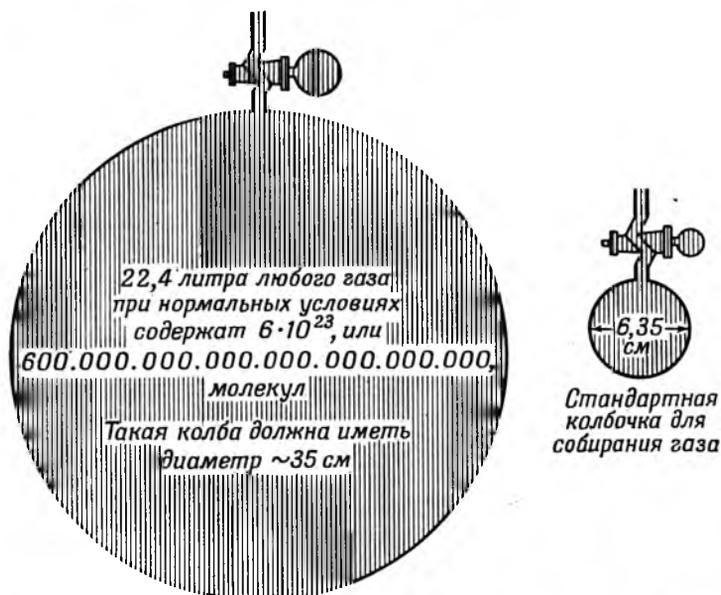
Следовательно, 0,92 л газа при нормальных условиях весит 1,15 г, а 22,4 л весят соответственно больше, а именно

$$\frac{22,4 \text{ л}}{0,92 \text{ л}} \times 1,15 = 28 \text{ г.}$$

Молекулярный вес газа равен 28, а отсюда можно сделать вывод, что исследуемый газ — азот.



Р и с. 87. Равные объемы газов при одинаковых температуре и давлении содержат одинаковое число молекул.

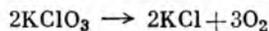


Р и с. 88. Сравнение стандартной колбочки для собирания газа с колбой, содержащей 22,4 л, или молярный объем газа.

Если известна формула газа, то ее можно использовать для вычисления молекулярного веса. Например, формула аммиака NH_3 , а молекулярный вес равен $14 + 3 = 17$. Чтобы рассчитать плотность газообразного аммиака в граммах на литр при нормальных условиях, разделим на 22,4 молекулярный вес, равный 17, и получим значение 0,771 г/л.

Молярный объем можно также использовать для вычисления количества газа, образующегося в результате химической реакции. Рассчитаем

объем кислорода, при нормальных условиях, выделяющегося при разложении 100 г хлората калия:



$$\begin{array}{l} 2 \text{ моля} = \\ 2 \times 122,5 \text{ г} = \\ 245 \text{ г} \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} 3 \text{ моля} = \\ 3 \times 22,4 = \\ 67,2 \text{ л} \end{array}$$

Из этого уравнения видно, что 245 г хлората калия разлагаются с образованием 67,2 л газообразного кислорода при нормальных условиях. Отсюда следует, что 100 г KClO_3 дают при разложении 27,4 л кислорода при нормальных условиях.

Греческие философы еще в 500 году до н. э. считали воду одной из четырех основных форм вещества (земля, воздух, огонь и вода). Аристотель называл воду элементом, и еще в XVII веке Ван Гельмонт рассматривал ее как основной элемент, из которого образованы деревья, зеленые растения и даже земля. После открытия Кавендишем в 1766 году водорода были сделаны наблюдения, что вода образуется при горении водорода в воздухе. В 1781 году Кавендиш определил состав воды путем пропускания электрической искры через смесь газообразных водорода и кислорода в трубке над сосудом со ртутью. Он установил, что при взрыве смеси одного объема кислорода и двух объемов водорода расходуется весь газ, а вес образующейся воды равен весу газов, находившихся в трубке. Определение состава воды вместе с открытием кислорода и водорода было очень важным событием в истории химии.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ В ПРИРОДЕ

Вода — одно из наиболее распространенных химических соединений. Около трех четвертей земной поверхности покрыто водой, как в виде жидкости, так и в виде льда в арктических областях. Почва содержит

большие количества воды, которая играет важную роль в жизни растений. Присутствие воды в атмосфере проявляется в виде росы, тумана, дождя и снега. Вода чрезвычайно важна для нашего существования; в этом отношении она занимает второе место, вслед за кислородом. Наш организм может существовать несколько недель без пищи, но всего лишь несколько дней без воды. От достаточного поступления воды в организм зависит переваривание пищи, циркуляция крови, удаление распадающихся клеток, регулирование кислотно-основного баланса и поддержание температуры тела. Около двух третей веса нашего тела составляет вода, и большинство потребляемых нами пищевых продуктов содержит от 10 до 90% воды. Хлеб, например, состоит примерно на 35% из воды, мясо — на 70%, большинство овощей содержит свыше 75% воды.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

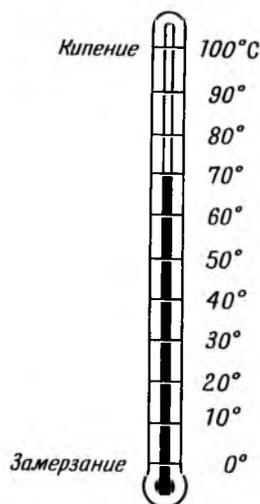
Чистая вода не имеет вкуса, запаха и цвета. Синий цвет морей и озер обусловлен присутствием в воде тонко измельченных твердых веществ. Вода замерзает при 0° и кипит при 100°. Эти значения аномально велики для соединения с таким малым молекулярным весом. И другие физические свойства воды являются необычными. Плотность ее максимальна при 4°, а выше и ниже этой температуры уменьшается. При замерзании воды плотность ее уменьшается, благодаря чему лед плавает в воде. Объем при превращении воды в лед увеличивается на одну десятую, и это приводит, например, к повреждению автомобильных моторов и разрыву водопроводных труб при понижении температуры ниже нуля. При замерзании рек и озер поверхность их покрывается слоем льда, предохраняющим от гибели животный и растительный мир водоемов.

По мере повышения температуры воды она испаряется все быстрее

и быстрее, пока не достигается точка кипения. В процессе кипения температура остается постоянной, и водяной пар поднимается вверх в виде бесцветного газа, конденсирующегося в холодном воздухе в облачко из мельчайших капелек воды. На уровне моря (атмосферное давление 760 мм рт. ст.) температура кипения воды равна 100° ; на высоких горах, где давление ниже, температура кипения понижается. Поэтому варить пищу на больших высотах трудно, так как вода начинает кипеть прежде, чем температура становится достаточно высокой. Эту трудность можно обойти, используя специальные герметически закрывающиеся кастрюли, из которых образующийся пар не выходит наружу и повышает давление внутри сосуда. Благодаря этому температуру можно повышать выше точки кипения воды при нормальных условиях. Например, если давление пара будет около 6 кг, то температура внутри сосуда примерно на 20° превысит точку кипения воды при атмосферном давлении.

Благодаря распространенности воды и широкому использованию ее в лабораторной практике множество измерений основано на ее физических свойствах. Например, в основу стогоградусной термометрической шкалы положен интервал между точками замерзания и кипения воды (рис. 89). Уровень столбика ртути при температуре замерзания воды отмечен на шкале термометра как 0° , а уровень при температуре кипения — как 100° . Столбик ртути между этими двумя отметками разделен на 100 равных делений, называемых градусами (отсюда и название шкалы «стогоградусная»).

Удельные веса веществ сравнивают с удельным весом воды, выбранным в качестве стандартного. Плотность жидкости называется ее удельным весом и выражается в виде частного от деления веса определенного количества ее (в граммах) на занимаемый объем (в кубических сантиметрах). Удельный вес воды равен 1,000, так как 1 см^3 воды весит 1 г при 4° .

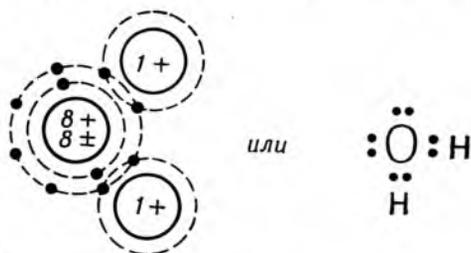


Р и с. 89. Температурный интервал между точками замерзания и кипения воды положен в основу шкалы стогоградусного термометра.

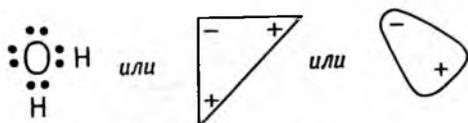
Если образец мочи, например, объемом 1 см^3 весит 1,030 г, то удельный вес мочи равен 1,030, т. е. 1 см^3 мочи в 1,030 раз тяжелее 1 см^3 воды.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В главе 6 показано, что вода является ковалентным соединением, строение которого схематически показано на рис. 90. Электронная формула справа показывает электроны внешней оболочки атома кислорода и две электронные пары между атомами кислорода и водорода. Вода представляет собой полярное соединение, т. е. ковалентное соединение, электронный заряд в котором распределен не однородно. Электроны в молекуле воды, в том числе и электронные пары, расположены ближе к кислороду,



Р и с. 90. Ковалентная и электронная формулы молекулы воды.



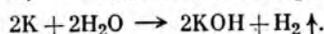
Р и с. 91. Схематическое изображение молекулы воды как полярной молекулы.

в результате чего кислородный конец молекулы несет отрицательный, а водородный — положительный заряд. Это можно изобразить несколькими способами (рис. 91). Поскольку вода является полярным соединением, она обладает свойством притягивать ионы электровалентных соединений и разрушать при этом их кристаллическую структуру. Если твердые кристаллы хлорида натрия поместить в воду, силы, удерживающие вместе ионы натрия и хлорид-ионы, оказываются слабее, чем силы притяжения этих ионов молекулами воды. В результате происходит растворение хлорида натрия, схематически изображенное на рис. 92. Аналогичным образом вода действует и на полярные соединения. Так как очень многие вещества или электровалентны, или полярны, то вода обладает свойством растворять большинство такого рода неорганических соединений. Из лабораторной практики известно, что, как правило, химические реакции не протекают до тех пор, пока вещества не растворены в воде. В живом организме составные части клеток находятся в водном растворе, и большинство реакций, протекающих в тканях, могут иметь место только в присутствии воды.

Вода является одним из наиболее устойчивых соединений, и недаром ее в течение длительного времени считали элементом. Воду можно нагре-

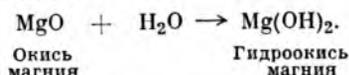
вать до очень высоких температур (2000°) без заметного разложения. Однако, если через воду пропускать электрический ток, она разлагается с образованием двух объемов водорода на каждый объем кислорода. Атом кислорода приблизительно в 16 раз тяжелее атома водорода, и поэтому вода по весу состоит на $\frac{8}{9}$ из кислорода и на $\frac{1}{9}$ из водорода.

Другое интересное химическое свойство воды — это действие ее на некоторые металлы. Если маленький кусочек металлического калия бросить в воду, наступает бурная реакция, при которой образуется гидроксид (соединение, содержащее радикал OH) и выделяется водород:

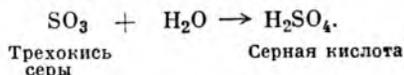


Образующееся соединение называется гидроксидом калия. Газообразный водород, как и кислород, состоит из двухатомных молекул. (Маленькая вертикальная стрелка возле H_2 показывает, что это вещество газообразно.)

Вода соединяется с окислами некоторых металлов, образуя гидроксиды металлов, которые называют также основаниями:

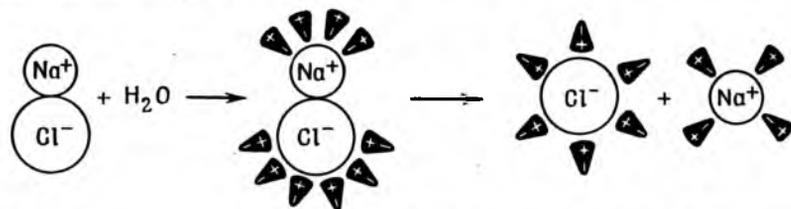


Некоторые окислы неметаллов реагируют с водой, образуя кислоты:



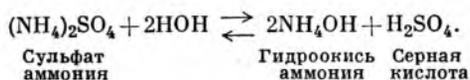
Кислота — это соединение, содержащее водород в такой форме, что он может быть замещен металлом.

Одно из важнейших химических свойств воды состоит в ее способности



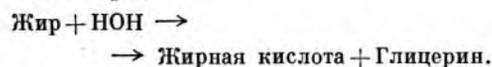
Р и с. 92. Процесс растворения хлорида натрия иллюстрирует действие воды на ионные соединения.

осуществлять гидролиз. При гидролизе соединение разделяется на две части, одна из которых соединяется с водородом воды и образует кислоту, а другая — с гидроксидом и образует гидроокись. В качестве примера рассмотрим гидролиз водой такого соединения, как сульфат аммония.



Стрелки показывают, что реакция может протекать в обоих направлениях. В действительности таким образом с водой реагирует лишь небольшое количество сульфата аммония.

В процессе пищеварения происходят многочисленные реакции гидролиза. Например, сложная молекула жира гидролизуется следующим образом:



Атом водорода воды входит в состав жирной кислоты, а OH становится частью молекулы глицерина. Много примеров гидролиза рассмотрено ниже при изучении реакций, протекающих в человеческом организме.

ТЯЖЕЛАЯ ВОДА

В 1932 году Юри заметил что при продолжительном электролизе воды плотность остающейся части ее постепенно увеличивалась. Ее удельный вес увеличивался от 1,0 до 1,1 г/см³. Отсюда пошло название «тяжелая вода». В дальнейших опытах Юри нашел, что тяжелая вода состоит из дейтерия (тяжелого водорода) и обычного кислорода. На этом основании такое соединение можно назвать окисью дейтерия, имеющей формулу D₂O.

Хотя по внешнему виду, вкусу и запаху тяжелая вода ничем не отличается от обыкновенной воды, ее удельный вес при 20° равен 1,104, температура кипения составляет 101,4° и температура замерзания равна 3,8°. Многие свойства тяжелой во-

ды дали возможность по-иному подойти к решению ряда научных проблем и найти ей практическое применение как в лабораторной практике, так и в промышленности. Было, например, установлено, что тяжелая вода замедляет быстрые нейтроны в атомном реакторе и поэтому может быть использована в качестве эффективного замедлителя; это вызвало необходимость промышленного производства тяжелой воды. Доступность тяжелой воды позволила осуществить ряд экспериментов по изучению ее влияния на живой организм. Было найдено, что тяжелая вода замедляет рост семян и убивает маленьких рыб, головастиков и мышей, если они пользуются ею в качестве единственного источника воды. Некоторые бактерии погибают при ее действии, тогда как на других она не влияет. Содержание дейтерия в тяжелой воде дает возможность применить ее для исследования обмена молекул водорода между поглощенной водой и тканями тела. Золотая рыбка, помещенная в воду, содержащую незначительный процент тяжелой воды, быстро обменивает обычный водород на дейтерий, пока концентрации тяжелой воды в теле рыбки и в окружающей воде не сравняются. Человеку, выпившему очень разбавленную тяжелую воду, нужно около десяти дней, чтобы выделить из организма половину введенных молекул D₂O. Подобные опыты показывают, что введенная в организм тяжелая вода медленно усваивается и становится частью тканей. Далее, в ходе нормальных процессов обмена, эта вода удаляется вместе с другими молекулами воды. Дальнейшие опыты с этим соединением должны дать ответ на ряд вопросов, в течение долгого времени занимавших биохимиков и физиологов.

ГИДРАТЫ

Молекулы воды соединяются с молекулами некоторых веществ, образуя в растворе соединения, называемые гидратами. После медленного



Р и с. 93. Обычный эксикатор с хлоридом кальция.

выпаривания растворов происходит кристаллизация этих гидратов. Так, например, сульфат меди образует синие кристаллы, состав которых соответствует формуле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Вода в соединениях такого рода называется кристаллизационной и в формулах записывается отдельно, чтобы подчеркнуть слабость химической связи. При нагревании гидрата выделяется кристаллизационная вода; так, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании превращается в белый порошок состава CuSO_4 . В качестве примеров некоторых других гидратов можно привести соду $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

квасцы $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кристаллический сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

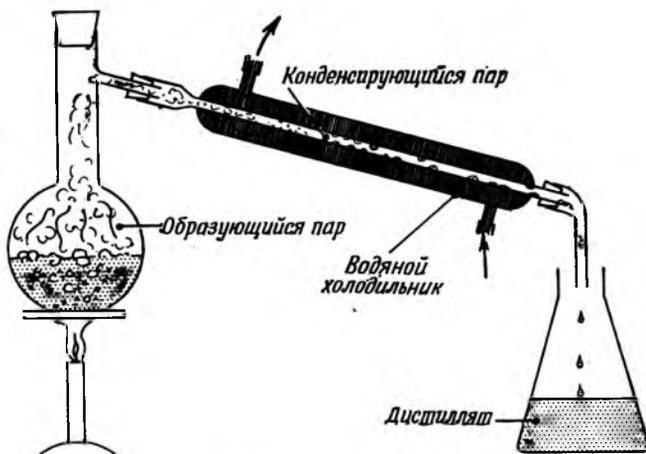
Соединение, образующееся после удаления из гидрата кристаллизационной воды, называется безводным соединением. Вещества, отдающие кристаллизационную воду на воздухе при обычных температурах, называют выветривающимися; а те вещества, которые в обычных условиях поглощают воду, называют гигроскопичными. Если такие вещества поглощают из воздуха столько воды, что в конце концов сами в ней растворяются, то их называют расплывающимися. Такие соединения, как гидроксид натрия или хлорид кальция, настолько гигроскопичны, что отнимают воду у других веществ. Благодаря этому свойству хлорид кальция, например, обычно используют в качестве осушителя в специальных лабораторных приборах — эксикаторах (рис. 93). Его применяют также на земляных дорогах для связывания пыли благодаря его способности поглощать атмосферную влагу.

Особый интерес представляет гипс, или дигидрат сульфата кальция

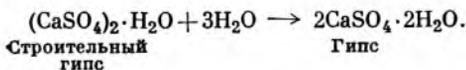


Р и с. 94. Типичный вид гипсовых повязок руки и ноги.

Р и с. 95. Простой прибор для перегонки воды.



$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так как при нагревании он отдает часть воды и образует строительный гипс, или алебастр $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При смешивании с водой последний в течение нескольких минут застывает, снова образуя твердый кристаллический гипс. При застывании он несколько увеличивает свой объем, вследствие чего из него получаются очень хорошие отливки. Гипс широко используют для изготовления жестких хирургических повязок, примеры которых показаны на рис. 94. Реакцию, протекающую при затвердевании гипса, можно выразить следующим уравнением:



Процесс удаления воды из веществ называется обезвоживанием, или дегидратацией.

ОЧИСТКА ВОДЫ

Природные воды содержат различные примеси растворенных солей из горных пород и почв. Даже в дождевой воде имеются частицы пыли и растворенные газы. Примеси, содержащиеся в воде, можно разделить на неорганические, или минеральные, и органические.

Минеральные вещества в природных водах обычно состоят из пова-

ренной соли и различных соединений кальция, магния и железа. Вода с относительно высоким содержанием растворенных солей плохо образует мыльную пену и называется жесткой, тогда как вода с малым содержанием солей дает хорошую пену и называется мягкой.

Органические примеси попадают в воду из веществ животного и растительного происхождения. Бактерии используют остатки органических веществ в качестве питательных сред, и поэтому воду, не очищенную от органических примесей, не следует применять для питья.

Очистка питьевой воды имеет исключительное значение для сохранения здоровья населения. Поэтому для очистки воды применяются разнообразные методы, наиболее важные из которых рассмотрены ниже.

Перегонка. В процессе перегонки, или дистилляции, воду кипятят и образующийся пар охлаждают и конденсируют, как это показано на рис. 95. Сконденсированный пар называют дистиллятом или дистиллированной водой. Химики применяют перегонку для получения воды, не содержащей бактерий и растворенных неорганических веществ. Дистиллированная вода находит широкое применение в лабораториях и в больницах. Перегонка, безусловно, явля-

ется наиболее эффективным способом очистки воды, однако она слишком дорога для применения в больших городах.

Кипячение. Воду из природных источников можно сделать пригодной для питья после 10—15-минутного кипячения. Этот процесс не может, конечно, удалить из воды примеси, но кипячение убивает болезнетворных бактерий. Не совсем приятный вкус кипяченой воды обусловлен отсутствием растворенных газов; это можно поправить, перелив воду несколько раз из одного сосуда в другой. Метод кипячения очень целесообразно применять, но в больших масштабах он, как правило, не используется.

Фильтрация. В лабораторных условиях твердые частицы удаляют из воды пропусканием ее через пористый материал с отверстиями, меньшими, чем частицы, которые этот материал должен удерживать. Этим методом нельзя удалить растворенные примеси. В больших масштабах, для водоснабжения городов, воду фильтруют через слой песка (рис. 96). При этом бактерии обычно удаляются вместе с суспендированными органическими частичками, а для окончательного их уничтожения воду обрабатывают хлором, убивающим все оставшиеся микроорганизмы.

Обработка озоном. В главе 7 упоминалось о применении озона для

очистки воды. Использование озона вместо хлора позволяет получить воду без неприятного запаха и вкуса; кроме того, озон оказывает более эффективное действие на бактерии, нежели хлор. Широкому применению озона для целей водоочистки препятствует высокая стоимость электроэнергии, необходимой для получения озона из кислорода воздуха; поэтому его использование в США ограничено, хотя в Европе работает несколько водоочистительных станций с применением озона. Часто озоном очищают воду при изготовлении различных напитков. Применение его в плавательных бассейнах также во многом удобнее, чем использование хлора.

Аэрирование. Воду можно очищать, подвергая ее в течение длительного времени действию воздуха. Кислород воздуха при этом растворяется в воде и окисляет органические вещества, лишая тем самым бактерий источника пищи. Кроме того, он убивает бактерий в результате прямой химической реакции. В большинстве городов этот процесс применяется не как единственный способ водоочистки, а одновременно с другими, так как подобная обработка воды позволяет устранить неприятные запахи и вкус. Аэрирование воды обычно осуществляется путем разбрызгивания ее в воздухе или посредством пропускания тонких слоев воды по большим водостокам, выложенным черепицей.

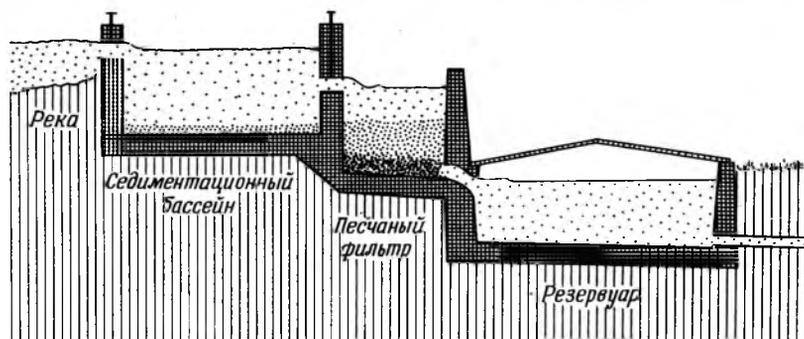


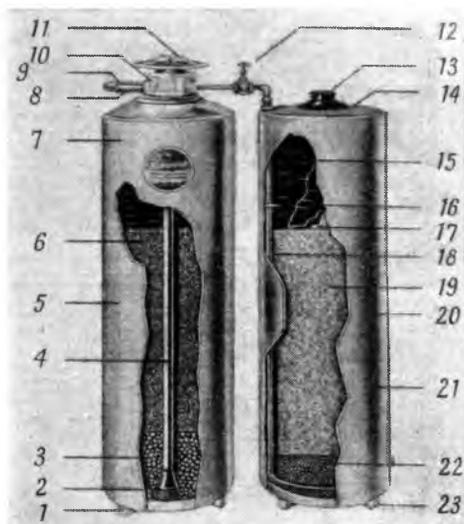
Рис. 96. Для очистки речной воды применяется фильтрация.

Опреснение морской воды. Все возрастающее значение приобретают сейчас проблемы опреснения морской воды для сохранения истощающихся запасов пресной воды в США. С этой целью уже пущено пять установок, в которых применяются различные процессы, в том числе перегонка под высоким давлением, электродиализ и вымораживание. В настоящее время мощность этих установок составляет 1—4 миллиона литров в день.

ЖЕСТКАЯ И МЯГКАЯ ВОДА

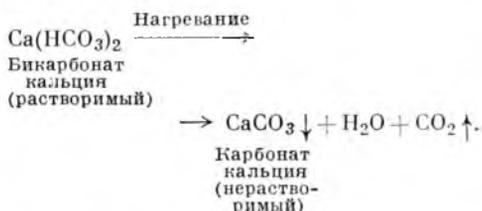
Поскольку при обычных методах очистки воды растворенные неорганические вещества не удаляются, жители многих городов вынуждены пользоваться жесткой водой. Применение жесткой воды сопряжено с рядом неудобств. Прежде всего она требует много мыла для образования пены, так как мыло образует «сгустки» с солями, содержащимися в жесткой воде. Эти сгустки прилипают к изделиям во время стирки и приводят к образованию на белье серых пятен. Варка пищи в жесткой воде делает пищу жесткой и невкусной. Кроме того, соли железа, содержащиеся в жесткой воде, часто оставляют следы на белых тканях, фаянсовых изделиях и эмалированной посуде. При кипячении жесткой воды минеральные соли образуют накипь на стенках котлов, труб и посуды; это приводит не только к перерасходу топлива, но и к коррозии металла.

Методы умягчения воды. Неорганические вещества, содержащиеся в жесткой воде, обычно состоят из бикарбонатов, сульфатов или хлоридов кальция, магния и железа. Жесткость воды, содержащей только бикарбонаты кальция и магния, называется временной жесткостью, так как эти соли можно удалить нагреванием. В результате нагревания они превращаются в нерастворимые карбонаты, образующие накипь на стенках котлов и чайников. Временную жест-



Р и с. 97. Цеолитовый умягчитель воды. 1 — регулятор; 2 — многоходовый вентиль с эжектором для рассола; 3 — выход жесткой воды; 4 — выход мягкой воды; 5 — стальной эмалированный баллон; 6 — пермутит, служащий для умягчения воды (гидратированный алюмосиликат, близкий по составу и свойствам цеолит); 7 — латунная трубка; 8 — промытый гравий; 9 — сборник воды; 10 — край для рассола; 11 — указатель уровня соли; 12 — рассол; 13 — трубка для отсоса рассола; 14 — соль.

кость, таким образом, можно устранить кипячением:



(Маленькая стрелка, направленная книзу, показывает образование нерастворимого осадка.)

Жесткость, обусловленная сульфатами и хлоридами кальция, магния и железа, называется постоянной жесткостью, так как при нагревании она не устраняется. Воду, обладающую постоянной жесткостью, можно умягчить путем прибавления химического соединения, превращающего растворимые соли кальция, магния и железа в нерастворимые осадки, которые затем удаляют фильтрованием. Для умягчения воды обычно применяют следующие соединения:

Карбонат натрия Na_2CO_3 (сода)
 Тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (бура)
 Гидроокись аммония NH_4OH (нашатырный спирт)
 Фосфат натрия Na_3PO_4
 Гидроокись натрия NaOH (каустическая сода)
 Смесь гидроокиси кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и карбоната натрия Na_2CO_3 .

Реакцию между растворимой солью кальция и карбонатом натрия можно рассматривать как типичную реакцию умягчения воды:



Сульфат	Карбонат	Карбонат	Сульфат
кальция	натрия	кальция	натрия

После удаления нерастворимого карбоната кальция вода становится мягкой.

В умягчителях, применяющихся в жилых домах, больницах, прачечных и небольших промышленных предприятиях, используются также синтетические ионообменные смолы или цеолит, представляющий собой алюмосиликат натрия (рис. 97). По мере прохождения воды через колонку со смолой или цеолитом ионы кальция, магния и железа задерживаются и обмениваются на менее вредные ионы, проходящие через умягчитель вместе с водой. Например, ионы кальция обмениваются на ионы натрия, как это видно из приводимого уравнения:

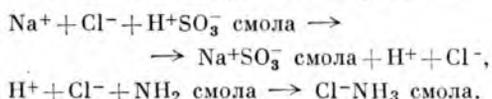


Начиная примерно с 1940 года были получены и исследованы многие типы ионообменных смол. Двумя основными типами являются анионо- и катионообменники, состоящие из самых различных смол и активных групп. Наиболее распространенные катионообменники содержат сульфогруппы, а наиболее важная категория анионообменников — четвертичные аммониевые группы. Смолы обычно представляют собой полимеры, такие, как полистиролдивинилбензол, которые рассмотрены в после-



Р и с. 98. Лабораторный аппарат для получения деионизированной воды.

дующих главах. Вода, применяемая в лабораториях и многих промышленных предприятиях, должна быть мягкой и в ней не должны содержаться неорганические ионы. Для получения такой деионизированной, или деминерализированной, воды ее пропускают через слой смешанной смолы (рис. 98). Например, комбинация сильноокислого катионообменника и сильноосновного анионообменника дает возможность удалить ионы натрия и хлорид-ионы, как это видно из следующих уравнений реакций:



Однако ионообменные смолы не могут удалять из воды неэлектролиты и органические вещества, а поэтому для узких аналитических целей воду сначала перегоняют, а затем пропускают через смешанную ионообменную смолу.

Процессы растворения многих соединений в воде и других жидкостях, а также существование растворов были известны еще на заре развития химии. В некоторых отраслях химической промышленности, существовавших еще за 3000—4000 лет до нашей эры, уже использовались растворы при изготовлении стекла, керамических изделий, духов и красок. Алхимики смешивали в растворах такое множество самых разнообразных соединений, часто прибегая при этом к нагреванию, что точный анализ этих растворов представил бы немалые трудности и для современного химика. Химики XVII века, в частности Роберт Бойль, хорошо поняли значение растворов для научных исследований. А в наши дни и вовсе не нужно быть химиком, чтобы ежедневно и ежечасно, будь то дома, в магазине или в аптеке, иметь дело с растворами, так как в виде растворов нам доступны умягчители воды, различные моющие средства, духи, лосьоны, лекарства.

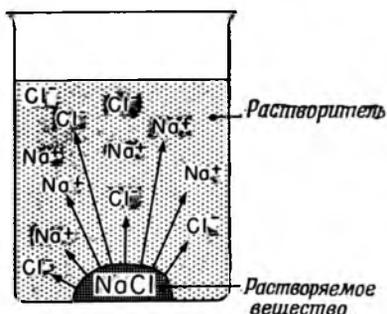
Обычными примерами смесей, называемых растворами, являются растворенные в воде сахар или соль. В растворе молекулы сахара или частицы соли однородно распределены между молекулами воды. Следовательно, раствор можно определить как однородную смесь двух или более веществ, в которой частицы имеют атомные или молекулярные размеры.

В растворе поваренной соли частицы представляют собой ионы натрия и хлорид-ионы, тогда как в растворе сахара — молекулы сахара (рис. 99). Состав раствора может изменяться только в пределах, определяемых способностью одного вещества растворяться в другом веществе. Сахар и соль могут смешиваться в любых отношениях, но растворимость соли в данном количестве воды ограничена.

РАСТВОРЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА И РАСТВОРИТЕЛИ

Растворы состоят из растворителей, т. е. веществ, в которых происходит растворение, и растворенных веществ. Если возникает сомнение насчет того, какое вещество является растворенным, а какое растворителем, то обычно считают растворителем то вещество, которое присутствует в большем количестве. Поскольку вещества существуют в твердом, жидком и газообразном состояниях, возможны девять типов двухкомпонентных дисперсных систем:

<i>Типы растворов</i>	<i>Примеры</i>
Твердое вещество в жидкости	Соль в воде
Жидкость в жидкости	Бензин
Газ в жидкости	Аммиак в воде
Твердое вещество в твердом веществе	Углерод в железе (сталь)
Жидкость в твердом веществе	Ртуть в серебре (амальгама)
Газ в твердом веществе	Водород в палладии
Твердое вещество в газе	Пары йода в воздухе
Жидкость в газе	Водяной пар в воздухе
Газ в газе	Двуокись углерода в кислороде



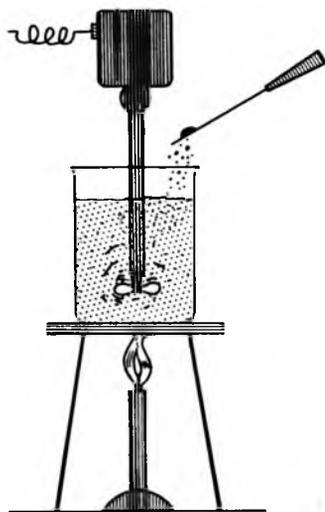
Р и с. 99. Растворение поваренной соли в воде.

Наиболее распространенным типом растворов являются такие, в которых растворителем служит жидкость. В качестве примеров чаще всего рассматриваются водные растворы. Составные части живых клеток существуют в водных растворах; питательные вещества подводятся к клеткам, а продукты жизнедеятельности отводятся от них также в виде водных растворов; после переваривания пищи она растворяется и попадает в кровь в виде раствора. Многие терапевтические вещества вводятся в организм в виде растворов для облегчения их всасывания. Рост растений зависит от циркуляции растворов, переносящих питательные вещества и продукты жизнедеятельности. Поскольку практически все химические реакции протекают в растворах, необходимо познакомиться с основными свойствами растворов.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАСТВОРИМОСТЬ

В основном интерес представляют растворы твердых веществ; поэтому здесь прежде всего рассматриваются факторы, влияющие на их растворимость.

Природа растворителя и растворенного вещества. Хорошо известно,



Р и с. 100. Оптимальные условия для приготовления водного раствора.

что при растворении твердого вещества важную роль играет растворитель. Для многих веществ, таких, как сахар или соль, вода вполне подходит в качестве растворителя, но для жиров или красок она непригодна. Иод очень мало растворим в воде, но легко растворяется в спирте. Для материалов, содержащих жиры, хорошими растворителями могут служить эфиры, четыреххлористый углерод и бензин, а для растворения красок — скипидар.

Поверхность. Тонко измельченное вещество растворяется быстрее, поскольку в данном случае растворитель соприкасается с большей поверхностью.

Перемешивание. Скорость растворения возрастает при перемешивании, так как свежие порции растворителя все время приходят в соприкосновение с растворяемым веществом.

Температура. Растворимость большинства веществ возрастает с повышением температуры.

Таблица 8

Растворимость некоторых веществ при различных температурах

Вещество	Растворимость в граммах на 100 см ³ воды		
	0°	20°	100°
Нитрат калия	13,3	31,6	246,0
Сульфат меди	14,3	20,7	75,4
Хлорид натрия	35,7	36,0	39,8
Гидроксид кальция	0,185	0,165	0,077

Сочетание ряда факторов — тонкого измельчения вещества, перемешивания и нагревания — создает оптимальные условия для получения водного раствора (рис. 100). Имеются, однако, исключения из этого общего правила. В табл. 8 приведены значения растворимости некоторых веществ при различных температурах.

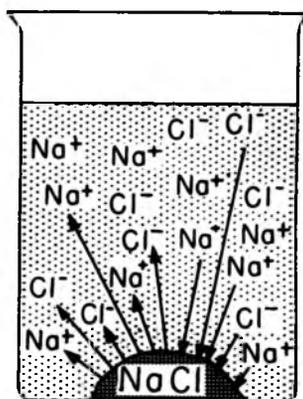
Из приведенных в таблице данных видно, что растворимость первых двух веществ резко возрастает с повышением температуры, тогда как на растворимость хлорида натрия температура влияет очень мало, а растворимость гидроокиси кальция с повышением температуры уменьшается.

Растворимость газов уменьшается с повышением температуры и увеличивается с возрастанием давления. Поэтому при приготовлении газированных вод большие количества углекислого газа вводят в раствор под давлением при низкой температуре. При откупоривании холодной бутылки с содовой водой давление понижается, и газ выделяется медленно с образованием пузырьков. Если же бутылку нагреть, то газ выделяется быстро, образуя при этом пену.

ТИПЫ РАСТВОРОВ

Разбавленные и концентрированные растворы. Поскольку растворы представляют собой смеси, их концентрация целиком зависит от количества вещества, растворенного в определенном количестве растворителя. Если в растворе содержится мало растворенного вещества, то такой раствор называется разбавленным, если много — концентрированным.

Насыщенные растворы. Если раствор готовят путем перемешивания избытка растворяемого вещества пока не прекращается растворение, то получают насыщенный раствор. При каждой данной температуре насыщенный раствор содержит определенное количество растворенного вещества в данном объеме растворителя. Например, при добавлении 40 г хлорида натрия к 100 г воды при 20° получается раствор, содержащий 36 г растворенного хлорида натрия и 4 г нерастворившихся кристаллов. При этом между растворенным и нерастворенным веществом существует состояние равновесия. Частицы нерастворенного кристаллического вещества не-



Р и с. 101. Состояние равновесия, существующее в насыщенном растворе хлорида натрия.

прерывно переходят в раствор в количестве, точно равном количеству растворенного вещества, кристаллизующемуся из раствора (рис. 101). Насыщенный раствор можно поэтому определить как раствор, в котором растворенное вещество находится в равновесии с нерастворившимся веществом.

Пересыщенные растворы. Если насыщенный раствор приготовить при повышенной температуре и охладить при перемешивании, то избыток растворившегося вещества обычно выпадает из раствора в осадок. Но если горячий раствор охлаждать медленно, совершенно не взбалтывая, то содержащийся в растворе избыток твердого вещества может не выпасть в осадок. В этом случае раствор будет содержать больше растворенного вещества, чем обычно растворяется при комнатной температуре, т. е. будет пересыщенным. При внесении в такой раствор кристаллика растворяемого вещества состояние пересыщения исчезнет, и избыток твердого вещества выпадет в осадок.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Выражение концентрации в процентах. Часто бывает необходимо выразить концентрацию раствора

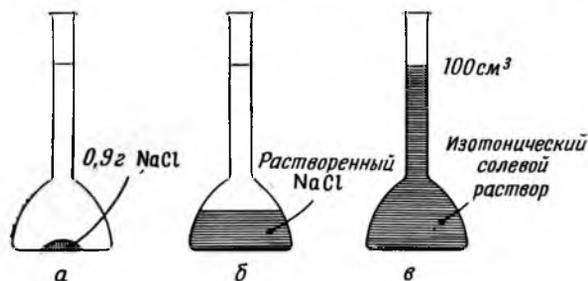


Рис. 102. Приготовление 0,9%-ного раствора хлорида натрия.

а — мерная колба емкостью 100 см³, содержащая 0,9 г хлорида натрия; б — раствор NaCl в воде; в — раствор, разбавленный до объема 100 см³.

более точно, чем просто определив его как «разбавленный», «концентрированный», «насыщенный», «пересыщенный». Обычный метод обозначения концентрации водного раствора заключается в выражении ее в процентах. К сожалению, однако, существует так много способов выражения процентного состава раствора, что полная ясность при этом отсутствует. Отметим три наиболее распространенных способа: а) в граммах растворенного вещества на 100 см³ растворителя, б) в граммах растворенного вещества на 100 г раствора и в) в кубических сантиметрах растворенного вещества на 100 см³ раствора. Единицы, определяющие отношение «веса к объему» (а), чаще применяют в лабораторной и промышленной практике, так как в этих случаях важно количество растворенного вещества, а растворитель играет только роль среды для него. В аналитических процедурах точное измерение объема раствора определяет и вес растворенного вещества, которое вступает в химическую реакцию. Физико-химики предпочитают измерять концентрацию в единицах отношения «веса к весу» (б), что дает возможность отвешивать порции растворов для проведения реакций, поскольку в данном случае концентрация не изменяется при изменении температуры. Приготовление таких растворов и работа с ними требуют большей затраты времени, но зато они удовлетворяют тем требованиям точности, которые нужны физико-химикам. Единицы измерения концентрации в отношении «объема к объему» (в) наименее точны и часто

применяются в тех случаях, когда растворенное вещество является жидкостью. Например, 5%-ный раствор спирта готовят разбавлением 5 см³ спирта водой до объема 100 см³. Этот тип растворов часто выражают в объемных процентах, чтобы отличить их от процентов, определяемых в пунктах (а) и (б).

Поскольку единицы «вес к объему» применяются очень широко, растворы такого типа рассматриваются здесь несколько подробнее. Например, 10%-ный раствор хлорида натрия содержит 10 г хлорида натрия, растворенных в воде и разбавленных водой до объема 100 см³. Изотонический солевой раствор (о котором говорится в конце этой главы) представляет собой 0,9%-ный раствор хлорида натрия; он содержит 0,9 г хлорида натрия в 100 см³ раствора (рис. 102).

Чтобы определить количество какого-либо вещества, необходимое для приготовления определенного объема раствора данного процентного состава, следует исходить из числа граммов в 100 см³. Например, чтобы найти количество глюкозы, необходимое для приготовления 300 см³ 5%-ного раствора, нужно проделать следующие вычисления:

1. 5%-ный раствор содержит 5г в 100 см³.
2. Поскольку требуется 300 см³, то $\frac{300}{100} = 3$
 $3 \times 5 = 15$ г.
3. Следовательно, для приготовления 300 см³ 5%-ного раствора требуется 15 г глюкозы.

Молярные растворы. Химики широко используют так называемые

молярные растворы. Этот способ выражения концентрации удобен тем, что дает определенное отношение между молекулярным весом растворенного вещества и концентрацией. Грамм-молекулярный вес вещества, как известно, называется молем этого вещества. Раствор, содержащий 1 моль растворенного вещества в 1 л, называется одномолярным раствором. Для того чтобы вычислить количество соединения, необходимое для приготовления данного объема раствора определенной молярности, можно применить следующую схему:

1. Вычисляют молекулярный вес соединения и выражают его в граммах.

Пример: H_2SO_4 ;

$$1 + 1 + 32 + 16 + 16 + 16 + 16 = 98;$$

грамм-молекулярный вес H_2SO_4 составляет 98 г.

2. Одномолярный (1 M) раствор содержит 1 грамм-молекулярный вес (в граммах) в 1 л;

следовательно, 1 M H_2SO_4 содержит 98 г H_2SO_4 в 1000 см³.

3. Чтобы определить количество соединения в разных объемах растворов различной молярности, нужно следовать методике, приведенной в рассматриваемых ниже примерах:

Пример: 1000 см³ 0,5 M H_2SO_4 ;

0,5 M / 1,0 M = 0,5, т. е. половина количества, содержащегося в 1000 см³ 1 M раствора;

следовательно, 1000 см³ 0,5 M H_2SO_4 содержат 49 г H_2SO_4 .

Пример: 500 см³ 3 M H_2SO_4 ;

3 M / 1 M = 3, т. е. в три раза больше количества, содержащегося в 1000 см³ 1 M раствора;

$3 \times 98 = 294$ г H_2SO_4 в 1000 см³ 3 M H_2SO_4 ;

500 см³ содержит $500/1000 = 0,5$, т. е. половину того количества, которое содержится в 1000 см³ 3 M H_2SO_4 ;

$0,5 \times 294 = 147$ г H_2SO_4 ;

следовательно, в 500 см³ 3 M H_2SO_4 содержится 147 г H_2SO_4 . При работе с молярными растворами можно получить любую долю моля

вещества простым отмериванием определенного объема раствора.

Моляльные растворы. Как уже отмечалось, физико-химики часто применяют единицы «вес к весу» для выражения концентрации раствора. Например, одномоляльный раствор (1 м) содержит 1 моль растворенного вещества в 1000 г растворителя. При сравнении моляльного и молярного растворов выявляются два существенных различия. Объем моляльного раствора составляет 1000 мл, тогда как моляльный раствор имеет объем, превышающий 1000 мл, так как растворенное вещество прибавляется к 1000 г растворителя. Изменения температуры влияют на объем раствора и поэтому несколько изменяют концентрацию молярного раствора, но не сказываются на концентрации моляльного раствора.

Нормальные растворы. Химики-аналитики и работники заводских аналитических лабораторий часто пользуются нормальными растворами. Нормальный раствор содержит один грамм-эквивалентный вес растворенного вещества в 1 л раствора. Грамм-эквивалентный вес — это количество вещества, которое может вытеснить 1,008 г водорода или соединиться с этим количеством водорода. Из одного грамм-эквивалентного веса какой-либо кислоты можно вытеснить 1,008 г водорода. Например, HCl содержит 1 г вытесняемого водорода на моль, H_2SO_4 — 2 г на моль, H_3PO_4 — 3 г на моль. Один литр 1 M HCl эквивалентен 1 л однонормальной (1 н.) HCl, 1 л 1 M H_2SO_4 эквивалентен 1 л 2 н. H_2SO_4 , 1 л 1 M H_3PO_4 эквивалентен 1 л 3 н. H_3PO_4 .

Эквивалентный вес какого-либо основания — это вес, который соединяется с 1 г вытесняемого водорода. Так как ион OH^- основания соединяется с ионом H^+ кислоты, образуя молекулу воды, то грамм-эквивалентный вес основания всегда эквивалентен 17 (точнее 17,008) г OH^- . Гидроксид натрия содержит 17 г OH^- на моль, $Ca(OH)_2$ содержит

34 г OH^- на моль, $\text{Al}(\text{OH})_3$ содержит 51 г OH^- на моль. Один литр 1 M раствора этих оснований эквивалентен 1 л 1 н. NaOH , 2 н. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и 3 н. $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Грамм-эквивалентные веса солей можно найти по их отношению к эквивалентным весам кислот или оснований; вычислив их, можно приготовить нормальные растворы таких солей. Чтобы рассчитать количество соединения, необходимое для приготовления определенного объема раствора заданной нормальности, нужно воспользоваться методикой, приводимой в двух ниже-следующих примерах.

Пример 1. Требуется рассчитать вес NaOH , необходимый для приготовления 1000 см^3 2 н. NaOH .

1 грамм-эквивалентный вес NaOH , который эквивалентен 17 г OH^- , составляет 40,0 г; следовательно, 1000 см^3 1 н. NaOH должен содержать 40,0 г, а в 1000 см^3 2 н. NaOH должно содержаться $2 \times 40 = 80,0$ г NaOH .

Пример 2. Какое количество HCl необходимо для приготовления 500 см^3 0,5 н. HCl ?

36,5 г HCl равны 1 грамм-эквивалентному весу, который содержит 1 г вытесняемого водорода; следовательно, 1000 г см^3 1 н. HCl должны содержать 36,5 г HCl ; в 1000 см^3 0,5 н. HCl будет $36,5 : 2 = 18,25$ г HCl , а в 500 см^3 — $0,5 \times 18,25 = 9,125$ г HCl . Итак, 500 см^3 0,5 н. HCl должны содержать 9,125 г HCl .

Применение нормальностей для выражения концентрации растворов имеет одно существенное преимущество перед другими рассмотренными способами выражения концентрации. Поскольку при этом способе в основу кладется эквивалентный вес, то равные объемы 1 н. кислоты, оснований или соли химически эквивалентны. Так, например, 1 л 1 н. раствора HCl химически эквивалентен 1 л 1 н. раствора NaOH . Следовательно, если известна нормальность одного раствора, то путем измерения объемов двух растворов можно найти нор-

мальность другого раствора. Это можно выразить простым уравнением:

$$\begin{aligned} \text{Число см}^3 \text{ A} \times \text{нормальность A} = \\ = \text{числу см}^3 \text{ B} \times \text{нормальность B.} \end{aligned}$$

Задачу, иллюстрирующую это положение, можно сформулировать следующим образом:

Для достижения точки эквивалентности на 20 см^3 0,1 н. HCl требуется 10,0 см^3 раствора гидроокиси натрия. (Процесс определения точки эквивалентности называется титрованием и состоит в прибавлении раствора оснований к раствору кислоты в присутствии соответствующего индикатора до тех пор, пока изменение окраски индикатора не укажет на достижение точки эквивалентности.) Какова нормальность раствора NaOH ?

Подставив в уравнение соответствующие значения, получаем: Число см^3 $\text{HCl} \times$ нормальность $\text{HCl} =$ числу см^3 $\text{NaOH} \times$ нормальность NaOH , т. е.

$$\begin{aligned} 20 \times 0,1 &= 10 \times x, \\ x &= 20 \times 0,1 / 10 = 0,2; \end{aligned}$$

Следовательно, нормальность раствора NaOH составляет 0,2 н.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Диффузия. Если в сосуд с водой бросить кристаллик окрашенного вещества, например перманганата калия (KMnO_4), то вода вокруг кристаллика вскоре окрасится в пурпурный цвет. Через несколько часов окраска распространится по всему объему сосуда; это показывает, что молекулы растворенного вещества почти свободно диффундируют в растворе.

Поверхностное натяжение. Молекулы в растворе притягиваются одна к другой; следовательно, молекула в середине раствора окружена со всех сторон другими молекулами и испытывает одинаковое притяжение во все стороны. Но молекула, находящаяся на поверхности раствора, притягивается книзу более сильно,

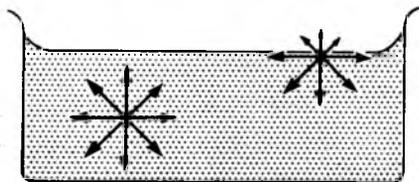


Рис. 103. Силы, действующие на молекулы воды внутри сосуда.

так как под ней в растворе содержится гораздо большее количество молекул, чем в воздухе над поверхностью раствора (рис. 103). Эта сила, стремящаяся оттянуть вниз молекулы, расположенные на поверхности, заставляет их плотнее упаковываться и образовывать поверхностную пленку. Сила натяжения, возникающая вследствие стремления молекул поверхности плотнее упаковываться, называется поверхностным натяжением. Поверхностное натяжение воды больше, чем у многих других жидкостей; известный фокус с плаванием стальной иглы на поверхности воды основан на большом поверхностном натяжении воды.

Давление пара раствора. В главе 10 рассматривалось влияние давления водяного пара, смешивающегося с газом при собирании последнего над поверхностью воды. Давление пара воды возникает вследствие отрыва отдельных молекул воды от поверхности воды и перехода их в окружающий воздух. Большинство молекул, однако, не обладает достаточной для этого энергией. Прибавление молекул растворенного вещества уменьшает вероятность вырывания молекул воды из раствора и тем самым понижает давление пара. Было отмечено, что нелетучие и неионизирующиеся растворенные вещества оказывают определенное, поддающееся учету влияние на давление пара, температуру замерзания, температуру кипения и осмотическое давление растворов. Эти свойства называются коллигативными и изменяются пропорционально моляльности раствора. Закон Рауля, например, устанавливает, что понижение

давления пара растворителя пропорционально моляльности раствора:

$$D_{v.p.} = K \times m,$$

где $D_{v.p.}$ — понижение давления пара, K — постоянная, зависящая от природы растворителя, а m — моляльность раствора.

Температуры замерзания и кипения раствора. Нетрудно показать, что растворы нелетучих веществ замерзают при более низких и кипят при более высоких температурах, чем чистый растворитель. Температура замерзания — это температура, при которой давления пара твердого вещества и жидкости одинаковы, а температура кипения — это такая температура, при которой давление пара жидкости становится равным атмосферному давлению. Соотношение между давлением пара и температурами замерзания и кипения чистого растворителя воды и 1 м раствора показано на рис. 104. Для разбавленных растворов нелетучих соединений понижение температуры замерзания пропорционально моляльности:

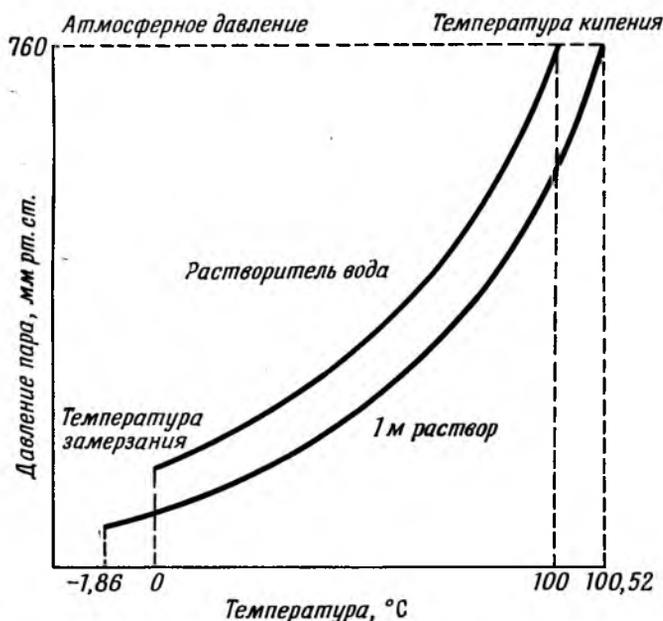
$$D_{f.p.} = F \times m,$$

где $D_{f.p.}$ — понижение температуры замерзания, F — постоянная, зависящая от природы растворителя, а m — моляльность раствора. Аналогичное уравнение выражает пропорциональность между величиной повышения температуры кипения раствора и его моляльностью:

$$I_{b.p.} = B \times m,$$

где $I_{b.p.}$ — повышение температуры кипения, а B и m имеют то же значение, что и в предыдущем уравнении. Как видно из рис. 104, для 1 м водного раствора $F = 1,86^\circ$, а $B = 0,52^\circ$. Например, если моль глюкозы растворить в 1000 г воды, то температура замерзания такого раствора понизится до $-1,86^\circ$, а температура кипения повысится до $100,52^\circ$.

Свойство растворов замерзать при более низких температурах исполь-



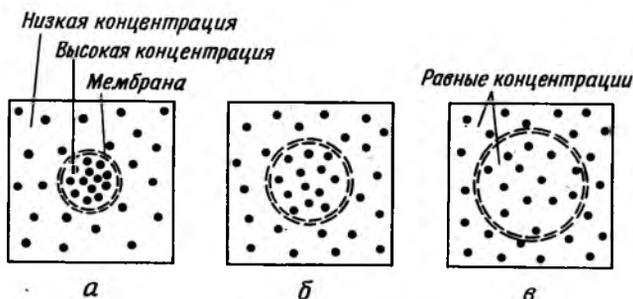
Р и с. 104. Соотношение между давлением пара, температурами замерзания и кипения воды и 1 м-раствора.

зается в практических целях. Такие вещества, как метиловый спирт, глицерин и гликоли, применяются при изготовлении специальных растворов (антифризов) для автомобилей, так как понижают температуру замерзания воды, охлаждающей мотор, и, следовательно, предотвращают ее замерзание в зимних условиях. Лед часто посыпают солью с целью получения раствора, замёрзающего при температуре более низкой, чем температура таяния льда.

Одномолярные растворы кислот, оснований и солей понижают точку

замерзания более чем на $1,86^\circ$ и повышают точку кипения больше чем на $0,52^\circ$. Это объясняется ионизацией этих соединений, а в разбавленном растворе каждый ион ведет себя почти как отдельная молекула.

Осмотическое давление. Многие мембраны растительного и животного происхождения полупроницаемы, т. е. способны пропускать один из компонентов раствора и задерживать другой. Корни растений покрыты полупроницаемыми мембранами, пропускающими воду внутрь



Р и с. 105. Осмос.

а — концентрация раствора внутри мембраны выше, чем вне мембраны; б — в процессе осмоса вода проникает в раствор с более высокой концентрацией; в — концентрации уравнились.

растения, но препятствующими прониканию веществ из растения в почву. Если концентрации растворов по обе стороны полупроницаемой мембраны неодинаковы, то возникает процесс выравнивания концентраций. При этом более диффузионноспособный компонент, обычно вода, стремится перейти из более разбавленного в более концентрированный раствор. Такой переход более диффузионноспособного компонента через мембрану называется осмосом; давление, развиваемое при движении компонента, носит назва-

ние осмотического давления. Осмотическое давление разбавленного раствора пропорционально моляльности раствора и возрастает с температурой. Например, при 0° моляльное осмотическое давление воды составляет примерно 22,4 атм, а при 25° оно равно 24,4 атм. Когда растворы по обе стороны полупроницаемой мембраны достигают равновесия и содержат равные концентрации компонентов, их называют изотоническими. Осмотические процессы схематически изображены на рис. 105.

В предыдущих главах рассматривались растворы различных веществ в тех или иных растворителях. Наибольшее внимание было уделено водным растворам, в которых молекулы или ионы растворенных веществ образуют гомогенные смеси с молекулами растворителя. Такие растворы, частицы которых имеют молекулярные или ионные размеры и не оседают со временем, называются истинными растворами. Если тонко измельченную глину встряхнуть с водой и затем на некоторое время оставить, то частицы глины медленно оседут на дно сосуда. Час-

ства, частицы которых по величине промежуточны между частицами раствора и частицами суспензии, называются коллоидами. Термин «коллоид» впервые ввел в 1861 году шотландский химик Томас Грэм. Он классифицировал некоторые вещества и разбил их на две категории в зависимости от способности проникать через поры мембран животного и растительного происхождения. Вещества, легко диффундирующие через мембраны и быстро кристаллизующиеся из раствора, Грэм назвал кристаллоидами. Примерами таких веществ могут служить хлорид натрия и сульфат меди. Такие же вещества, которые не проникают через мембраны и не легко кристаллизуются, получили название коллоидов (от греческого слова, означающего «клееподобные»). В качестве примеров коллоидов можно привести желатину и клей.

Частицы упомянутых трех типов растворов изменяются от атомных или молекулярных размеров в истинных растворах до больших, видимых невооруженным глазом, в суспензиях. Размеры частиц в коллоидных растворах обычно лежат в пределах от 1 до 100 миллимикрон (*м.мк*) в диаметре. Некоторые свойства растворов трех типов приведены ниже.

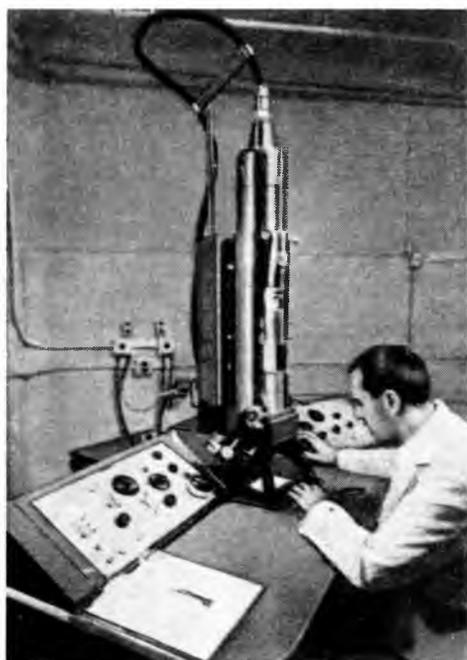
<i>Истинные растворы</i>	<i>Коллоидные растворы</i>	<i>Суспензии</i>
1. Размер частиц меньше 1 <i>м.мк</i>	Размер частиц от 1 до 100 <i>м.мк</i>	Размер частиц 100 <i>м.мк</i> и больше
2. Невидимые	Видимы только в ультра- и электронном микроскопе	Видимы невооруженным глазом
3. Проникают через фильтры и мембраны	Проникают через фильтры, но не через мембраны	Не проникают через фильтры
4. Обладают молекулярным движением	Претерпевают броуновское движение	Двигаются только под действием силы тяжести

тицы глины нерастворимы, и их можно видеть невооруженным глазом. Такие смеси называются суспензиями.

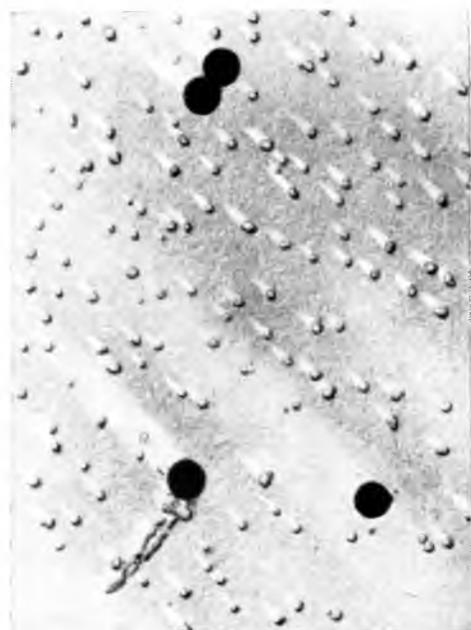
Некоторые смеси нерастворимых веществ имеют частицы со столь малыми размерами, что они не оседают при стоянии и не видны невооруженным глазом. Такие веще-

Электронный микроскоп, при помощи которого можно увидеть коллоидные частицы, показан на рис. 106, а соответствующий снимок — на рис. 107.

В коллоидной химии частицы называют дисперсной фазой, а жидкость, в которой они диспергированы, — дисперсионной средой. Бо-



Р и с. 106. Электронный микроскоп, позволяющий изучать коллоиды и вирусы.



Р и с. 107. Электронная микрофотография вируса гриппа, оттененная хромом (увеличено в 46 000 раз). Черные кружки — частицы полистиролового латекса диаметром 0,25 мк.

более точно поэтому называть коллоидные растворы дисперсными системами, но обычно все же применяют термин «коллоидный раствор».

ТИПЫ КОЛЛОИДОВ

Коллоидные растворы можно классифицировать по той же системе, которая применялась для истинных растворов, только в данном случае частицы называют дисперсной, или прерывной, фазой, а растворитель, в котором они диспергированы, — дисперсионной средой, или непрерывной фазой. Теоретически возможны девять типов коллоидных растворов, но так как в системе «газ в газе» коллоиды не образуются, то ниже будут рассмотрены всего лишь восемь типов. Если дисперсная фаза твердая, коллоидный раствор называется суспензионным, а если она жидкая — эмульсионным.

Общая классификация коллоидных систем определяется физическим состоянием дисперсной фазы по отношению к дисперсионной среде. Наи-

более распространенные системы — это золи, гели, аэрозоли и эмульсии. Как золи, так и гели образуются в результате диспергирования твердых веществ, например белков, крахмала и мыла, в водной среде. Золь представляет собой коллоидный раствор, жидкий при комнатной температуре и содержащий воду в качестве дисперсионной среды, а твердое вещество — дисперсной фазы. Гель — также коллоидная система, но твердая при обычных температурах. Как в жидкой, так и в твердой дисперсных фазах диспергированное твердое вещество образует как бы сетчатую структуру. Аэрозоль — это коллоидная система, образованная в результате диспергирования в газе твердого вещества или жидкости. Примером аэрозоля может служить дым, представляющий собой коллоидную дисперсию твердых частиц в воздухе. Эмульсия состоит из жидкости, диспергированной в жидкости; эмульсией, например, является

<i>Дисперсная фаза</i>	<i>Дисперсионная среда</i>	<i>Примеры</i>
Твердая	Твердая	Драгоценные камни, рубин, стекло, сплавы
Твердая	Жидкая	Плазма, чернила, золи золота
Твердая	Газообразная	Дым, облака пыли
Жидкая	Твердая	Жемчуга, опалы
Жидкая	Жидкая	Молоко, майонез
Жидкая	Газообразная	Туман, водяная пыль, мгла
Газ	Твердая	Пемза
Газ	Жидкая	Пены, меренги, сбитые сливки

молоко, представляющее собой водную дисперсию жиров и белков.

Другой метод классификации коллоидных систем основан на учете сил взаимного притяжения между диспергированными частицами. Если это притяжение велико, система называется лиофильной, если мало — лиофобной. В обычных коллоидных системах с водой в качестве дисперсионной среды применяются имеющие то же значение термины «гидрофильный» и «гидрофобный», что в переводе означает «любящий воду» и «ненавидящий воду».

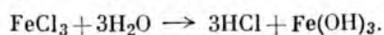
ОБРАЗОВАНИЕ КОЛЛОИДОВ

Для получения веществ в коллоидном состоянии можно следовать двумя путями: либо путем образования агрегатов из частиц атомных или молекулярных размеров, либо посредством дробления более крупных частиц. Первый процесс носит название конденсации или осаждения, а второй — диспергирования или пептизации.

Конденсационные методы. Для агрегирования малых частиц можно применить несколько различных методов. Золи золота, например, получают восстановлением водных растворов солей золота до металла. Золи сульфида мышьяка готовят осаждением мышьяковистого ангидрида сероводородом:



Некоторые соли, например хлорид трехвалентного железа, образуют золи при гидролизе в кипящей воде:



Дисперсионные методы. Наиболее естественный дисперсионный метод должен заключаться в механическом измельчении, например тонком дроблении. Существует множество конструкций так называемых коллоидных мельниц, предназначенных для дробления частиц до мельчайших размеров. Однако с помощью этих мельниц вряд ли можно получить однородные частицы коллоидных размеров. В одном из типов таких коллоидных мельниц измельчаемый материал в виде влажной массы поступает в узкий промежуток между двумя металлическими дисками, вращающимися с большой скоростью в противоположных направлениях. В другом типе применяется вращающийся цилиндр в имеющем слегка клиновидную форму статоре. Несколько видоизмененная коллоидная мельница называется гомогенизатором и применяется для гомогенизации молока и приготовления гомогенизаторов тканей для биологических исследований. Хотя все эти мельницы редко дают частицы коллоидных размеров, они пригодны для тонкого измельчения самых различных материалов и поэтому находят широкое применение в промышленности.

Совершенно отличный метод приготовления коллоидных дисперсий металлов основан на применении так называемой дуги Бредига. В этом случае две металлические проволоочки погружают в воду и пропускают через них сильный электрический ток. Между проволочками образуется электрическая дуга и при высокой температуре металл испаряется, а затем в холодной воде молекулы конденсируются с образованием кол-

лоидных частиц. Этот метод дает хорошие результаты, например, при получении золей золота, но в больших масштабах он непрактичен.

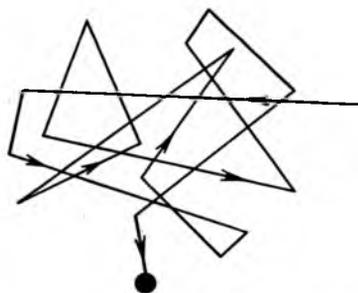
В процессе пептизации частицы коллоидных размеров отщепляются от поверхности вещества или образуются при измельчении вещества, а затем диспергируются в окружающей среде. Этот процесс может быть результатом действия на вещество воды, других растворителей или ионов. Агар и желатина, например, легко пептизируются водой с образованием коллоидных дисперсий. Присутствие пептизирующих агентов в желудочно-кишечном тракте способствует перевариванию пищи.

Коллоидные частицы обладают способностью адсорбировать ионы, т. е. удерживать их на своей поверхности. В процессе получения некоторых коллоидов действием ионов последние адсорбируются на их поверхности и играют роль стабилизирующих агентов, удерживающих частицы в коллоидном состоянии.

СВОЙСТВА КОЛЛОИДОВ

Размеры. Как было отмечено выше, всякое диспергированное вещество, размеры частиц которого лежат в пределах от 1 до 100 мкм, является коллоидом. Частицы такой величины имеют сильно развитую поверхность по отношению к их малому весу. Например, если теннисный мяч разделить на кусочки коллоидного размера и рассыпать их, они покроют поверхность, равную 20 теннисным кортам. В качестве примера коллоида, частицы которого имеют исключительно большую поверхность по сравнению с собственным весом, можно привести порошкообразный древесный уголь.

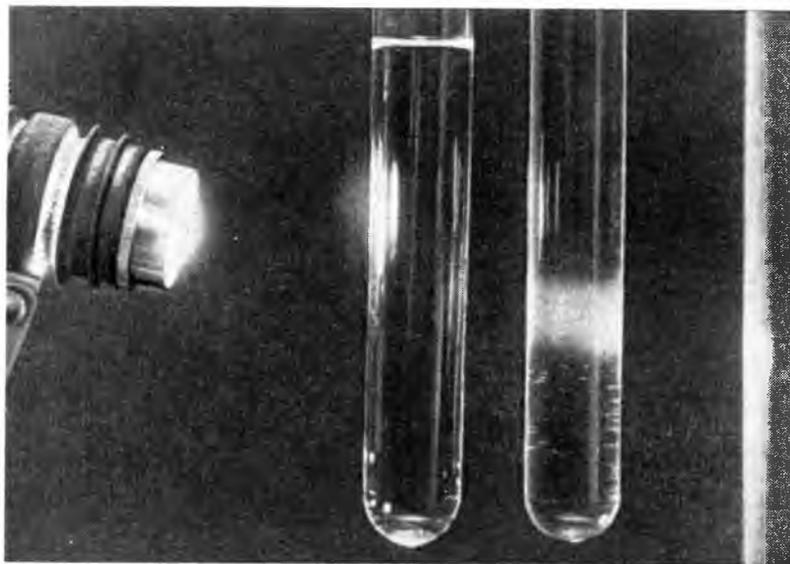
Движение. Молекулы истинного раствора находятся в состоянии непрерывного быстрого движения. Это молекулярное движение характерно для частиц как растворенного вещества, так и растворителя. Коллоидные частицы представляют собой агрегаты из большого числа молекул;



Р и с. 108. Беспорядочное движение коллоидных частиц, известное под названием броуновского движения.

поэтому их движение очень медленно по сравнению с движением отдельных молекул. Основное движение в коллоидных дисперсиях вызывается соударениями диспергированных частиц с молекулами дисперсионной среды. Это беспорядочное движение коллоидных частиц впервые обнаружил при помощи ультрамикроскопа Роберт Броун, и оно получило название броуновского движения (рис. 108).

Если через коллоидный раствор пропустить сильный пучок световых лучей, то в результате рассеяния света поверхностью движущихся коллоидных частиц в растворе образуется светлый конус, хорошо видный в темном помещении (рис. 109). Это явление, называемое эффектом Тиндала, можно использовать, чтобы отличить коллоидные растворы от истинных. Подобное явление наблюдается при проникновении яркого солнечного луча в темную запыленную комнату; при этом путь луча отчетливо виден в результате отражения света от поверхности частиц пыли. Такое рассеяние света пылью и мельчайшими частицами воды в земной атмосфере объясняет красный цвет солнца и неба при восходе и закате солнца. Если сосуд с коллоидным раствором установить на предметном столике микроскопа и пропустить через него сильный пучок света перпендикулярно оптическому пути, то через окуляр микроскопа можно наблюдать отражение света от движущихся коллоидных частиц.



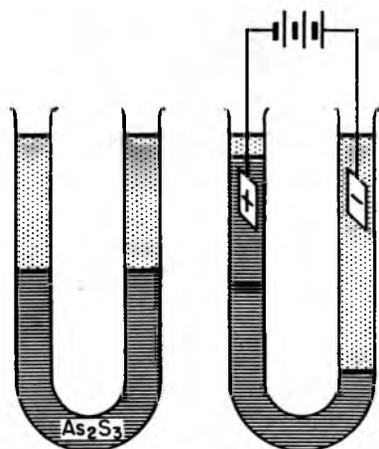
Р и с. 109. Демонстрация эффекта Тиндалля. Коллоидные частицы в пробирке справа рассеивают пучок световых лучей. Пробирка слева содержит истинный раствор.

Если же для этой цели использовать ультрамикроскоп, то отражение можно увидеть даже тогда, когда сами частицы различить невозможно.

Электрический заряд. Коллоидные частицы, диспергированные в воде, несут на своей поверхности характерные для каждого из них электрические заряды. Золь гидроокиси трехвалентного железа, например, несет положительный заряд, тогда как золи сульфида мышьяка и золота имеют отрицательный заряд. Все коллоидные частицы в золе несут одноименные заряды и поэтому отталкиваются одна от другой, увеличивая тем самым устойчивость коллоидной дисперсии. В процессе образования коллоидной системы частицы приобретают электрический заряд в результате адсорбции ими ионов под действием статического электричества или путем ионизации самих коллоидных частиц. В зависимости от заряда иона, адсорбирующегося на поверхности коллоидной частицы, эта частица приобретает тот или иной заряд. Адсорбция ионов на поверхности частицы может ослабляться или усиливаться под действием статического электричества, в резуль-

тате чего заряд может даже изменить свой знак. Большие коллоидные частицы, такие, как молекулы белков, способны ионизироваться; в этом случае заряд частиц, как будет показано ниже, зависит от природы дисперсионной среды. Знак заряда коллоидных частиц можно определить экспериментально, поместив коллоидный раствор в U-образную трубку с двумя электродами. При пропускании электрического тока отрицательно заряженные частицы мигрируют к аноду, а положительно заряженные — к катоду, как это видно из рис. 110. Этот процесс носит название электрофореза. При помощи электрофореза можно разделять смеси коллоидов, частицы которых несут различные заряды. Таким образом можно разделять и изучать белки в плазме крови.

Адсорбция. Выше была рассмотрена способность коллоидов адсорбировать ионы на своей поверхности и влияние электрического заряда этих ионов на коллоидные частицы. Адсорбция является специфическим свойством коллоидных систем; этот



Р и с. 110. Схема опыта по электрофорезу, показывающего перемещение коллоидных частиц под действием электрического тока.

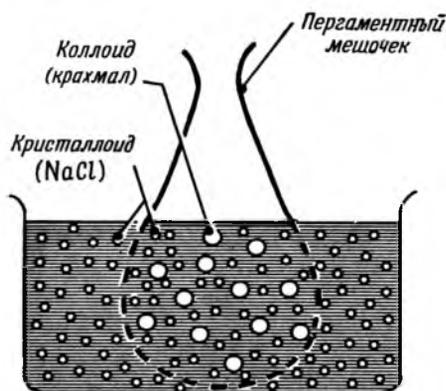
процесс имеет множество практических применений.

Силикагель служит прекрасным адсорбентом для различных веществ, особенно для водяного пара. Силикагель получают обезвоживанием желеобразной кремниевой кислоты. Пористый сухой гель напоминает медовые соты с множеством тонких отверстий. В лабораторной и промышленной практике силикагель находит широкое применение в качестве осушающего агента. После использования его можно снова активировать нагреванием в печи для удаления адсорбированного водяного пара. Древесный уголь применяют в противогасах для удержания отравляющих газов, а также в виде таблеток при лечении несварения желудка и в качестве противоядия для оказания первой помощи при отравлениях. В некоторых городах древесный уголь используют для удаления газов и устранения неприятных запахов при обработке питьевой воды. В химической лаборатории порошкообразный древесный уголь применяется для удаления окрашенных примесей из соединений, которые подлежат выделению и очистке. Для этой же цели химики часто применяют колонки из адсорбента, напри-

мер Al_2O_3 ; пропуская окрашенные вещества через такую колонку, добиваются разделения их, поскольку каждое из них адсорбируется в отдельном участке колонки. Этот процесс положен в основу хроматографического анализа.

Диализ. Вещества, которые растворяются с образованием истинных растворов, часто называют кристаллоидами в отличие от коллоидов. Кристаллоиды легко проходят через мембраны, задерживающие коллоидные частицы. Вообще говоря, эти мембраны можно рассматривать как сита с отверстиями определенной величины. Если вещество, диффундирующее сквозь мембрану, имеет частицы меньшего размера, чем отверстия, как это имеет место в случае кристаллоидов, оно легко проходит; но коллоидные частицы мембраной задерживаются. Если раствор, содержащий как коллоиды, так и кристаллоиды, поместить в пергаментный мешочек и подвесить последний в сосуде с дистиллированной водой, то кристаллоиды пройдут через мембрану в дистиллированную воду, а коллоиды останутся в мешочке. Такая мембрана называется диализирующей, а процесс разделения кристаллоидов и коллоидов носит название диализа. Схематическое изображение этого процесса дано на рис. 111; примером кристаллоида здесь служит хлорид натрия, а коллоида — крахмал.

Большинство мембран животного происхождения можно рассматривать как диализирующие мембраны. В человеческом теле процесс всасывания переваренной пищи осуществляется через слизистые мембраны стенок кишок. Пока пища находится в коллоидном состоянии, она не может проходить через мембрану, но при переваривании пища превращается в кристаллоиды, и тогда малые органические частицы уже могут проходить через стенки кишок в кровь. От прохождения веществ через мембраны зависит множество других процессов в животном орга-



Р и с. 111. Процесс диализа. Кристаллоидные частицы хлористого натрия легко проходят через поры мембраны, тогда как коллоидные частицы крахмала через мембрану не проникают.

ниже, как-то: дыхание, распределение питательных веществ, переносимых кровью, и выделение продуктов жизнедеятельности, образование мочи в почках, а также содержание жидкости в тканях.

Гели. Если добавить горячей воды к некоторым веществам, таким, как желатина или агар, последние легко образуют коллоидные растворы. При охлаждении происходит образование полутвердых систем, называемых гелями. В процессе образования гелей коллоидные частицы адсорбируют на своей поверхности молекулы воды и превращаются в тонкие нити, создающие сетчатую структуру. Вода при этом попадает в пустоты между нитями, в результате чего получается студнеобразная структура. Такую структуру геля легко разрушить разрезанием или сильным встряхиванием, после чего образуется сиропообразный раствор. При вытекании крови из небольшого пореза образуется кровяной сгусток, представляющий собой типичный гель. Через короткий промежуток времени из сгустка начинает выделяться желтоватая жидкость — сыворотка. Это явление называется синерезисом и применяется для отделения сыворотки от кровяных клеток при клиническом анализе крови. В каче-

стве хорошо известных примеров гелей можно привести фруктовые варенья и желе.

Аэрозоли. В последние годы значительно возросло количество препаратов, приготовленных в виде аэрозолей. Твердые вещества и жидкости диспергируют в воздухе или газе; в случае необходимости их разбрызгивают при помощи специальных распылительных устройств различных типов. Аэрозоли приобрели столь широкое применение, что буквально нет ни одной отрасли промышленности, занимающейся производством косметических препаратов, инсектицидов, красок, политур, моющих средств, смазочных масел и химикатов, которая не выпускала бы часть своей продукции в виде аэрозолей.

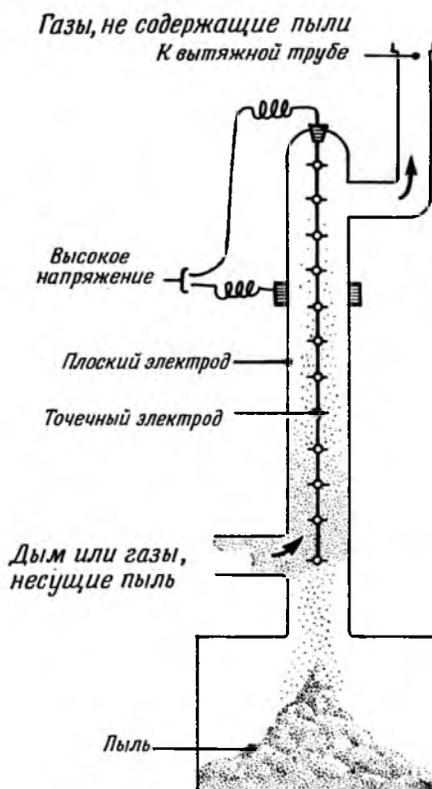
Эмульсии. Если две несмешивающиеся между собой жидкости, например масло и воду, встряхивать вместе, то они образуют напоминающий молоко раствор, называемый эмульсией. В такой эмульсии маленькие шарики масла в течение некоторого времени находятся в виде взвеси в воде, а затем жидкости снова разделяются. Такого рода смеси называются временными эмульсиями. Примерами постоянных эмульсий могут служить молоко и сливки. Если к временной эмульсии прибавить коллоид определенного типа, он создаст оболочку вокруг шариков жира или масла и предотвратит их объединение, стабилизируя тем самым эмульсию. Коллоиды, оказывающие такое действие, называются эмульгаторами. Молоко представляет собой эмульсию масла в воде с добавкой казеина в качестве эмульгатора. Майонез — это эмульсия масел и уксуса, к которой в качестве эмульгатора добавляется коллоид яичного желтка. Эмульгатор — защитный коллоид, т. е. такой коллоид, который стабилизирует другую коллоидную дисперсию. Мыло или другое моющее средство играет роль защитных коллоидов, способствующих образованию постоянной

эмульсии из масла и воды. Практическим примером действия защитного коллоида является применение мыла и моющих средств в водных растворах при очистке масляных или жирных поверхностей. Мыла и моющие средства служат связующим звеном между водой и маслом и дают воде возможность смывать масло с очищаемой поверхности.

ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЛЛОИДОВ

Знание коллоидной химии важно как для химии, так и для физиологии, поскольку дает возможность понять природу и действие таких веществ, как жиры, масла, моющие средства, крахмал, краски, лаки, резина, текстильные изделия, кожа, сливки, молоко, многие фармацевтические препараты. Процессы варки пищи, окраски тканей или очистки воды в той или иной мере основаны на законах, изучаемых коллоидной химией. В тех случаях, когда коллоиды диспергированы в воздухе в виде дыма или в загрязненных пылью газах химических производств, для их осаждения часто пользуются высоким электрическим напряжением. Этот принцип нашел практическое применение в электрофилтре Котрелля, схема которого приведена на рис. 112.

Степень влияния коллоидов на физиологические процессы трудно переоценить. Ткани тела человека представляют собой коллоиды; поэтому многие реакции в них протекают с участием процессов, описываемых коллоидной химией. Так, например, переваривание пищи вна-



Р и с. 112. Электрофилтр Котрелля, применяющийся для очистки дыма и промышленных газов от сажи и пыли.

чале представляет собой коллоидный процесс, в котором пища образует коллоидный раствор, а затем превращается в небольшие молекулы. Сжатие мышечных тканей во время движения тела связано с коллоидными явлениями. С коллоидными процессами связаны часто также такие явления, как головные боли и некоторые другие заболевания организма.

КИСЛОТЫ, ОСНОВАНИЯ И СОЛИ

Кислоты, щелочи, основания и соли известны уже много столетий. Кислый вкус разбавленных растворов кислот напоминает вкус уксуса. Основания нейтрализуют действие кислот и вообще обладают свойствами, противоположными свойствами кислот. Основания — более широкий класс соединений, чем щелочи, и последние относятся к этому классу. Еще химикам древности было известно, что соли образуются в результате взаимодействия кислот и оснований. Большинство неорганических соединений, рассматриваемых в элементарном курсе химии, можно, допуская в отдельных случаях некоторую неточность, подразделить на кислоты, основания и соли.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Изучающие химию и работающие в этой области нуждаются в точных определениях химических терминов и понятий. Однако, хотя названия «кислоты» и «основания» отнюдь не являются новыми, химикам до сих пор не удалось дать определения этих понятий, приемлемого для всех областей химии. Некоторые определения слишком узки, тогда как другие пытаются охватить все возможные случаи и поэтому теряют ясность. Пониманию этих соединений может, по-видимому, способствовать крат-

кое рассмотрение некоторых определений, которые изменялись и уточнялись в процессе развития химии.

Роберт Бойль, один из основоположников современной химии, изучал свойства кислот. Он описал кислый вкус их растворов, их способность изменять цвет красителей растительного происхождения, например превращать синий лакмус в красный; он показал что кислоты теряют свои характерные свойства при контакте с основаниями. Все это позволило Бойлю еще в XVII веке сделать вывод, что кислоты и основания противоположны друг другу и что определение понятия «кислота» зависит от определения понятия «основание». В XVIII веке Лавуазье высказал предположение, что основной составной частью всех кислот является кислород; отсюда, собственно говоря, и произошло название «кислород», т. е. элемент, рождающий кислоты.

В начале XIX века Хэмфри Дэви установил, что такие соединения, как хлористый водород, обладают в водных растворах всеми свойствами, характерными для кислот, хотя и не содержат кислорода. Это привело к заключению, что не кислород, а водород является главной составной частью кислот. Примерами общеизвестных кислот могут служить соляная, или хлористоводородная, кислота HCl , серная кислота H_2SO_4 , азотная кислота HNO_3 и фосфорная кислота H_3PO_4 . Все они содержат водород, и на этом основании можно дать простое определение кислоты как соединения водорода с другим элементом или радикалом. Это определение, однако, оказалось слишком узким и еще в XIX веке было заменено другим.

В 1887 году шведский химик Аррениус предложил теорию ионизации (эта теория рассмотрена в следующей главе), которая позволила объяснить ряд химических явлений и более точно определить понятия кислоты и основания. Кислоту стали определять как содержащее водород соединение, ионизи-

рующееся в водном растворе с образованием ионов водорода. Под основанием понимают соединение, содержащее гидроксильные ионы, которые обнаруживаются при ионизации такого соединения в водном растворе.

Это определение, данное Аррениусом, было охотно принято химиками, так как не только объясняло многие из неясных ранее аспектов кислотно-основных взаимодействий, но и расширило представления о каталитическом действии кислот, которое долгое время считалось одним из главных их свойств. Классические определения кислоты и основания и теперь широко применяются химиками, работающими с водными растворами. Основное ограничение теории заключается в том, что она непригодна для растворов в неводных растворителях, например жидком аммиаке.

Физико-химики и органики часто работают с неводными растворами и в силу этого нуждаются в таком определении кислот и оснований, которое было бы применимо как к водным, так и к неводным средам. Брэнстед в Дании и Лоури в Англии расширили классические определения и предложили называть кислотой такое вещество, молекула или ион которого могут отщеплять протон (ион водорода), а основанием — вещество, молекула или ион кото-

рого могут соединяться с протоном. Такая концепция кислоты как донора, а основания как акцептора протонов пригодна и для водных, и для неводных растворов.

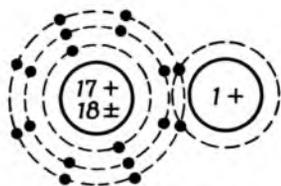
Появление новых определений кислот и оснований в дополнение к предложенным Брэнстедом и Лоури показывает, что химики все еще ищут такое определение, которое удовлетворило бы всем случаям и условиям. Одно из наиболее общих определений предложил Льюис. Согласно Льюису, основанием следует считать всякое вещество, способное отдавать электронную пару для образования ковалентной связи, а кислотой — всякое вещество, способное принимать электронную пару с образованием ковалентной связи. При последующем рассмотрении кислот и оснований мы сохраним определение Аррениуса для водных растворов, но будем использовать в некоторых случаях и определение Брэнстеда и Лоури.

КИСЛОТЫ

Кислоты чаще всего применяются в водном растворе, хотя могут существовать в виде твердых веществ, жидкостей и газов (рис. 113). Например, хлористый водород HCl (рис. 114) — газ, борная кислота H_3BO_3 — твердое вещество, а серная кислота H_2SO_4 — жидкость.



Р и с. 113. Некоторые применяющиеся в лаборатории кислоты, существующие в жидком и твердом состоянии.

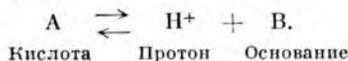


Р и с. 114. Молекула HCl , в которой атомы водорода и хлора удерживаются ковалентной связью.

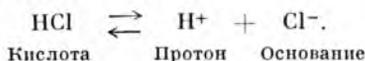
В водном растворе хлористый водород ионизируется по схеме:



Это уравнение соответствует определению кислоты как вещества, отщепляющего в водном растворе ионы водорода. Согласно Брэнстеду и Лоури, газообразный хлористый водород следует считать кислотой, так как он способен отдать протон основанию. В общем виде это определение можно выразить следующим уравнением:



Ионизация соляной кислоты выражается уравнением



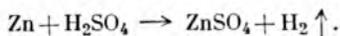
Свойства кислот. С практической точки зрения знание свойств и реакций кислот в водных растворах гораздо важнее, чем подробное обсуждение определения понятия «кислота».

1. Все кислоты в растворе имеют кислый вкус (следует соблюдать осторожность и пробовать на вкус только разбавленные растворы). Так, например, цитрусовые растения кислые вследствие содержания в них лимонной кислоты, а кислый вкус уксуса обусловлен уксусной кислотой.

2. Кислоты изменяют синий цвет лакмуса на красный. Это служит одной из наиболее простых проб на присутствие кислоты. Такие вещества, как лакмус, имеющие одну

окраску в кислом, а иную в основном растворе, называются индикаторами.

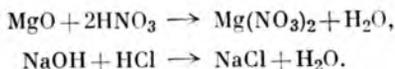
3. Кислоты реагируют с многими металлами, причем в результате реакции выделяется газообразный водород. Например, в приведенной ниже реакции цинк вытесняет водород из серной кислоты с образованием сульфата цинка и газообразного водорода:



Как уже отмечалось, не все металлы обладают достаточной химической активностью, чтобы вытеснять водород из кислот. Перечень некоторых металлов с указанием их активности приведен в главе 8. Однако, поскольку водород кислот может вытесняться большинством металлов, можно считать, что водород кислот является вытесняемым водородом. Следует напомнить, что в главе 12 этот термин уже применялся, когда речь шла о приготовлении нормальных растворов, и что в грамм-эквивалентном весе любой кислоты содержится 1 г вытесняемого водорода.

Кислоты реагируют со всеми обычными металлами, но в промышленности применяются такие сплавы, которые не подвержены действию кислот. Все проводимые в лаборатории реакции с участием кислот осуществляются в стеклянной посуде.

4. Кислоты реагируют с окислами и гидроокисями, при этом образуются вода и соответствующие соли. Соль можно рассматривать как соединение, не содержащее ни водорода кислоты, ни гидроксильной группы основания. Взаимодействие кислоты с окисью и гидроокисью металла можно выразить следующими уравнениями:

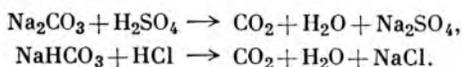


При реакции между кислотой и гидроокисью металла, т. е. основанием, как кислота, так и основание нейтрализуются. Поэтому реакцию между кислотой и основани-

ем с образованием соли и воды называют реакцией нейтрализации. Для нахождения точной концентрации кислоты в растворе пробу этого раствора титруют раствором основания с известной концентрацией, как показано на рис. 115. Для определения точки нейтрализации применяют индикатор. Раствор основания медленно приливают из бюретки к определенному количеству раствора кислоты ($V_{\text{кисл}} \text{ см}^3$) и индикатора в колбочке и продолжают эту операцию до тех пор, пока индикатор не изменит свою окраску. К моменту нейтрализации будет известен объем раствора основания ($V_{\text{осн}} \text{ см}^3$); напомним, что раствор основания имел определенную концентрацию (нормальность) $N_{\text{осн}}$. По этим данным нетрудно рассчитать нормальность кислоты ($N_{\text{кисл}}$), пользуясь следующим соотношением:

$$V_{\text{осн}} \cdot N_{\text{осн}} = V_{\text{кисл}} \cdot N_{\text{кисл}}$$

5. Кислоты реагируют с карбонатами и бикарбонатами с образованием углекислого газа. При взаимодействии с кислотами карбоната натрия Na_2CO_3 (сода) и бикарбоната натрия NaHCO_3 (питьевая сода) образуются углекислый газ, вода и соль:



Бикарбонат натрия широко применяется для нейтрализации кислот и получения углекислого газа. Множество лекарств, применяющихся при желудочных заболеваниях, содержат бикарбонаты, нейтрализующие кислоты в желудке. Однако излишне частое употребление бикарбоната натрия для нейтрализации кислоты в желудке мешает нормальному пищеварению и может нанести серьезный вред здоровью.

Пекарные порошки содержат бикарбонат и некоторые кислотообразующие вещества; при действии влаги на пекарский порошок выделяется углекислый газ, который и придает тесту необходимую пышность. Этот же эффект достигается при

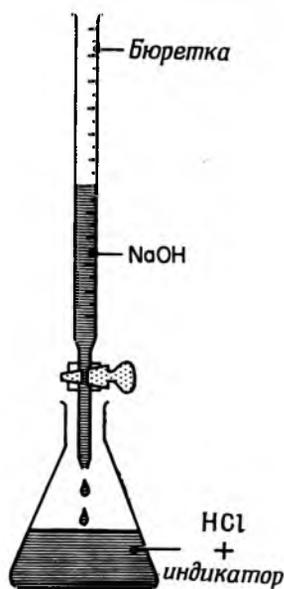


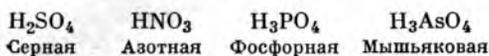
Рис. 115. Лабораторное титрование — нейтрализация соляной кислоты гидроксидом натрия.

смешивании с питьевой содой молочной кислоты, содержащейся в кислом молоке. На реакции серной кислоты с бикарбонатом натрия основано действие огнетушителей наиболее распространенного типа.

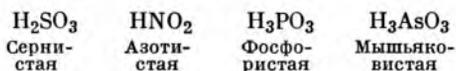
Номенклатура кислот. Кислоты обычно классифицируют по числу водородных ионов, отщепляемых молекулой кислоты, а также по числу других содержащихся в кислоте элементов. Кислоты, дающие один водородный ион на молекулу, например HCl , называются одноосновными, дающие два водородных иона, например H_2SO_4 , — двухосновными, дающие три водородных иона, например H_3PO_4 , — трехосновными. Названия кислот производят от тех элементов, которые образуют эти кислоты. Для кислот, не содержащих кислорода, приняты названия, обычно имеющие окончание «водородная», например:

HCl	HBr	HF
Хлористо-водородная	Бромисто-водородная	Фтористо-водородная

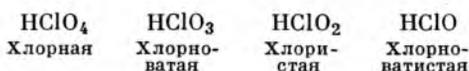
В названиях кислородсодержащих кислот фигурирует элемент, от которого данная кислота происходит, например:



Если же элемент образует две кислоты, то названия их отличаются окончаниями: в содержащей больше кислорода название оканчивается на «ная» или «овая», а в кислоте с меньшим содержанием кислорода — на «истая» или «овистая», например:



Кислоты галогенов (хлора, брома, фтора) могут содержать от четырех до одного атома кислорода, например:



ОСНОВАНИЯ

В предыдущем разделе мы определяли основания как соединения, содержащие гидроксильную группу и образующие в водном растворе ионы OH^- . При рассмотрении водных растворов это определение является наиболее подходящим. Определение же, предложенное Брэнстедом и Лоури, хотя и более сложно, но применимо как к вод-

ным, так и к неводным растворам. В соответствии с этим определением все отрицательные ионы являются в известной степени акцепторами протонов и поэтому могут рассматриваться как основания; при этом гидроксильный ион является сильнейшим из оснований, которые могут существовать в водном растворе.

При обсуждении свойств и реакций оснований в водном растворе мы ограничим понятие основания гидроокисями металлов и аммония. Примерами общеизвестных оснований могут служить гидроокись натрия $NaOH$, гидроокись калия KOH , гидроокись кальция $Ca(OH)_2$ и гидроокись аммония NH_4OH .

Все металлы перечисленных выше оснований расположены в группах I и II периодической таблицы. Гидроксильный радикал образуется из водорода и кислорода посредством ковалентной связи, тогда как металл связан с гидроксилом ионной связью (рис. 116).

Свойства оснований. 1. Раствор основания в воде на ощупь кажется скользким.

2. Растворы оснований имеют горький металлический вкус (следует соблюдать осторожность и пробовать на вкус только разбавленные растворы).

3. Основания изменяют красный цвет лакмуса на синий. Вообще основания обращают изменения окраски индикаторов, произведенные кислотами.



Рис. 116. В гидроксильном ионе связь ковалентная, а связь между ионом натрия и гидроксильным ионом — электровалентная (ионная).

4. Основания реагируют с кислотами с образованием воды и соли:



Номенклатура оснований. Поскольку основания состоят из металла, соединенного с гидроксильным радикалом, они называются гидроокисями соответствующих металлов. Так, например, NaOH — это гидроокись натрия, KOH — гидроокись калия, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроокись кальция. Основание, не содержащее металла, — гидроокись аммония — называется аналогично соединениям металлов.

ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ НА ТКАНИ

Сильные кислоты (серная, азотная и соляная) и сильные основания (гидроокиси натрия и калия) поражают ткани животных и растений, разрушают белковые вещества. Растворы оснований, кроме того, соединяются с жирами. Известным примером сильного основания может служить каустическая сода (NaOH). Это вещество очень едкое, и с ним следует обращаться осторожно, не допуская попадания его на кожу.

Сильные кислоты и основания могут вызвать серьезные ожоги кожи. Во всех случаях место ожога следует промыть водой, чтобы быстро удалить еще не прореагировавшую с кожей кислоту или основание. В случае ожога, произведенного кислотой, нужно нейтрализовать слабым щелочным раствором остатки кислоты, не смытые водой. Для этой цели пригодны разбавленные растворы аммиака, известковой воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и питьевой соды NaHCO_3 , которые можно применять без вреда для кожи. При ожогах, произведенных щелочью, избыток последней, оставшейся на коже, следует нейтрализовать разбавленной кислотой, например уксусной или борной. Можно применять и очень разбавленный раствор сильной кислоты, но при этом следует соблюдать осторожность, так как, если

раствор окажется слишком концентрированным, тканям можно нанести еще большие повреждения.

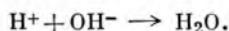
Волокна животного происхождения, такие, как шерсть или шелк, также состоят из белков и разрушаются кислотами и основаниями. Шелковые и шерстяные материалы нельзя стирать хозяйственным мылом, так как оно содержит свободное основание; в результате материя сильно садится и разрушается. Такие основные вещества, как щелок, сода и аммиачная вода, часто применяются в качестве отбеливающих средств благодаря их способности растворять белки и жиры.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ

Представление о нейтрализации кислоты основанием было впервые высказано еще в XVII веке Робертом Бойлем. Реакции нейтрализации широко используются в аналитической химии для количественных измерений. В качестве простого примера нейтрализации кислоты основанием можно привести реакцию между растворами соляной кислоты и гидроокиси натрия:

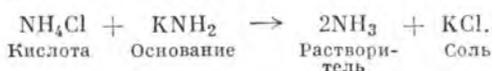


В результате нейтрализации раствор теряет кислотные или основные свойства, и при выпаривании его остаются кристаллы хлорида натрия. Поскольку из классического определения вытекает, что водородный ион является характерной составной частью кислоты, а гидроксильный ион — характерной частью основания, реакцию нейтрализации можно выразить следующим уравнением:

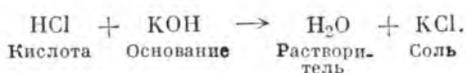


Эта реакция характеризует нейтрализацию и одновременно подчеркивает данное Брёнстедом и Лоури определение основания. Акцептор протона ион OH^- соединяется с протоном H^+ и образует воду. В соответствии с этим определением каждое соединение, могущее отдавать про-

тон, например хлористый водород или серная кислота, является кислотой, тогда как только OH^- гидроксиды металла может быть основанием. Воду можно рассматривать и как кислоту, и как основание, поскольку она может либо отдавать, либо присоединять протон. В жидком аммиаке, например жидком аммиаке, для кислоты характерен ион $\text{NH}_3 \cdot \text{H}^+$, или NH_4^+ , а для основания — ион NH_2^- . Следовательно, реакцию нейтрализации в жидком аммиаке можно выразить уравнением



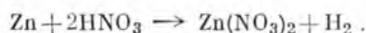
Это уравнение интересно сопоставить с аналогичной реакцией в водном растворе:



СОЛИ

Как известно, при реакции кислоты с основанием образуются вода и соль. Кроме того, соли могут образовываться при вытеснении во-

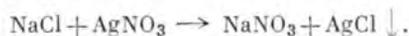
дорода из кислоты металлом



Эта реакция позволяет определить соль как соединение, образующееся в результате вытеснения водорода из кислоты металлом. Более общее определение соли можно сформулировать так: соль представляет собой соединение любого отрицательного иона, кроме гидроксильного, с любым положительным ионом, кроме иона водорода.

Неорганические соли, кислоты и основания обыкновенно состоят из ионов, связанных электростатическими силами даже в кристаллическом состоянии.

Реакции солей. 1. Соли реагируют между собой с образованием новых солей:



Эта реакция хорошо известна химикам и служит для обнаружения присутствия хлоридов (рис. 117). Если к раствору, содержащему хлорид, прилить нитрат серебра, то выпадает белый нерастворимый осадок хлорида серебра AgCl . Растворы нитрата серебра применяются в качестве бактерицидных препаратов;



Рис. 117. При приливании раствора нитрата серебра к раствору хлорида натрия выпадает белый осадок. Эта реакция используется для обнаружения хлорид-ионов.

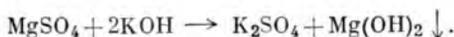
в глаза новорожденных детей впускают одну каплю 1% -ного раствора нитрата серебра для предохранения от инфекции гонорей.

2. Соли реагируют с кислотами, причем образуются новые соли и новые кислоты:



Нерастворимый сульфат бария, образующийся при этой реакции, непрозрачен для рентгеновских лучей. Если суспензию сульфата бария принять внутрь, то она покрывает тонким слоем стенки желудка и кишок, что дает возможность видеть их на рентгеновских снимках. Эти снимки помогают диагностировать язвы и раковые опухоли в желудочно-кишечном тракте (рис. 118).

3. Соли реагируют с основаниями, причем образуются новые соли и новые основания:



Гидроокись магния, образующаяся при этой реакции, очень мало растворима в воде.

Нормальные и кислые соли. Нормальной называют такую соль, при образовании которой весь водород кислоты был вытеснен металлом. Например, все соли в трех рассмотренных выше реакциях являются нормальными солями. Соли, образующиеся из кислот, содержащих больше одного вытесняемого атома водорода, могут сохранить один или более атомов водорода в своей молекуле; такие соли называются кислыми. Например, серная кислота может реагировать с гидроокисью натрия с образованием кислого сульфата, или бисульфата натрия:



Если же атомы натрия вытесняют оба атома водорода, то образуется нормальный сульфат натрия:

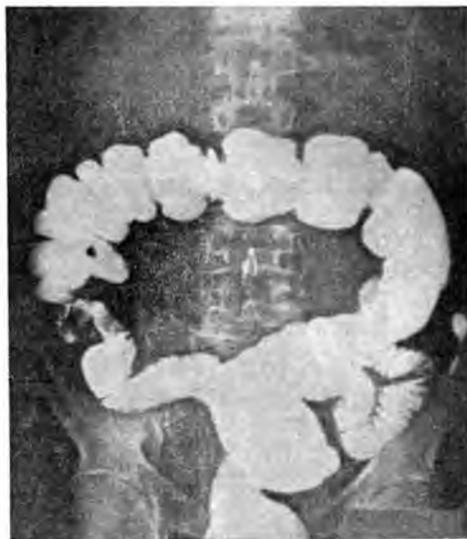


Рис. 118. Суспензия сульфата бария в толстой кишке делает ее непрозрачной для рентгеновских лучей и позволяет обнаружить раковую опухоль (в левой части фотографии).

В качестве других примеров кислых солей можно привести бикарбонат натрия NaHCO_3 , а также кислые фосфаты натрия NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 . Два последних соединения образованы из фосфорной кислоты, имеющей три вытесняемых атома водорода; поэтому в данном случае возможно образование двух кислых солей.

Номенклатура солей. Названия нормальных солей производят от названий кислот и металлов, из которых эти соли образованы. Для солей бескислородных кислот применяется окончание «ид» или «истый», например KCl — хлорид калия, или хлористый калий; NH_4Br — бромид аммония, или бромистый аммоний; Na_2S — сульфид натрия, или сернистый натрий. В тех случаях, когда металл имеет более чем одну валентность, в названии соли фигурирует валентность металла, например FeCl_2 — хлорид двухвалентного железа, или хлористое железо, FeCl_3 — хлорид трехвалентного железа, или хлорное железо.

HNO_3 , азотная кислота	NaNO_3 , нитрат натрия, азотнокислый натрий (нитрат-радикал)
HNO_2 , азотистая кислота	NaNO_2 , нитрит натрия, азотистокислый натрий (нитрит-радикал)
H_2CO_3 , угольная кислота	K_2CO_3 , карбонат калия, углекислый калий (карбонат-радикал)
H_2SO_4 , серная кислота	BaSO_4 , сульфат бария, сернокислый барий (сульфат-радикал)
H_2SO_3 , сернистая кислота	BaSO_3 , сульфит бария, сернистокислый барий (сульфит-радикал)
H_3PO_4 , фосфорная кислота	AlPO_4 , фосфат алюминия, фосфорнокислый алюминий (фосфат-радикал)
HClO , хлорноватистая кислота $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, гипохлорит кальция, хлорноватистокислый кальций (гипохлорит-радикал)	

Для солей кислородных кислот также применяется двойная номенклатура. В первом случае название соли производится от латинского названия кислотного радикала с окончанием «ат», во втором первая часть названия соли имеет окончание «кислый»; так, например, соли серной кислоты называются сульфатами или сернокислыми солями, соли азотной кислоты — нитратами или азотнокислыми солями, соли угольной кислоты — карбонатами или углекислыми солями и т. п. Для солей тех кислот, названия которых оканчиваются на «истая», применяются окончания «ит» или «истокислый». Выше приведено несколько конкретных примеров.

Если металл не одновалентный, то поступают так же, как в случае бескислородных кислот. Названия кислых солей образуют так же, как и нормальных, прибавляя только либо приставку «би», либо слово «кислый», например NaHSO_4 — бисульфат натрия или кислый сернокислый натрий; KHCO_3 — бикарбонат калия или кислый углекислый калий.

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ

В трех уравнениях, приведенных в разделе «Реакции солей», две образующиеся соли растворимы, а две нерастворимы. Ясно, что, исходя из формулы соли, невозможно определить ее растворимость. На помощь здесь приходят различные справочники и таблицы физико-химических данных, в которых можно найти

точные значения растворимости различных солей при разных температурах. Однако для приближенной оценки продуктов реакций, в особенности реакций нейтрализации, могут оказаться полезными некоторые общие правила растворимости солей:

1. Все соли натрия, калия и аммония растворимы.
2. Все хлориды, бромиды и иодиды, кроме хлоридов, бромидов и иодидов серебра и свинца, растворимы.
3. Все нитраты и ацетаты растворимы.
4. Все сульфаты, кроме сульфатов кальция, бария и свинца, растворимы.
5. Все карбонаты, фосфаты и сульфаты, кроме карбонатов, фосфатов и сульфитов натрия, калия и аммония, нерастворимы.
6. Все гидроокиси, окислы, сульфиды и цианиды, кроме гидроокисей, окислов, сульфидов и цианидов натрия, калия, кальция и бария, нерастворимы.

Следует отметить, что приведенный перечень является упрощенной сводкой обширного материала по растворимости, поэтому отклонения от этих правил возможны; однако в целом эти сведения зачастую могут помочь предсказать протекание некоторых химических реакций.

Важное значение солей. Многие соли находят широкое применение в промышленности, медицине и домашнем хозяйстве. Ниже перечислены некоторые из наиболее распространенных солей и их возможные применения:

<i>Соль</i>	<i>Формула</i>	<i>Применение</i>
Сульфат алюминия	$Al_2(SO_4)_3$	Дезодорант, средство от пота
Нитрат аммония	NH_4NO_3	Удобрение, взрывчатое вещество
Сульфат кальция	$(CaSO_4)_2 \cdot H_2O$	Гипс для формовки
Карбонат магния	$MgCO_3$	Средство для нейтрализации кислот, косметический препарат
Хлорид двухвалентной ртути	$HgCl_2$	Дезинфицирующее средство
Нитрат калия	KNO_3	Мочегонное средство, компонент дымного пороха
Бикарбонат натрия	$NaHCO_3$	Питьевая сода, средство для нейтрализации кислот
Карбонат натрия	Na_2CO_3	Сода—продукт, необходимый для изготовления мыла, стекла и бумаги
Хлорид натрия	$NaCl$	Поваренная соль, консервирующее средство
Нитрат натрия	$NaNO_3$	Взрывчатое вещество, удобрение
Гипохлорит кальция	$Ca(ClO)_2$	Отбеливающее средство

ЭЛЕКТРОЛИТЫ И ИОНИЗАЦИЯ

В 1800 году итальянский физик Вольта создал электрическую батарею, или «вольтов столб»; это положило начало интенсивному развитию исследований в области электрохимии. Хэмфри Дэви в Англии конструировал батареи и исследовал влияние электрического тока на химические соединения. В 1807 и 1808 годах он разложил соединения щелочных и щелочноземельных металлов на элементы, что привело к открытию натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария. Другие исследователи, в том числе Берцелиус, правильно оценили перспективы применения электричества для химических исследований, и с тех пор вольтов столб стал применяться при лабораторных работах.

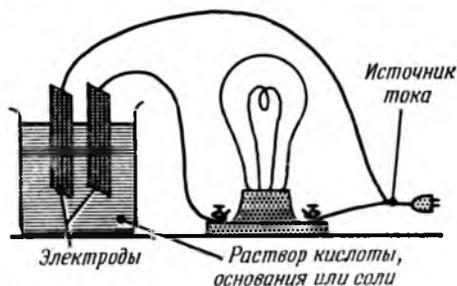
Прежде чем перейти к объяснению того факта, что одни соединения проводят, а другие не проводят электрический ток, рассмотрим некоторые понятия и определения из области электричества. Элементарными зарядами электричества являются протон, или положительный заряд атомного ядра, и электрон, или отрицательный заряд, вращающийся вокруг ядра. Практически очень редко говорят о заряде протона или электрона, а просто применяют понятия о положительном или отрицательном зарядах. Металл проволоки, проводящий электрический ток, называется

проводником, а вещества, препятствующие протеканию электричества, носят название непроводников, или изоляторов. Примерами хороших проводников могут служить медь, алюминий и серебро, примерами хороших изоляторов — стекло, фарфор и резина.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В начале XVII века Вольта, Дэви и Берцелиус независимо друг от друга предложили свои электрохимические теории, объясняющие химическое действие электрического тока. Майкл Фарадей, начавший свою научную карьеру в качестве ассистента Дэви, развил исследования этих трех ученых, главным образом в отношении количественной природы электролиза растворов. Он впервые ввел в употребление термин «анод» для положительного и «катод» для отрицательного электродов, а также термин «электролит» для раствора, проводящего ток между электродами. Ему принадлежит также термин «ион» для заряженной частицы в растворе; отрицательно заряженные ионы, движущиеся к аноду, он назвал анионами, а положительно заряженные ионы, движущиеся к катоду, — катионами.

Простой прибор для демонстрации электропроводности растворов показан на рис. 119. Он состоит из источника тока, соединенного с электрической лампочкой таким образом, что она не горит до тех пор, пока между электродами не будет помещен раствор, проводящий ток. Если



Р и с. 119. Схема простого прибора для определения электропроводности.

испытываемый раствор проводит электрический ток, цепь между электродами замыкается, и лампочка загорается. Растворы кислот, оснований и солей хорошо проводят ток, и лампочка горит ярким светом. Но лампочка не будет гореть, если электроды опустить в дистиллированную воду или растворы сахара, спирта и глицерина. Как отмечалось выше, вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами, а вещества, растворы которых ток не проводят, — неэлектролитами. Вообще все соединения, кроме кислот, оснований и солей, рассматривают как неэлектролиты.

КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В главе 12 были рассмотрены коллигативные свойства неэлектролитов в растворе: давление пара, температуры замерзания и кипения, осмотическое давление. Численные значения констант понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения нелетучих неэлектролитов в растворе основаны на количестве растворенных частиц в единице объема раствора. Тот факт, что для растворов электролитов значения этих констант возрастают, указывает на присутствие большего количества растворенных частиц в единице объема. Известно, что 1 моль неэлектролита содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц (число Авогадро); для электролита, распадающегося в растворе на два иона (например, NaCl), это число следует удвоить, а для электролита, распадающегося на три иона (например, CaCl_2), — утроить. Теоретически константа понижения температуры замерзания 1 м раствора глюкозы равна $-1,86^\circ \text{C}$, тогда как для NaCl оно должно составлять $-3,72^\circ$, а для CaCl_2 — $5,58^\circ$. Экспериментальное значение константы для глюкозы совпадает с теоретическим, но для NaCl и CaCl_2 это значение несколько ниже теоретического. Так, например, 1 м рас-

твор NaCl замерзает при $-3,31^\circ$. Это характерно и для других коллигативных свойств электролитов, что, вероятно, объясняется некоторым притяжением между положительными и отрицательными ионами в растворе. Притяжение ограничивает движение ионов, и поэтому они ведут себя не так, как незаряженные частицы неэлектролитов.

ТЕОРИЯ ИОНИЗАЦИИ

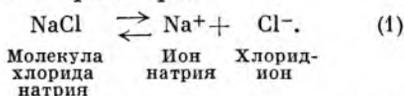
Дальнейшие исследования диссоциации электролитов в растворе показали, что ток при электролизе переносится разными ионами в противоположных направлениях и что электропроводность раствора равна сумме электропроводностей отдельных ионов. Было установлено также, что под действием электрического тока положительно и отрицательно заряженные ионы движутся в сторону противоположно заряженных электродов. Шведский химик Аррениус показал, что значение степени ионизации электролита в растворе, вычисленное из данных по электропроводности, почти совпадает со значением, найденным из отклонений от закона Рауля для понижения температуры замерзания. В 1887 году Аррениус предложил теорию, более полно объясняющую свойства электролитов в растворе, особенно способность электролитов проводить электрический ток. Основные положения теории Аррениуса следующие:

1. При растворении электролита в воде некоторые из его молекул расщепляются, или диссоциируют, на положительно и отрицательно заряженные частицы, называемые ионами.
2. Сумма положительных зарядов, образующихся в результате диссоциации электролита, равна сумме отрицательных зарядов.
3. Неэлектролиты, не проводящие в растворе электрический ток, не диссоциируют на ионы.
4. Ионы по свойствам отличаются от соответствующих незаряженных атомов или молекул и обусловли-

вают не только электрические, но и химические свойства раствора.

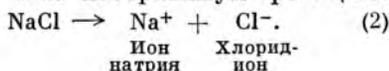
5. В очень сильно разбавленных растворах электролиты полностью диссоциированы на ионы, но при обычных концентрациях между ионами и недиссоциированными молекулами существует равновесие.

В то время, когда разрабатывалась теория Аррениуса, химики не были еще знакомы с ионной природой солей, и поэтому Аррениус представлял ионизацию такого электролита, как хлорид натрия, в виде равновесия между молекулами и ионами в растворе:



Теория постулировала, что между молекулами хлорида натрия и ионами натрия и хлорид-ионами существует динамическое равновесие. Как уже отмечалось при рассмотрении вопроса об ионной валентности, электрический заряд иона численно равен его валентности.

Главное изменение теории Аррениуса в результате дальнейших исследований касается положения, сформулированного в пункте 5. Теперь известно, что для сильных электролитов типа хлорида натрия это утверждение теории несправедливо, хотя и остается в силе для слабых электролитов. В 1923 году Дебай и Хюккель для объяснения аномальной активности ионов сильных электролитов предложили теорию ионного притяжения, согласно которой сильные электролиты диссоциированы на 100%, но в растворах с концентрацией выше примерно 0,1 M притяжение между положительными и отрицательными ионами тормозит их движение при электролизе и тем самым понижает электропроводность раствора. Правильное уравнение для ионного соединения типа хлорида натрия и большинства других солей следует записывать как необратимую реакцию:



Вообще диссоциацию ионных соединений и разбавленных растворов ковалентных сильных электролитов типа соляной кислоты следует выражать необратимой реакцией, подобной реакции (2), а диссоциацию слабых ионных электролитов и концентрированных растворов ковалентных сильных электролитов — обратимой реакцией, подобной реакции (1).

Следует еще раз подчеркнуть, что свойства ионов отличны от свойств незаряженных атомов. Так, например, ион водорода H^+ обуславливает кислый вкус раствора, а атом водорода вкуса не определяет. Ион меди Cu^{2+} имеет синюю окраску, а атом меди обуславливает цвет меди. Когда атом приобретает электрический заряд и начинает существовать в виде иона, он всегда приобретает и новые свойства.

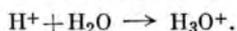
ИОНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Современная теория ионизации построена на гораздо более солидном фундаменте, нежели теория Аррениуса. Множество соединений, особенно солей, образуется в результате электронного перехода и состоит из ионов даже в кристаллическом состоянии. Силы, удерживающие ионы в кристаллической решетке, ослабевают при растворении этих соединений в воде, и ионы приобретают свободу движения, выражающуюся, например, в том, что они мигрируют под влиянием электрического тока. Такие соединения рассматриваются как электролиты. Однако и ковалентные полярные соединения, не состоящие в твердом виде из ионов, также образуют ионы при растворении в воде и также могут рассматриваться как электролиты.

Сильными электролитами называются ионные и ковалентные полярные соединения, полностью диссоциирующие на ионы в разбавленных растворах. Слабыми электролитами называются вещества, только незначительно диссоциирующие на ионы в растворе и состоящие в основном

из недиссоциированных молекул. Большинство солей, оснований и кислот, как HCl , HNO_3 и H_2SO_4 , являются сильными электролитами. В качестве примеров слабых электролитов можно привести гидроокись аммония и такие кислоты, как H_2CO_3 , H_3BO_3 и CH_3COOH .

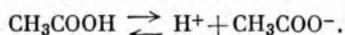
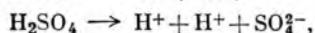
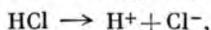
Кислоты и основания. Ионизация кислот. Как было отмечено в главе 14, газообразный хлористый водород представляет собой ковалентное полярное соединение, которое при растворении в воде диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы. Водородные ионы соединяются с молекулами воды и гидратируются; эти гидратированные водородные ионы, образующиеся при растворении кислот в воде, называются ионами оксония:



Ионизацию кислоты, например хлористого водорода, в водном растворе можно выразить как реакцию между хлористым водородом и водой:



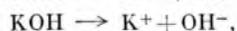
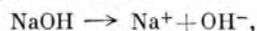
Химикам известно, что, кроме гидратированных водородных ионов, в растворах существует и множество других гидратированных ионов. Часто бывает трудно точно определить число молекул воды, присоединенных к иону (даже H^+ может присоединять от одной до трех молекул воды), и поэтому обычно в химических уравнениях ионы записывают без гидратной воды. Так, например, ионизацию двух сильных и одной слабой кислоты в водных растворах можно выразить следующим образом:



Процесс ионизации слабой кислоты (например, уксусной) записывают в виде обратимой реакции, чтобы показать присутствие в растворе недиссоциированных молекул кислоты.

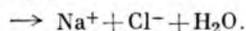
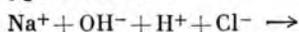
Ионизация оснований. Обычные основания — гидроокиси

металлов, являются ионными соединениями, так как в них связь между металлом и гидроксильным радикалом ионная (гл. 14). Ионизацию двух сильных и одного слабого основания можно выразить следующими уравнениями:



Гидроокись аммония является слабым основанием, неполностью ионизирующимся в растворе; поэтому ее ионизацию выражают в виде обратимой реакции между ионами и недиссоциированными молекулами.

Нейтрализация. Реакцию нейтрализации между кислотой и основанием можно выразить ионным уравнением



Водородные ионы кислот соединяются с гидроксил-ионами оснований и образуют неионизированную воду. Нейтрализованный раствор не обладает ни кислотными, ни основными свойствами, так как в нем не содержатся ни водородные ионы, ни гидроксил-ионы, соединившиеся и образовавшие недиссоциированные молекулы воды.

Сила кислот и оснований. Как уже отмечалось, ковалентные сильные электролиты, например соляная кислота, полностью диссоциированы в разбавленных растворах, но в более концентрированных растворах межионное притяжение препятствует полной диссоциации. Вообще кислоты, почти полностью диссоциирующие на ионы при обычных разбавлениях, называются сильными кислотами, а кислоты, диссоциирующие в этих условиях незначительно, — слабыми кислотами. Сильными основаниями называют основания, в высокой степени диссоциированные в растворе, а слабыми — лишь незначительно диссоциированные и дающие мало гидроксил-ионов. Подавляющее большинство

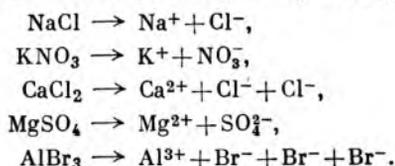
солей в растворах почти полностью диссоциировано на ионы, и такие соли обычно считаются сильными электролитами. В нижеследующей таблице приведены значения степени диссоциации на ионы в разбавленных растворах для некоторых типичных электролитов:

	Степень диссоциации, %
Соляная кислота	95,0
Азотная »	92,0
Серная »	61,0
Уксусная »	1,3
Угольная »	0,17
Борная »	0,01
Гидроокись натрия	91,0
» калия	91,0
» аммония	1,3
Большинство солей	70—100

Представления о сильных и слабых электролитах связаны со степенью диссоциации. Следует напомнить, что термины «концентрированный» и «разбавленный» имеют совершенно различный смысл (гл. 12). Концентрированной кислотой, например, называют такую кислоту, раствор которой содержит большое, по сравнению с водой, количество электролита, а разбавленной кислотой — такую, раствор которой содержит небольшое, по сравнению с водой, количество электролита. Сильные кислоты и основания могут вызвать повреждение тканей, если их принимать внутрь, тогда как слабые кислоты, например уксусную, часто употребляют в пищу, а борную кислоту совершенно безопасно вводят в глаз. Слабое основание, такое, как гидроксид магния, можно применять для нейтрализации избыточной кислотности в желудке.

Ионизация солей. Обычные соли являются ионными соединениями, состоящими из любого положительного иона, или катиона, кроме водорода, и любого отрицательного иона, или аниона, кроме гидроксил-иона. В водном растворе силы, связывающие ионы в кристаллической решетке соли, ослабевают, в результате чего происходит диссоциация на свободно движущиеся катионы и ани-

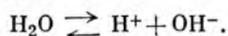
ны. Приведенные ниже уравнения выражают ионизацию некоторых типичных солей в водном растворе:



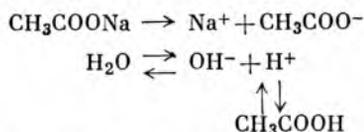
Нетрудно заметить, что здесь нет ни одного иона, общего для всех солей.

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Можно ожидать, что водные растворы нормальных солей должны быть нейтральными, так как они не содержат ни водородных, ни гидроксильных ионов. Однако некоторые соли, например карбонат натрия или ацетат натрия, образуют щелочные водные растворы, а хлорид аммония, сульфат аммония или сульфат меди дают кислые растворы. Это нетрудно объяснить, рассмотрев реакции солей с водой. Выберем в качестве примера раствор ацетата натрия, дающий основную реакцию. Хотя воду обычно рассматривают как неэлектролит, небольшое количество ее молекул все же ионизируется с образованием водородных и гидроксильных ионов:



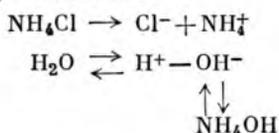
Если равновесие этой реакции (как, впрочем, и всякой другой) нарушить, удаляя из раствора ионы H^+ или OH^- , реакция будет идти слева направо, т. е. в сторону образования большего количества ионов. При растворении соли в воде ионы соли могут реагировать с ионами H^+ или OH^- воды, т. е. гидролизываться. Гидролиз ацетата натрия можно выразить следующим образом:



В водном растворе ионы натрия и гидроксильные ионы остаются сво-

бодными, так как они являются ионами сильного основания — гидроксид натрия. Ацетат-ионы соединяются с водородными ионами, образуя мало ионизированную слабую кислоту — уксусную кислоту. В результате водородные ионы эффективно удаляются в недиссоциированные молекулы уксусной кислоты, и в растворе создается избыток ионов OH^- , чем и объясняется основная реакция раствора.

Аналогично можно объяснить кислую реакцию водного раствора хлорида аммония. Реакцию гидролиза этой соли можно выразить следующими уравнениями:



В водном растворе водородные ионы и хлорид-ионы остаются в диссоциированном состоянии, так как они являются ионами сильной кислоты — соляной кислоты. Ион аммония соединяется с гидроксильным ионом, образуя мало ионизированное слабое основание — гидроксид аммония. В результате гидроксильные ионы расходуются на образование недиссоциированных молекул гидроксида аммония, и в растворе создается избыток ионов H^+ , чем и объясняется кислая реакция раствора. Нетрудно заметить, что приведенные реакции гидролиза являются обращенными реакциями нейтрализации. С этой точки зрения соль, дающая в растворе основную реакцию, должна быть образована сильным основанием и слабой кислотой. Наоборот, соль, дающая в растворе кислую реакцию, должна быть образована сильной кислотой и слабым основанием. Соли, образуемые сильной кислотой и сильным основанием, дают нейтральные водные растворы.

ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ИОНОВ

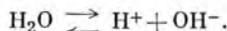
Большинство химических реакций протекает между ионами, а не между молекулами. Электролиты,

диссоциирующие на ионы, реагируют в растворе быстро, неэлектролиты — медленно, а сухие вещества обычно между собой не реагируют. Специфические свойства кислот, оснований и солей определяются ионами, которые эти вещества образуют в растворе.

Ионы играют важную роль в организме человека. Образование костей и зубов зависит от наличия ионов кальция, магния, фосфат- и карбонат-ионов в соответствующих соотношениях. Ионы в жидкостях организма создают осмотическое давление, которое обуславливает прохождение питательных веществ и продуктов жизнедеятельности в клетки тканей и из них. Переваривание пищи регулируется отношением водородных и гидроксильных ионов в желудочном и кишечном соках. Ионы кальция необходимы для свертывания крови и образования коагулятов молока в желудке; ионы железа существенны для образования гемоглобина (красного пигмента крови). Мышечные сокращения и передача нервных импульсов также осуществляются при наличии некоторых ионов.

КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ

Установлено, что вода диссоциирует в очень незначительной степени по уравнению



Известно, что из каждых 550 000 000 молекул воды диссоциирована всего лишь одна молекула. Отсюда можно вычислить, что в 10 000 000 л воды содержится 1 г водородных ионов, или же что 1 л воды содержит 1/10 000 000 г водородных ионов. Так как большие числа (вроде 10 000 000) очень громоздки, их обычно записывают так:

$$\begin{array}{ll} 10^1 = 10 & 10^4 = 10\,000 \\ 10^2 = 100 & 10^5 = 100\,000 \\ 10^3 = 1000 & \text{и т. д.} \end{array}$$

Дроби, содержащие в знаменателе большие числа, можно выразить как

единицу, деленную на 10 в определенной степени, или же как 10 в отрицательной степени, например:

$$1/1000 = 1/10^3 = 10^{-3} \text{ или} \\ 1/100\,000 = 1/10^5 = 10^{-5}.$$

Поскольку 1 л воды содержит 1/10 000 000 г водородных ионов, концентрацию водородных ионов в воде можно выразить числом 1/10⁷, или 10⁻⁷ г/л.

Если показатель отрицательной степени увеличивается, концентрация водородных ионов уменьшается; например, в растворе с концентрацией 10⁻⁵ больше водородных ионов, чем в растворе с концентрацией 10⁻⁶.

Нейтральный раствор, например вода, содержит столько же водородных ионов, сколько и гидроксильных. Поскольку концентрация водородных ионов (сокращенно конц. Н⁺) в воде равна 10⁻⁷, любой раствор с конц. Н⁺ = 10⁻⁷ является нейтральным. Раствор будет кислым, если в нем больше водородных ионов, чем гидроксильных ионов. Следовательно, в кислом растворе конц. Н⁺ должна быть больше, чем 10⁻⁷, т. е. в таком растворе водородных ионов должно быть больше чем 1/10 000 000 г/л. Например, раствор с конц. Н⁺ = 10⁻³ содержит водородных ионов 1/1000 г/л, или же 1 г Н⁺ в 1000 л. Если же в растворе больше гидроксильных ионов, нежели ионов водорода, то реакция раствора будет щелочной; в этом случае конц. Н⁺ меньше 10⁻⁷.

Пользоваться такими большими дробями или степенями неудобно, и поэтому датский биохимик Сёренсен разработал упрощенный метод выражения конц. Н⁺. Он предложил

вместо обычного выражения конц. Н⁺ в виде 10^{-x} (где x — численное значение показателя степени) пользоваться только численным значением показателя степени — x. Эти единицы он назвал единицами рН. Нейтральный раствор, следовательно, имеет рН 7, так как конц. Н⁺ равна 10⁻⁷. Значение рН щелочных растворов больше, чем 7, а значение рН кислых растворов меньше, чем 7. Соотношение между конц. Н⁺ и рН раствора видно из приводимой ниже таблицы.

Для определения рН раствора применяются электрометрический и колориметрический методы. Электрометрический метод основан на использовании электрического прибора, называемого электрометром или рН-метром (рис. 120); этот прибор регистрирует рН раствора и показывает значения рН на специальной шкале. В промышленных и исследовательских лабораториях широко применяются рН-метры различных типов. В колориметрическом методе обходятся без применения такого сложного и дорогостоящего прибора, но при этом метод становится менее точным, чем электрометрический. Значения рН определяют по набору растворов, оттенки окраски которых соответствуют определенным значениям рН. Для приготовления стандартного набора растворов с различными значениями рН в ряд пробирок с растворами, рН которых изменяются через определенные интервалы от 0 до 14, добавляют соответствующий индикатор. Испытуемый раствор, рН которого нужно определить, приобретает после прибавления к нему того же

Конц. Н ⁺	10 ⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
рН	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Кислая область →		↑ 0,1M HCl	↑ 0,1M CH ₃ COOH	↑ 0,1M H ₃ BO ₃				↑ Нейтральный раствор			↑ 0,1M NH ₄ OH		↑ 0,1M NaOH		← Основная область



Р и с. 120. Распространенным в лаборатории прибором является рН-метр. Этот прибор имеет выносные электроды.

индикатора окраску, которую сравнивают со стандартными растворами и таким образом находят значение рН.

ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ рН

В организме человека жидкости имеют определенные значения рН; для выполнения физиологических функций эти значения должны поддерживаться в довольно узких пределах. Так, например, значение рН крови нормально лежит в пределах от 7,35 до 7,45; желудочный сок имеет рН от 1,6 до 1,8, а моча — от 5,5 до 7,0. Слюна почти нейтральна (рН 7), а желчь (рН от 7,8 до 8,6) и сок поджелудочной железы (рН 8) имеют слабощелочную реакцию.

Многие биологические процессы зависят от рН среды, в которой они протекают. Ферменты, принимающие участие в переваривании пищи, обладают оптимальной активностью при определенных значениях рН. Бактерии лучше растут на таких культурных средах, рН которых точно соответствует заданному значению. Растворы красителей, применяющихся для окраски бактерий и

тканей для микроскопического исследования, должны также иметь определенные значения рН, обеспечивающие надлежащую окраску.

Если рН крови падает ниже 7,0 или поднимается выше 7,8, то наступает смерть. Так как многие реакции, протекающие в наших тканях, приводят к образованию кислых веществ, кровь должна иметь возможность предотвращать изменения рН. Некоторые соли, такие, как бикарбонаты и фосфаты, обладают специальной функцией поддержания рН крови и других жидкостей нашего тела в достаточно узких пределах. Эти вещества, представляющие собой соли слабых кислот и могущие противостоять действию кислот и оснований без заметного изменения рН, называются буферными. Специфическая роль, которую они играют, поддерживая постоянное значение рН крови, рассмотрена в главе, посвященной крови.

Буферные соли находят много практических приложений при физиологических исследованиях и часто используются для поддержания соответствующих значений рН биологических растворов.

ГАЛОГЕНЫ

Элементы группы VIIA периодической таблицы часто приводят в качестве примера характерных групповых свойств (рис. 121). Группа элементов, в которую входят фтор, хлор, бром, иод и астатин, называется галогенами (от греческого слова, означающего «солероды», или «образующие соли»). Последний член этой группы астатин — короткоживущий радиоактивный элемент, открытый в 1940 году. Свойства астатина изучены плохо из-за того, что до сих пор его не удалось получить в количествах, необходимых для проведения исследований. Поэтому астатин здесь не рассматривается.

Некоторые характерные свойства семейства галогенов приведены в табл. 9

Все четыре элемента этого семейства очень реакционноспособны и поэтому в природе в свободном состоянии не существуют. Это наиболее типичные неметаллы из всех известных элементов. Сравнение их атомной структуры показывает, что все они имеют по семь электронов во внешней оболочке. Галогены обладают высокой электроотрицательностью и легко образуют галогенид-ионы. Хотя все члены данной группы обладают многими сходными свойствами, они показывают постепенное изменение свойств в соответствии с положением в различных периодах

системы элементов. По мере изменения атомного веса от фтора к иоду изменяется и физическое состояние галогенов. Первые два члена группы, фтор и хлор, представляют собой газы, бром — жидкость, а иод — твердое вещество. Также постепенно, от фтора к иоду, возрастают температуры плавления и кипения, равно как и размеры атомов. Все четыре рассматриваемые элемента обладают характерными групповыми свойствами, и поэтому их часто называют семейством галогенов.

					He
B	C	N	O	F	Ne
Al	Si	P	S	Cl	Ar
Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Р и с. 121. Положение галогенов в периодической таблице.

В последующих разделах эти элементы рассмотрены в порядке их значимости, а не положения в периодической таблице.

ХЛОР

Хлор впервые был получен Карлом Вильгельмом Шееле в 1774 году, но только в 1810 году Хэмфри Дэви показал, что хлор является элементом.

Распространенность в природе. Обычно хлор встречается в природе в виде хлорида натрия (поваренной, или каменной, соли). Концентрация этой соли в морской воде составляет около 3%, а в некоторых озерах, из вод которых ее добывают уже в течение многих столетий, содержание соли в несколько раз выше. Залежи кристаллической соли (рис. 122) находятся во многих странах и разрабатываются обычными способами.

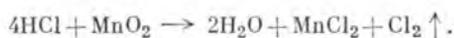
В лабораторных условиях хлор чаще всего получают нагреванием смеси соляной кислоты с двуокисью

Таблица 9

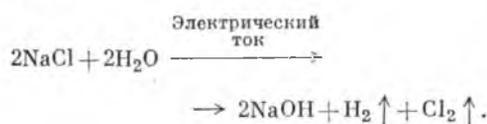
Свойства галогенов

Элемент	Атомный вес	Атомный номер	Электронная структура	Физическое состояние	Температура плавления, °C	Температура кипения, °C
F	19,00	9	2, 7	Газ	-223	-187
Cl	35,46	17	2, 8, 7	Газ	-102	-35
Br	79,92	35	2, 8, 18, 7	Жидкость	-7,3	59
I	126,9	53	2, 8, 18, 18, 7	Твердое вещество	114	184

марганца, при этом реакция протекает по уравнению



В промышленности хлор получают электролизом рассола NaCl в электролизерах, сконструированных таким образом, чтобы можно было раздельно отбирать продукты электролиза. Газообразный хлор выделяется на аноде, а водород и гидроксид натрия — на катоде. Реакцию, протекающую при этом процессе, можно выразить следующим уравнением:

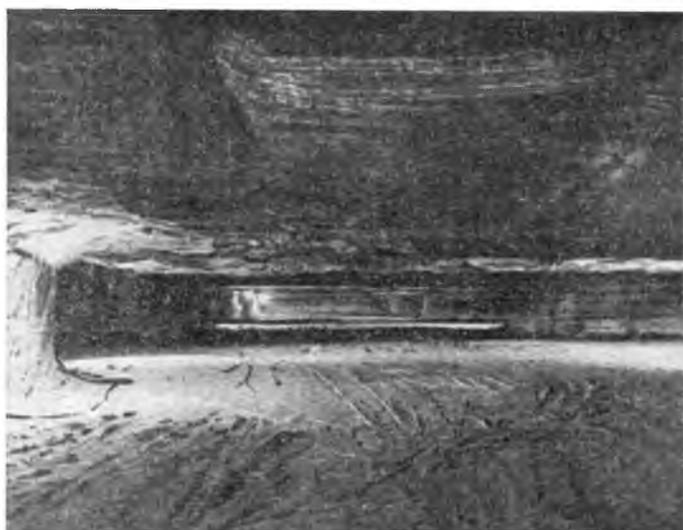


Весьма ценно, что в этом процессе, кроме хлора, образуются в больших количествах водород и гидроксид натрия.

Свойства. Хлор представляет собой тяжелый зеленовато-желтый газ, хорошо растворимый в воде. При нормальных условиях температуры и давления 1 л газа весит 3,21 г. Молекулярный вес газа, полученный умножением 3,21 на 22,4, равен 71,7, т. е. вдвое больше атомного веса хлора. Из этого следует, что молекула газообразного хлора состоит из двух атомов. Сухой газ хранят в стальных баллонах под давлением для использования в промышленности и лабораториях.

В химическом отношении хлор исключительно реакционноспособен.

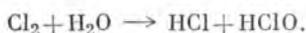
Рис. 122. Внутренний вид соляной шахты.



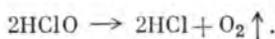
Он соединяется с большим числом элементов, чем кислород. Способность хлора и остальных галогенов легко вступать в реакции с другими элементами определяется, по-видимому, строением атомов галогенов. Внешняя электронная оболочка атома галогена содержит семь планетарных электронов и нуждается в одном электроны для образования устойчивой восьмизлектронной конфигурации. Стремление оторвать электрон от другого атома или образовать с другим атомом ковалентную связь обуславливает высокую реакционную способность галогенов.

Практически все металлы взаимодействуют с хлором, а такие активные металлы, как натрий и кальций, даже горят в хлоре. Сера и фосфор, равно как и другие неметаллы, горят в присутствии хлора, образуя соответственно хлорид серы и пентахлорид фосфора. Водород легко реагирует с хлором, образуя газообразный хлористый водород. При растворении последнего в воде получается водный раствор хлористоводородной, или соляной, кислоты. Эта кислота образуется также при растворении

хлора в воде:



Хлорноватистая кислота HClO , также образующаяся при этой реакции, очень нестойка и разлагается с образованием соляной кислоты и кислорода:



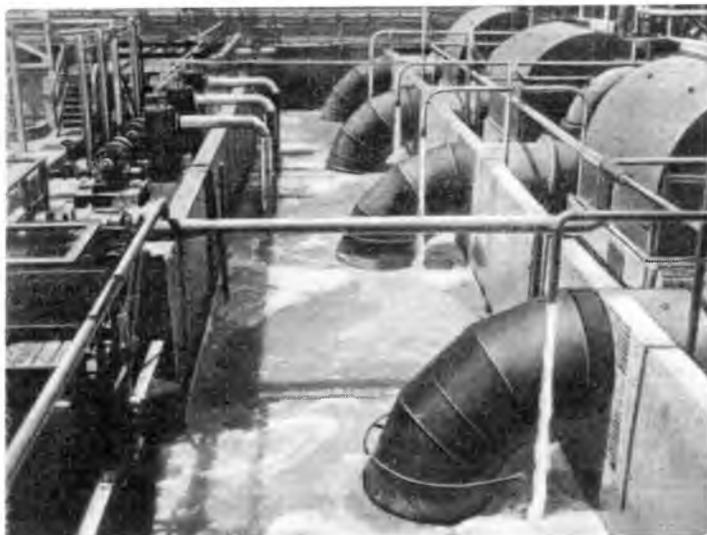
Раствор хлорноватистой кислоты обладает сильными отбеливающими свойствами благодаря тому, что выделяющийся кислород легко окисляет красящие вещества. Натриевая соль хлорноватистой кислоты образуется при взаимодействии газообразного хлора с гидроксидом натрия. Эта соль, называемая гипохлоритом натрия, более устойчива, чем кислота; она также выделяет в растворе кислород и обладает хорошими отбеливающими свойствами. Другое соединение, служащее сильным отбеливающим средством, гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, образуется при реакции сухого хлора с негашеной известью (CaO).

Применение. Большие количества хлора используются в промышленных масштабах для отбеливания бумаги и хлопчатобумажных тканей. Значительные количества идут на производство хлорной извести, а также растворов гипохлорита натрия для приготовления отбеливающих средств для домашнего обихода. Эффективность отбеливающего действия раствора гипохлорита натрия видна из рис. 123. Водопроводная вода почти во всех больших городах обрабатывается хлором для уничтожения бактерий. Хлор применяют также в производстве таких важных органических соединений, как хлороформ, четыреххлористый углерод, этиленгликоль, служащий в качестве антифриза, фреон, некоторые пластмассы, витамины, синтетический каучук и высококачественный бензин. Хлор является важной составной частью хлоратов, использу-



Р и с. 123. Рисунок иллюстрирует отбеливающие свойства раствора гипохлорита натрия.

Р и с. 124. Мощные насосы, применяющиеся для перекачивания морской воды на химическом заводе.



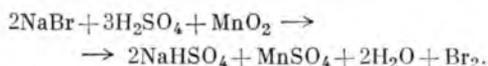
щихся в спичечном производстве, при изготовлении различных смесей для фейерверков и капсулей для патронов.

БРОМ

Бром был открыт французским химиком Антуаном Баларом в 1826 году.

Распространенность в природе. Бром обычно существует в виде солей, например бромидов натрия или бромидов магния. Соли брома часто встречаются вместе с хлоридом натрия, но во много меньших концентрациях, в морской воде и в кристаллических залежах. Концентрация солей брома в Мертвом море выше, чем в обычной морской воде; часто содержание брома в рассолах под залежами соли бывает больше, чем в самих залежах.

Получение. Бром получают взаимодействием бромидов натрия с серной кислотой, в результате чего выделяется бромистоводородная кислота, реагирующая затем с двуокисью марганца с образованием брома в газообразном состоянии:



В течение ряда лет лучшим промышленным источником брома были рассолы, получавшиеся в районе озера Мичиган (США). Концентрированием рассола выкристаллизовывали хлорид натрия, а содержащий бромиды остаток подвергали действию электрического тока и таким образом выделяли газообразный бром.

Более современным считается способ получения брома из больших объемов морской воды (рис. 124). Воду подкисляют и обрабатывают хлором для выделения брома. Газообразный бром затем подают в раствор карбоната натрия, которым он поглощается. Получающийся раствор выпаривают, остаток высушивают, а затем используют в виде сухого порошка. Из этого порошка легко выделить бром путем добавления кислоты, например серной.

Свойства. Бром — единственный жидкий неметаллический элемент. Он представляет собой тяжелую красновато-коричневую жидкость, легко испаряющуюся при комнатной температуре с выделением красного газа, обладающего сильным неприятным запахом. Бром умеренно растворим в воде, но гораздо более растворим в спирте и хлороформе.

Применение. Большие количества брома расходуется на производство этилированного бензина. Тетраэтилсвинец, применяющийся в качестве антидетонатора в бензине этого типа, образует свинец при вспышках в автомобильных цилиндрах. Свинец оказывает вредное влияние на процесс зажигания, и именно поэтому для превращения свинца в бромид свинца к этиловому бензину прибавляют небольшое количество этилбромидов.

Широкое применение находит бром и в производстве дымообразующих средств, применяемых в сельском хозяйстве. Органические соединения брома служат эффективными огнетушащими средствами. Бромид калия используется в медицине в качестве мягкого успокаивающего лекарства, а бензилбромид является сильным слезоточивым газом. Соединения брома используются также для производства красителей и фотографических эмульсий.

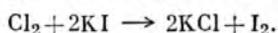
ИОД

Французский химик Бернар Куртуа открыл иод в 1812 году, а в 1814 году Гей-Люссак доказал, что иод является элементом.

Распространенность в природе. Впервые иод был обнаружен в золе морских водорослей, и в течение многих лет водоросли были основным сырьем для промышленного производства иода. В больших количествах иод содержится в иодате натрия NaIO_3 , попутно получаемом при разработке залежей нитрата натрия в Чили. Недавно было установлено присутствие иода в нефтяных ресслах в Калифорнии.

Получение. Иод можно получать тем же методом, который применяется при получении брома, т. е. нагреванием соли иода с серной кислотой и двуокисью марганца. Более прямой метод состоит в пропускании хлора в водный раствор соли

иода; при этом протекает реакция



Свойства. Иод представляет собой твердое вещество серого цвета, превращающееся при нагревании в фиолетовый газ. Охлаждение газа приводит к образованию серых кристаллов иода. Такой процесс перехода твердого вещества в газ и газа в твердое вещество без промежуточного образования жидкости называется сублимацией. Сублимацию применяют для очистки иода. Иод нерастворим в воде, но хорошо растворим в органических растворителях — хлороформе, эфире и спирте. Он растворяется также в водном растворе иодида калия.

Применение. Иодная настойка широко применяется в качестве антисептического средства; ее получают растворением иода в спиртовом растворе иодида калия. Соединения иода применяются в качестве лекарств, а также для изготовления некоторых красителей. Так, иодид калия используют в качестве отхаркивающего средства, а иодоформ (CHI_3) — в качестве эффективного дезинфицирующего агента. Роль иода в живом организме и его значение для нормального функционирования щитовидной железы рассмотрены в последующих главах.

ФТОР

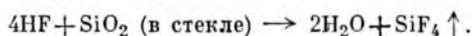
Фтор был открыт Шееле в 1771 году. Фтор, наряду с хлором изучен Дэви в 1810 году. Однако выделение элементарного фтора оказалось настолько сложным процессом, что его удалось осуществить французскому физики Анри Муассану только в 1886 году.

Распространенность в природе. Впервые фтор был обнаружен в минерале флюорите (плавиковом шпате) — нерастворимой кальциевой соли (CaF_2). Фтор содержится также в алюминиевой руде, называемой криолитом (Na_3AlF_6), и в минерале

апатите $[(CaF)Ca_4(PO_4)_3]$. Следы солей фтора присутствуют в морской воде и в водах некоторых источников.

Получение. Чистый фтор получить трудно ввиду его высокой реакционной способности. Газообразный фтористый водород HF получают нагреванием флюорита CaF_2 с концентрированной серной кислотой. Впервые фтор получили электролизом раствора кислого фторида калия в платиновой U-образной трубке. Газообразный фтор F_2 выделялся на аноде, а водород — на катоде. В современном методе получения фтора для электролиза используется V-образный сосуд, изготовленный из меди и снабженный графитовыми электродами. Электролитом служит расплавленный кислый фторид калия при температуре $70-100^\circ$.

Свойства. Газообразный фтор настолько реакционноспособен, что лишь очень небольшие его количества получают и используют в свободном состоянии*. Реакция соединения фтора с водородом происходит со взрывом; при этом образуется газообразный фтористый водород, который при растворении в воде дает фтористоводородную кислоту. Эту кислоту нельзя хранить в стеклянных сосудах, так как она обладает необычным свойством разъедать стекло. Происходящий при этом химический процесс можно выразить следующим уравнением:



Тetraфторид кремния, как это видно из уравнения реакции, является летучим соединением. Фтористоводородная кислота, называемая также плавиковой кислотой, энергично разъедает стекло, и поэтому ее обыч-

* В последние годы современная препаративная химия широко использует элементарный фтор для осуществления множества очень важных реакций, приводящих к получению совершенно новых, доселе неизвестных соединений. Эти реакции основаны на исключительной реакционной способности фтора. — *Прим. перев.*

но хранят в специальных пластмассовых или парафиновых склянках.

Фторид кальция содержится в зубной эмали. Однако если дети растут в местностях, где вода содержит более двух частей фтора на миллион, на их зубах появляются темно-коричневые пятна. Зато при этом повышается устойчивость по отношению к разрушению зубной эмали. Было установлено, что при содержании фтора в воде в пределах от 0,1 до 1 части на миллион зубы детей приобретают устойчивость к разрушению, без образования пятен. Поэтому в некоторых городах к водопроводной воде прибавляют некоторое количество фторидов.

Применение. В течение последних лет значительно возросло использование соединений фтора в промышленности. Соединение фтора с ураном, гексафторид урана (UF_6), приобрело большое значение в атомной промышленности для выделения из природного урана изотопа U^{235} . Фтористый водород применяется в качестве катализатора в нефтяной промышленности, а плавиковую кислоту и ее соли применяют для травления стекла при производстве электролампочек, химической аппаратуры и декоративных стеклянных изделий. Соединение фтора фреон (CF_2Cl_2) обычно применяют в качестве холодильного агента в домашних холодильниках.

Органическое соединение фтора, полимер тетрафторэтилена (C_2F_4), носит название «тефлон». Это вещество отличается исключительной стойкостью по отношению к концентрированным кислотам и основаниям, а также к органическим растворителям. Тефлон и родственные ему соединения применяются в качестве материалов для изоляторов, коррозионностойких затворов и прокладок в насосах, а также защитных покрытий и футеровок в химической промышленности. Недавно стали вырабатывать исключительно плотные тефлоновые ткани, применяющиеся для фильтрования.

Эти ткани очень стойки, легко очищаются и могут работать в температурном интервале от -70 до 300°C . Свойства тефлона таковы, что его можно применять в практике химических лабораторий. Из тефлона делают части приборов, различных лабораторных приспособлений и посуду.

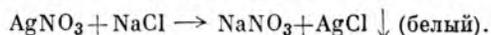
Фторид натрия является токсичным веществом, применяющимся для уничтожения насекомых и для предохранения деревянных изделий. Флюорит используют в производстве эмалей и белого матового стекла. Гексафторид серы SF_6 является превосходным изолятором для высоковольтных линий, а некоторые другие соединения фтора применяются для изготовления безусадочной шерсти.

Последние исследования в области горючего для ракет и управляемых снарядов выявили еще одно важное применение соединений фтора. Такие соединения, как дифторид кислорода F_2O и трифторид азота NF_3 , могут служить в качестве сильных окислителей, но еще более эффективен в этом отношении жидкий фтор. Поскольку жидкий фтор кипит при -187° , его можно хранить в жидком азоте и транспортировать в сосудах из никелевого сплава. Возможность такого использования

фтора привела к значительному росту его производства и снижению стоимости.

СПОСОБЫ ОБНАРУЖЕНИЯ ГАЛОГЕНОВ

Самый распространенный способ обнаружения галогенид-ионов основан на прибавлении раствора соли серебра к пробе испытуемого раствора. Если в растворе имеется галогенид, то при этом в осадок выпадает нерастворимая соль серебра. Окраска осадка позволяет определить, какой именно галоген присутствует в растворе. Хлорид серебра белый, бромид серебра бледно-желтый, иодид серебра лимонно-желтый. Во всех случаях реакция протекает по уравнению следующего типа:



Осадки хлорида и бромиды серебра растворимы в водном растворе гидроксида аммония, но иодид серебра в этом реактиве нерастворим.

Очень часто иод обнаруживают по синей окраске крахмала. Раствор иодида калия и крахмала применяют также для обнаружения небольших количеств свободного хлора и брома, так как эти элементы выделяют из иодида калия иод, окрашивающий крахмал в синий цвет.

НЕМЕТАЛЛЫ

Элементы, расположенные в правой верхней части периодической таблицы, характеризуются свойством присоединять электроны и заполнять свои внешние электронные оболочки. Эти элементы, к которым относятся и галогены, обладают довольно высокой электроотрицательностью и образуют много имеющих важное значение соединений с другими элементами. Называют эти элементы неметаллами (рис. 125). Выше уже говорилось об азоте и инертных газах; более подробно рассмотрены кислород и галогены. В этой главе рассматриваются свойства, реакции и некоторые соединения неметаллов — углерода, кремния, серы, азота и фосфора.

К неметаллам относится сравнительно небольшая группа элементов, но тем не менее они обладают многими интересными свойствами, изме-

				H	He
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
		As	Se	Br	Kr
			Te	I	Xe
				At	Rn

Р и с. 125. Положение неметаллов в периодической таблице.

няющимися в широком диапазоне. Около половины такого рода элементов (инертные газы, фтор, хлор, азот и кислород) в обычных условиях находятся в газообразном состоянии, бром — в виде жидкости, а остальные — твердые вещества. Инертные газы не реагируют даже с наиболее активными элементами при повышенных температурах*, а галогены в отличие от них энергично, а подчас и со взрывом взаимодействуют практически со всеми элементами. Из других активных неметаллов можно назвать кислород, наиболее распространенный неметалл, серу и фосфор, белая форма которого самопроизвольно загорается на воздухе. Огромное различие в свойствах разных неметаллов хорошо иллюстрируется сопоставлением газообразного элемента гелия и твердого элемента углерода. Гелий — весьма устойчивый газ, сжижающийся только при температуре, очень близкой к абсолютному нулю, и кипящий при -269° . Углерод же представляет собой твердое вещество, плавящееся лишь при температурах выше 3500° ; температура кипения углерода составляет 4200° .

Ранее уже упоминалось о свойстве неметаллических элементов присоединять электроны и заполнять тем самым свою внешнюю электронную оболочку. Присоединяя электроны, атомы активных неметаллов образуют отрицательные ионы, или анионы. В этом отношении они отличаются от металлов, которые, отдавая электроны, образуют положительные ионы, или катионы. Окислы наиболее активных неметаллов реагируют с водой, давая кислоты.

УГЛЕРОД

Углерод является первым из элементов группы IVA периодической таблицы; кроме углерода, в эту группу входят кремний, германий, олово и свинец. Из элементов группы

* По поводу новых данных о соединениях инертных газов см. примечание на стр. 31.— *Прим. перев.*

IVA неметаллами являются только углерод и кремний, причем углерод играет более важную роль. Углерод существует в нескольких формах и со многими элементами образует различные неорганические соединения. Поскольку углерод является основной составной частью всех органических соединений, их свойства и реакции будут рассмотрены в соответствующих главах, посвященных органической и биологической химии. Здесь же рассматриваются различные формы элементарного углерода, окись и двуокись углерода и карбонаты, относящиеся к неорганическим соединениям.

В природе существуют две кристаллические формы углерода: графит и алмаз. Некоторые аморфные формы этого элемента, такие, как древесный уголь, костяная чернь, газовая сажа и кокс, можно получить из соединений углерода.

Кристаллические формы углерода. Физические свойства двух кристаллических форм углерода существенно различны. Графит — один из наиболее мягких и легких природных минералов, тогда как алмаз представляет собой самый твердый из всех известных природных минералов и имеет плотность, гораздо большую, чем графит. Алмаз часто бесцветен и прозрачен в отличие от графита, который имеет черный цвет и совершенно непрозрачен. Эти две формы углерода, сильно различающиеся по физическим свойствам, носят название аллотропных форм. Залежи графита имеются во многих странах, но, например, в США их не хватает для удовлетворения потребности промышленности в графите. Поэтому в больших количествах графит получают нагреванием аморфных форм углерода до очень высоких температур в электропечах. При этом в присутствии катализатора аморфный углерод постепенно превращается в кристаллический графит.

Графит имеет весьма широкое и разнообразное применение. В порошкообразной форме его часто

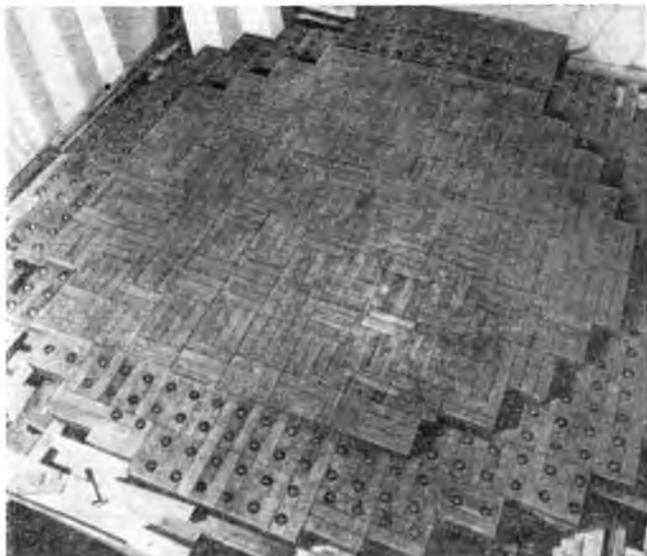
используют в качестве смазки, особенно в условиях высоких температур и давлений. Будучи смешан с маслом или жиром, он повышает температуру, при которой смазкой можно безопасно пользоваться. Карандашные грифели состоят из графита, смешанного с глиной и воском в различных соотношениях в зависимости от требуемой твердости грифеля.

Из графита изготавливают тигли для плавления металла в электропечах и электроды. Ядерные реакторы, производящие плутоний и радиоактивные изотопы, конструируют из чистых графитовых брусков и урана (рис. 126), как это описано в одной из предыдущих глав. Недавно сообщалось о производстве графитосодержащего материала, обладающего прочностью металла и антифрикционными свойствами графита. Этот материал прошел испытания в подшипниках автомобильных моторов и, по-видимому, найдет в дальнейшем широкое применение.

Алмазы находят в различных странах мира, но главным их источником служат шахты Южной Африки. Добываемые в шахтах алмазы, как правило, невелики по размерам и окрашены в темный цвет; такие алмазы называют бортами, алмазными осколками или промышленными алмазами. Поскольку алмаз является наиболее твердым из известных веществ, он находит широкое промышленное применение для изготовления стеклорезущего инструмента, буров, используемых при прохождении горных пород, и шлифовальных кругов. Более широко известны идеально кристаллизованные прозрачные алмазы — драгоценные камни. Вес таких алмазов выражают в каратах (1 карат равен 0,2 г). Самый крупный алмаз, когда-либо найденный, весил 3024 карата до того, как был разрезан на меньшие драгоценные камни. По сравнению с другими формами углерода алмазы исключительно дороги.

Еще с того времени, когда Лавуазье в 1792 году показал, что алмаз

Р и с. 126. Фотография, снятая во время монтажа ядерного реактора Чикагского университета. Этот реактор состоит из чередующихся слоев графита, содержащих уран, и «мертвых» графитовых блоков. «Мертвый» слой графита почти уложен; в нижнем слое видны урановые стержни.



и графит являются аллотропными формами углерода, ученые и инженеры стремились получить искусственные алмазы. В 1954 году в исследовательских лабораториях фирмы «Дженерал Электрик» были синтезированы маленькие алмазы. Для этой цели графит подвергали высокому давлению при высокой температуре (приблизительно 100 000 атм и 1650°) в присутствии троилита (FeS). Менее чем за три года этим способом удалось получить свыше 100 000 каратов промышленных алмазов. В 1961 году эти же лаборатории сообщили о синтезе алмазов весом до 1 карата, однако эти алмазы не были достаточно прочными для применения в промышленности*.

Аморфные формы углерода. При нагревании дерева, сахара, скорлупы орехов, костей и угля в отсутствие воздуха выделяются жидкости и газы и остаются древесный или животный уголь, т. е. неочищенный углерод. Этот процесс называется деструктивной перегонкой и дает,

кроме указанных веществ, много ценных летучих продуктов.

Древесный уголь горит бездымным пламенем и применяется в некоторых странах в качестве топлива. Кроме того, он находит применение в металлургии при производстве некоторых сталей, а также для производства черного пороха.

Некоторые типы углей, полученных из органических веществ, в особенности костяная чернь и уголь из скорлупы кокосовых орехов, обладают исключительно высокой адсорбционной способностью (рис. 127). Адсорбционная емкость увеличивается в результате обработки раскаленного добела угля перегретым паром. Продукт, называемый активированным углем, быстро адсорбирует ядовитые газы из воздуха и красящие вещества из раствора. Активированный уголь из скорлупы кокосовых орехов используется в противогазах, а активированная костяная чернь применяется для обезбачивания растворов сахара и других окрашенных растворов.

При неполном сгорании природного газа образуется так называемая газовая сажа. Аналогичный продукт, ламповая сажа, получается при охлаждении дымящего пламени нефти. Эти вещества применяются в про-

* В СССР наряду с широкой разработкой богатейших алмазных месторождений налажено промышленное получение искусственных алмазов.— *Прим. ред.*



Р и с. 127. Адсорбция паров брома активированным древесным углем.

изводстве туши, ленты для пишущих машинок, копировальной бумаги, типографской краски и резиновых изделий (автопокрышек и пр.). Прибавление газовой сажи к резине при производстве автопокрышек повышает прочность их на растяжение и увеличивает срок службы. Шинная промышленность потребляет большие количества газовой сажи.

Нагревание угля в печи при ограниченном доступе воздуха приводит к образованию кокса (рис. 128). Кокс при горении дает мало огня и совсем не дает дыма; поэтому он служит очень хорошим, хотя и дорогостоящим, топливом для домашнего обихода. Он широко применяется при выплавке железа и в других металлургических процессах.

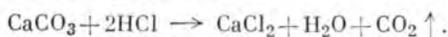
Двуокись углерода. Двуокись углерода, или углекислый газ, образуется при взаимодействии углерода с кислородом. При соединении углерода с другими элементами почти всегда образуются ковалентные связи. Углекислый газ находит очень широкое

биологическое и промышленное применение. Он содержится в атмосфере в концентрации примерно 0,03%, а в воде океанов растворено в 20—30 раз большее его количество. Газы, выделяющиеся из подземных образований в районах вулканической активности, содержат значительные количества двуокиси углерода.

Двуокись углерода легко получить сжиганием углерода в присутствии избытка кислорода:



В лаборатории двуокись углерода получают действием соляной кислоты на мрамор. При этом протекает следующая реакция:



В промышленном масштабе углекислый газ получают как побочный продукт при производстве спиртов ферментацией. После очистки газ хранят в стальных баллонах под давлением.

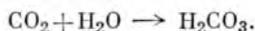
Двуокись углерода в нормальных условиях представляет собой газ без цвета и запаха, но со слегка кисловатым вкусом. Под давлением



Р и с. 128. Горящий уголь в определенный момент гасят и получают кокс.

60—70 атм большая часть газа сжимается (например, в стальных баллонах). При открывании баллона и выпуске двуокиси углерода в сосуд большего объема она быстро охлаждается до температуры -80° , в результате чего часть ее превращается в белое твердое вещество. Этот «снег» прессуют в блоки и получают так называемый сухой лед. Очень низкая температура сухого льда и удобство обращения с ним позволяют использовать его для различных целей охлаждения. Наибольшее количество сухого льда расходуется на хранение мороженого (рис. 129).

Двуокись углерода растворяется в воде с образованием очень слабой угольной кислоты:



Если раствор двуокиси углерода в воде готовить под давлением, то получается содовая вода, широко применяющаяся при изготовлении газированных вод и других напитков.

Оксид углерода. Горение углерода при ограниченном доступе кислорода приводит к образованию окиси углерода:



Это же соединение получается в коксовой печи при прохождении углекислого газа, образующегося в результате горения угля, через раскаленный уголь:



Оксид углерода представляет собой газ без запаха и цвета: в отличие от двуокиси углерода этот газ горит в воздухе и не растворяется в воде. Голубое пламя горящей окиси углерода можно видеть над слоем раскаленного угля в коксовой печи. Оксид углерода очень ядовит. Вдыхание воздуха, содержащего всего лишь 0,05% окиси углерода, вызывает головную боль, головокружение и даже обморок, продолжающиеся несколько часов. Вдыхание



Р и с. 129. Эта фотография показывает применение сухого льда при упаковке мороженого.

выхлопных газов автомобиля, содержащих 7% окиси углерода, приводит к смерти в течение нескольких минут.

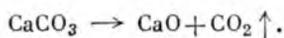
Оксид углерода применяют в качестве восстановителя в процессе восстановления окиси железа до металлического железа:



Ее используют и в других металлургических процессах для восстановления окислов металлов. Большие количества окиси углерода расходуются на производство синтетического метилового спирта, альдегидов, кетонов, органических кислот и цианидов.

Карбонаты. Карбонаты широко распространены в природе, главным образом в виде известняка (карбоната кальция). Растворение известняка грунтовыми водами с последующей медленной кристаллизацией приводит к образованию сталактитов и сталагмитов в пещерах. Другими формами карбоната кальция являются мрамор, ракушник, кораллы, мел. Большие количества известняка используются в дорожном строитель-

стве и в производстве цемента; мрамор и известняк применяются для получения больших количеств извести и углекислого газа. При обжигании известняка в печи выделяется углекислый газ и остается известь, как это видно из следующего уравнения:



Известь, получающаяся в этом процессе, используется главным образом для производства гипса и строительных растворов, а также в качестве флюса в металлургии. Ее применяют для умягчения воды, при дублении кожи и в производстве стекла и бумаги.

Другой очень важный карбонат — это карбонат натрия, также встречающийся в природе часто в смеси с другими солями, например с бикарбонатом натрия. Месторождения карбонатов имеются в ряде стран мира. Однако природных источников карбоната натрия недостаточно для удовлетворения потребности в нем, и поэтому большие количества его вырабатывают искусственно по так называемому методу Сольвэ; получаемый таким образом карбонат натрия носит название кальцинированной соды. В процессе Сольвэ для получения карбоната и бикарбоната натрия используют довольно сложную аппаратуру по переработке аммиака, углекислого газа, хлорида натрия и известняка. Процесс этот циклический, причем сырьем служат только хлорид натрия и известняк.

Кальцинированная сода находит весьма широкое применение в производстве стекла, мыла, текстиля и бумаги, и поэтому мировое производство ее стоит на высоком уровне. Кроме того, сода используется для умягчения воды; она находит применение на многих предприятиях химической промышленности.

Бикарбонат натрия NaHCO_3 , также получающийся по методу Сольвэ, называется питьевой содой и широко используется в хлебопекарной промышленности и в домашнем обиходе. О его применении для ней-

трализации кислот и при изготовлении огнетушителей уже говорилось.

КРЕМНИЙ

Кремний занимает второе место среди элементов группы углерода; как и углерод, кремний является неметаллом. Во многих отношениях химия кремния сходна с химией углерода, однако в отличие от тысяч углеводородов, изучаемых органической химией, главные соединения кремния содержат кислород.

По распространенности в земной коре кремний уступает только кислороду. Двуокись кремния SiO_2 встречается в виде песка, кремния и кварца, а силикаты металлов — в виде горных пород, почвы и глины. В чистом виде кремния в природе нет, но его можно получить восстановлением SiO_2 магнием или SiCl_4 натрием.

Соединения кремния. Кремний соединяется с водородом, кислородом и металлами, образуя множество разнообразных соединений. Кремневодороды не так многочисленны и устойчивы, как углеводороды; известна группа соединений, называемых силанами, состоящая из силана SiH_4 , дисилана Si_2H_6 , трисилана Si_3H_8 и тетрасилана Si_4H_{10} . Важное значение имеет ферросилиций, применяемый в производстве кремнистой стали.

Двуокись кремния SiO_2 в виде песка или кварца используется для получения многих важных соединений. При нагревании ее с карбонатом натрия образуется силикат натрия Na_2SiO_3 , концентрированный раствор которого известен под названием жидкого стекла, применяемого, в частности, для хранения яиц. Гель кремневой кислоты получается при прибавлении к силикату натрия соляной кислоты в определенных условиях:



Кремневую кислоту превращают в силикагель нагреванием при пони-

женном давлении. Силикагель представляет собой очень пористый материал с колоссально развитой поверхностью; силикагель находит широкое применение в качестве адсорбента для газов и как осушающий агент. Фильтровальную бумагу, пропитанную кремневой кислотой, используют для хроматографического разделения жирных кислот и других липоидных материалов, растворенных в органических растворителях.

Стекло. Как было отмечено в главе 1, процессы стекловарения были известны еще за 3000—4000 лет до н. э. Исходные материалы, необходимые для производства стекла (песок, карбонат натрия и карбонат кальция), уже тогда были вполне доступны. Стекло, которое в те далекие времена изготовляли, подобно современному стеклу, применяющемуся для окон, изготовления бутылок, лампочек накаливания и люминесцентных ламп. Этот сорт стекла носит название известково-натриевого, или мягкого, стекла и изготавливается в огромных печах, непрерывно выгружающих вязкую расплавленную массу в автоматические формовочные машины, работающие с большой скоростью. Известково-натриевое стекло составляет приблизительно 90% общего промышленного производства стекла.

Изменяя состав шихты, получают тысячи различных сортов стекла, в которые входят по крайней мере 60 различных элементов. Боросиликатное стекло, называемое также стеклом пирекс, изготавливают из окиси бора, окиси алюминия, песка и карбоната натрия. Это стекло имеет очень малый коэффициент расширения и поэтому термостойчиво, хорошо переносит резкие изменения температуры и не поддается действию химически активных веществ. Его используют для всех типов лабораторной стеклянной посуды (рис. 130), деталей печей, трубопроводов и прожекторов. Свинцовое стекло, содержащее сравнительно большое количество окиси свинца,



Р и с. 130. Искусный стеклодув, изготавливающий сложный лабораторный прибор.

обладает отличными оптическими свойствами и применяется для изготовления линз и призм. Его используют также в качестве экрана, защищающего от радиации. Алюмосиликатное стекло близко к боросиликатному, но содержит больше алюминия. Этот сорт стекла обладает хорошими электрическими и химическими свойствами, оно очень устойчиво по отношению к резким скачкам температуры и имеет высокую температуру размягчения. Благодаря этим свойствам алюмосиликатное стекло применяют для изготовления телевизионных трубок, высокотемпературных термометров, огнеупорной посуды и окошек космических кораблей. Викор — стекло, содержащее 96% окиси кремния, также сходно с боросиликатным стеклом, но в процессе его получения удаляются почти все элементы и остается почти чистая окись кремния. По термическим, химическим и электрическим свойствам это стекло превосходит пирекс и алюмосиликатное стекло; оно применяется для изготовления высокотемпературной лабораторной посуды, окошек космических кораблей и конических головок управляемых снарядов.



Р и с. 131. Из пирокерама делают конические головки управляемых снарядов и кухонную посуду.

Из других специальных сортов стекол можно еще назвать оптическое стекло, стеклянное волокно, опаловое стекло, фоточувствительное стекло и стекло, поглощающее радиацию.

К е р а м и к а. Керамические материалы, такие, как фаянс, фарфор, кирпичи и черепица, изготавливают из силикатсодержащих глин. Фарфоровые изделия делают из каолина, имеющего приближенный состав $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Различные глины смешивают с такими материалами, как кварц и кремний, измельчают с водой, придают изделиям соответствующую форму и обжигают при высокой температуре. Затем изделия, если это нужно, покрывают глазурью и снова обжигают. Красный строительный кирпич делают из глины, содержащей железо; в огнеупорном кирпиче содержится большое количество SiO_2 . Фарфоровые изделия для химических лабораторий, различное оборудование для прачечных и больниц — все это делается из белого каолина и по-

крывается глазурью, устойчивой к большинству химических реагентов.

С т е к л я н н а я к е р а м и к а. За последние годы значительный размах получили исследования, направленные на изыскание таких материалов, свойства которых мало подвержены влиянию высоких температур. В частности, в таких материалах очень нуждаются управляемые снаряды и космические корабли. Многие окислы, входящие в состав стекла, обладают превосходной температурной устойчивостью в кристаллическом состоянии. Стекло же представляет собой переохлажденное хрупкое вещество, по природе своей не кристаллическое. Введением в состав стекла некоторых веществ, например двуокиси титана, можно добиться такого положения, при котором в стекле начнут зарождаться и расти кристаллы. Получающийся в результате такого процесса мелкокристаллический материал представляет собой стеклянную керамику, носящую название «пирокерам». Некоторые сорта пиро-

керама производят для специальных целей, в том числе для радарных головок сверхзвуковых управляемых снарядов, изоляционных материалов электронных ламп, а также огнеупорной посуды (рис. 131). Продукт, называемый «фотокерам», можно обрабатывать химически и применять для изготовления множества различных электронных приборов. Пирокерамические плитки толщиной около 5 мм можно нагревать до 700°, а затем опускать в ледяную воду, и при этом они не трескаются. Другие изделия из стеклокерамики выдерживают температуры до 1800°.

Цемент. Цемент представляет собой в основном смесь известняка с глиной, хотя обычно он содержит и окислы кремния, кальция, алюминия, магния и железа. Можно также смешивать с известняком и глиной в определенных соотношениях такие материалы, как шлаки доменных печей, ракушник и мел. Приготовленную смесь измельчают и нагревают в длинных вращающихся печах при 1500°; образующаяся при этом масса называется клинкером. Сильно измельченный клинкер и представляет собой цемент. Для снижения скорости схватывания к цементу прибавляют гипс (CaSO_4); в состав быстро схватывающихся цементов вводят большое количество окиси алюминия и некоторые сложные органические соединения.

СЕРА

Сера имеет интересную историю. Она была известна еще в древние времена, а позже применялась в качестве дезинфицирующего средства. Сера — второй после кислорода элемент группы VIA периодической таблицы. Кислород уже рассмотрен в главе 7.

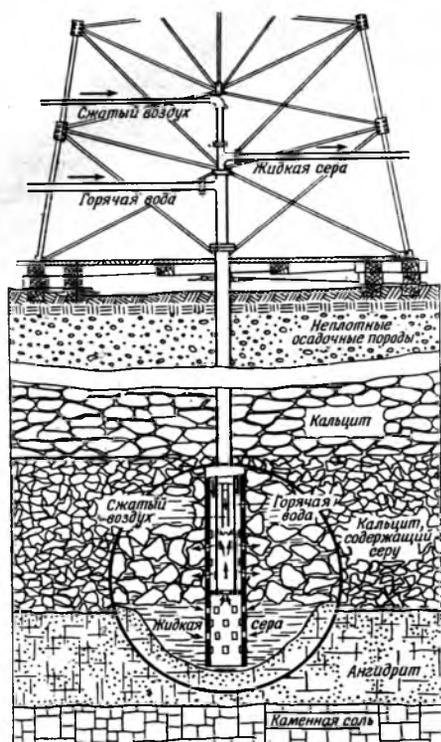
Распространенность в природе. Сера встречается как в виде элемента, так и в неорганических и органических соединениях. Залежи серы часто обнаруживают в районах вулканической активности в разных

странах мира. В частности, большие месторождения имеются в Японии, на Сицилии и в США. Неорганические сульфиды и сульфаты металлов часто встречаются в различных рудах, а также в виде минералов, например гипса или сульфата магния. Основными органическими соединениями серы являются белковые материалы в тканях животных и растений.

Получение. Большие количества серы получают из самородных месторождений в вулканических областях, особенно на Сицилии. Отвалы содержащих серу горных пород поджигают снизу, и тепло, развивающееся при ее горении, расплавляет верхние слои серы. Жидкость стекает в специальные формы и затвердевает в виде «комковой серы». До 1900 года этим методом получали почти всю серу, применявшуюся в промышленности.

После открытия больших месторождений серы в Луизиане и Техасе (США) предпринимались многочисленные попытки извлечения ее из жил, залегающих на глубине до 300 м. Способ извлечения больших количеств серы из этих залежей был разработан Германом Фрашем в 1890 году. По этому способу в слой серы вводят несколько концентрических труб и по внешней, самой большой, трубе нагнетают под давлением около 7 атм воду, нагретую до 170°. Поскольку сера плавится при 113°, горячая вода расплавляет ее, а горячий воздух, нагнетаемый по внутренней, самой узкой, трубе, гонит смесь расплавленной серы и воды на поверхность через третью трубу, среднюю по диаметру (рис. 132). Жидкую серу собирают в большие деревянные чаны, где она затвердевает. Многие месторождения серы, разрабатываемые таким образом, дают ежедневно до 500 т серы 99,5%-ной чистоты.

Свойства. Обычно сера представляет собой желтое твердое вещество, лишенное вкуса и запаха. Аналогично углероду она образует несколько



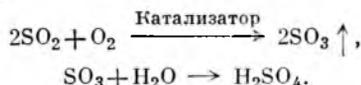
Р и с. 132. Схематическое изображение работы серной скважины.

аллотропных форм. Так, например, ниже 96° сера кристаллизуется из раствора в виде ромбических кристаллов, тогда как при охлаждении после нагревания выше 114° она образует моноклинные кристаллы. Аморфная форма, называемая пластической серой, получается при выливании расплавленной серы в холодную воду.

В химическом отношении сера весьма реакционноспособна, особенно при нагревании. Она образует соединения практически со всеми металлами, водородом, углеродом, кислородом и хлором. При реакциях с металлами сера, как и другие элементы группы кислорода, обладает ярко выраженным свойством присоединять два электрона металла и образовывать ионную связь. С другими элементами, например с водородом, образуются две ковалентные связи. Сероводород обычно получают действием кислоты на сульфиды метал-

лов; его используют для качественного обнаружения различных металлов, так как металлы, соединяясь с сероводородом, образуют нерастворимые осадки сульфидов, окрашенные в разные цвета. Окислы серы получают сжиганием серы в воздухе или кислороде. Обычно при этом образуется двуокись серы, или сернистый ангидрид SO_2 ; при более высоких температурах и в присутствии катализатора получается трехокись серы, или серный ангидрид SO_3 . Двуокись серы применяется в больших количествах для отбеливания бумаги и текстиля и в ограниченных количествах в качестве охлаждающего агента в холодильниках.

Серная кислота. Это, безусловно, наиболее важное соединение серы. Серную кислоту получают из сернистого ангидрида по следующим реакциям:



Сернистый ангидрид образуется при сжигании расплавленной серы в специальных печах. Производственная потребность в расплавленной, а не порошкообразной сере привела к созданию специальных танкеров, рассчитанных на перевозку 16 000 т расплавленной серы при температуре около 125° (рис. 133).

Наиболее распространен контактный метод производства серной кислоты. В этом процессе сернистый ангидрид окисляется до серного ангидрида при повышенных температурах в присутствии катализатора. Примеси, отравляющие катализатор, например мышьяк, следует удалять до превращения SO_2 в SO_3 . С этой целью газ пропускают через ряд башен, в которых удаляются частицы пыли, газ промывается, высушивается и подвергается обработке для удаления мышьяка и лишь затем превращается в серный ангидрид. Получающийся серный ангидрид поглощается 98%-ной серной кисло-



Р и с. 133. Завод в Луизиане, США, производящий 16 000 т расплавленной серы с температурой около 125°.

той, образуя дымящую серную кислоту, или олеум. Затем путем добавления определенного количества воды из олеума получают 98%-ную серную кислоту.

Серную кислоту используют главным образом для производства удобрений; большие количества ее расходуются в других отраслях химической промышленности и в нефтеобработывающей промышленности для очистки нефтепродуктов. Кроме того, серная кислота применяется в промышленности взрывчатых веществ, красителей, в текстильной промышленности; она находит применение при травлении стали. Ввиду того что серная кислота очень широко используется во многих отраслях промышленности как мирного, так и военного характера, объем ее годового производства часто считают показателем производственного потенциала страны.

АЗОТ

Азот был открыт Даниелем Резерфордом в 1772 году и назван так Лавуазье в 1777 году (название происходит от греческого слова «азос» — не поддерживающий жизни).

Азот — первый член группы VA периодической таблицы. В этой группе, кроме азота, важным неметаллом является фосфор, рассматриваемый ниже.

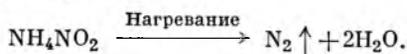
В свободном состоянии азот встречается в большом количестве в атмосфере — над каждым квадратным метром земной поверхности в воздухе содержится почти тонна азота. Месторождения неорганических соединений азота расположены преимущественно в Чили и Южной Африке. В Чили, например, обнаружен слой нитратов натрия и калия длиной более 350 км, шириной около 3,5 км и толщиной около 1,5 м. Азот входит в состав органических соединений — белков животного и растительного происхождения, протоплазмы и более простых органических веществ, участвующих в жизненных процессах. Растения обладают способностью превращать неорганические соединения азота, такие, как нитраты, в азотсодержащие органические соединения. Некоторые растения, например бобовые, могут усваивать азот из воздуха и синтезировать важные для жизни азотсодержащие органические вещества. Некоторые бактерии в корнях растений осуществляют так назы-



Р и с. 134. Простая схема, показывающая круговорот азота.

ваемое связывание азота. Люди и животные нуждаются в растениях как источнике азотсодержащих органических соединений для синтеза белков тканей. После гибели и разложения растений и животных азот возвращается в почву и в воздух, совершая таким образом круговорот (рис. 134).

Получение. Азот можно получить из воздуха, если удалить из него кислород. Наиболее просто это достигается пропусканием сухого воздуха над горячей медной стружкой. Получаемый таким способом азот содержит примеси двуокиси углерода, аргона и других инертных газов. Чистый азот для лабораторных целей получают нагреванием нитрита аммония:



Нитрит аммония, очень нестойкое соединение, получают непосред-

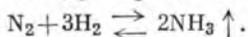
ственно перед использованием из смеси хлорида аммония и нитрита натрия. В больших количествах азот и кислород получают дистилляцией жидкого воздуха (описание процесса дано в гл. 7).

Азот представляет собой газ без цвета, запаха и вкуса; он обладает незначительной растворимостью в воде. В химическом отношении азот не очень реакционноспособен, но при высоких температурах образует нитриды с некоторыми металлами и соединяется с водородом в присутствии катализатора, образуя аммиак.

Наиболее важное применение азот находит в промышленном производстве аммиака. Кроме того, его иногда применяют в жидком виде для охлаждения замороженных скоропортящихся продуктов питания при перевозках. Применяемое при этом оборудование очень несложно, и его легко разместить в различных перево-

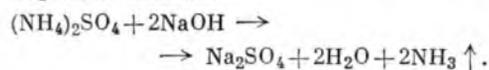
зочных средствах. Такой способ может оказаться не менее экономичным, чем применение механических холодильников.

Аммиак. Это соединение, имеющее очень важное значение, было впервые синтезировано из азота и водорода по методу Фрица Габера:



Габер нашел, что для осуществления этой реакции необходимо давление 200 атм, температура 500° и присутствие соответствующего катализатора. Процесс Габера был впервые применен в Германии во время первой мировой войны: аммиак тогда предназначался для использования в промышленности взрывчатых веществ. Позднее метод подвергся некоторым видоизменениям, состоявшим в применении новых катализаторов и проведении процесса при более высоких давлениях. Синтез аммиака из азота и водорода — один из важнейших процессов связывания азота, осуществленный человеком.

В лабораторных условиях аммиак получают нагреванием соли аммония со щелочью. Так, сульфат аммония реагирует с гидроксидом натрия, образуя аммиак:



Аммиак — бесцветный газ с едким запахом, очень хорошо растворимый в воде. Большие количества аммиака используются для производства удобрений, а также азотной кислоты и нитрата аммония, применяющихся в промышленности взрывчатых веществ. Кроме того, аммиак применяют в процессе Сольве для производства карбоната аммония, а также для охлаждения и производства льда.

Окислы азота. Известно несколько окислов азота, но здесь рассматриваются всего три наиболее важных. Закись азота N_2O представляет собой бесцветный газ со сладковатым запахом; обычно ее получают осторожным нагреванием нитрата



Рис. 135. Установка для анестезии с использованием закиси азота в операционной.

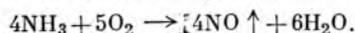
аммония. Иногда закись азота называют веселящим газом; в смеси с кислородом ее применяют в качестве анестезирующего средства (рис. 135). Окись азота NO — бесцветный газ с резким запахом, мало растворимый в воде. Впервые окись азота получили еще в 1766 году пропусканием электрической искры через смесь азота с кислородом. Из окиси азота легко получить азотную кислоту, применяющуюся в производстве взрывчатых веществ и удобрений; этот процесс был очень широко распространен до тех пор, пока не появился процесс Габера. Двоокись азота NO_2 представляет собой красновато-коричневый сильно ядовитый газ. Ее можно получить из окиси азота и кислорода или действием концентрированной азотной кислоты на металлическую медь. Двоокись азота весьма реакционноспособна и легко соединяется с водой, образуя азотную кислоту.

Азотная кислота. В течение нескольких столетий азотную кислоту

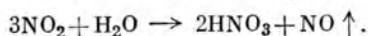
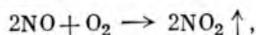
получали действием концентрированной серной кислоты на нитрат натрия:



И теперь ее иногда получают этим способом в больших чугунных ретортах. В лаборатории эту реакцию проводят в стеклянной реторте, используя в качестве холодильника стеклянную колбу. Реже азотную кислоту получают из окиси азота, образующейся при действии электрической дуги на смесь азота с кислородом. Наиболее важным и современным методом получения азотной кислоты является процесс Оствальда, состоящий в каталитическом окислении аммиака. Метод основан на реакции, протекающей при пропускании смеси аммиака с воздухом при температуре выше 800° над катализатором, состоящим из платиновой сетки; при этом около 95% аммиака окисляются до окиси азота:



Окись азота превращается в двуокись азота, а затем в азотную кислоту в соответствии со следующими уравнениями:



Азотная кислота является типичной сильной кислотой и обладает всеми свойствами сильных кислот, описанными в одной из предшествующих глав. Она служит очень активным окислителем и применяется во многих окислительно-восстановительных реакциях. Кроме того, азотная кислота благодаря своей хорошей нитрующей способности используется для получения многих органических соединений. Так, из целлюлозы получают нитроклетчатку, или пироксилин, а из циклических органических соединений — взрывчатое вещество тринитротолуол, а также некоторые красители.

Из атмосферного азота удалось наладить производство аммиака по методу Габера и азотной кислоты по методу Оствальда. Оба эти соеди-

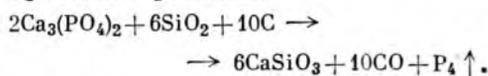
нения положены в основу различных отраслей промышленности, производящих множество важных продуктов.

ФОСФОР

Фосфор открыл алхимик Бранд, получивший его из мочи в 1669 году.

Как и азот, фосфор встречается в природе в составе органических и неорганических соединений. Фосфорсодержащие минералы, такие, как фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, имеются в виде залежей во многих странах мира. Кости и зубы животных содержат фосфат кальция. Вообще фосфор является необходимой составной частью всех живых клеток животных и растений; особенно богаты органическими соединениями фосфора мозг и нервные клетки.

Получение. Элементарный фосфор получают нагреванием фосфоритной руды с песком и коксом в электрической печи (рис. 136). При этом протекает реакция:

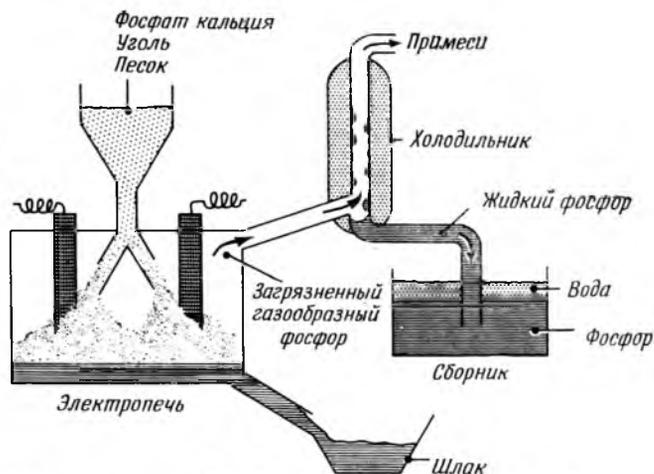


Пары фосфора выходят из отверстия в верхней части печи и конденсируются в холодной воде. Твердый фосфор формуют в небольшие бруски и хранят под водой.

Свойства. Элементарный фосфор существует в нескольких аллотропных формах, подобно рассмотренным ранее углероду и сере. Наиболее важными из них являются белая и красная формы.

Свежеприготовленный фосфор представляет собой желтовато-белое воскообразное твердое вещество, плавящееся при 44° и возгорающееся приблизительно при 35° . Он очень ядовит, и поэтому его следует хранить только под водой с принятием необходимых мер предосторожности. Белый фосфор нерастворим в воде, но хорошо растворим в сероуглероде. Если белый фосфор нагревать в присутствии следов иода без

Р и с. 136. Схема работы фосфорной печи.



доступа воздуха, то он легко переходит в красную форму. Красный фосфор заметно отличается от белого. Он плавится при 500° , не возгорается самопроизвольно на воздухе и не ядовит. Красный фосфор существует в мелкокристаллической форме и не растворяется в сероуглероде. При горении фосфор дает плотное белое облако окисла P_2O_5 ; это его свойство используется для создания дымовых завес.

Спички. Главное применение элементарный фосфор находит в производстве спичек. Раньше спички делали из белого фосфора, который при трении легко загорался, но создавал опасность хронического отравления для рабочих спичечной промышленности. Для производства современных спичек применяют красный фосфор и сульфид P_4S_3 . Головку спички, зажигающейся при трении о любые поверхности, делают из смеси P_4S_3 и горючего вещества, такого, как сера, и окислителя, такого, как хлорат калия; к этой смеси прибавляют клей, крепко связывающий ее со спичкой. Последнюю обычно пропитывают фосфатом аммония для предотвращения тления после того, как спичка потушена. Тепло от трения головки спички о поверхность вызывает загорание сульфида фосфора; затем огонь передается остальному материалу головки и, наконец, дереву спички.

Фосфорная кислота. При действии воды на фосфорный ангидрид P_2O_5 могут образоваться три различные кислоты: метафосфорная HPO_3 , пирофосфорная $H_4P_2O_7$ и ортофосфорная H_3PO_4 . Наиболее важной из них является ортофосфорная кислота, представляющая собой бесцветные, распыляющиеся на воздухе кристаллы. Продается обычно 85%-ный водный раствор H_3PO_4 , имеющий консистенцию густого сиропа.

Ортофосфорная кислота применяется для снятия ржавчины с листовых сталей и для подготовки стальных листов для окраски; этот процесс широко применяется в автомобильной промышленности. Часто эту кислоту используют в качестве катализатора при проведении органических реакций, например в производстве важных органических соединений — спиртов. Натриевые соли фосфорных кислот находят множество применений как в промышленности, так и в домашнем обиходе. Тринатрийфосфат, часто называемый моющим порошком, применяют для умягчения воды и для обработки воды котельных установок. Мононатрийфосфат используют для приготовления пекарных порошков и фармацевтических препаратов. Гексаметафосфат натрия $(NaPO_3)_6$ служит очень хорошим средством для обработки жесткой воды, так как образует неосаждающийся комплекс с ионами кальция. Пирофосфат натрия

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ является одной из основных составных частей мыл и мыльных порошков, так как предотвращает образование частиц грязи или нерастворимых карбонатов кальция и магния на поверхности тканей, стирающихся в жесткой воде. Это обусловлено его способностью диспергировать твердые частицы в довольно устойчивую суспензию. Растворы пирофосфата натрия имеют меньшие значения рН, чем растворы моющих порошков, например тринатрийфосфата, и их можно применять для стирки шелковых и шерстяных изделий. Фосфат аммония применяется для придания огнеустойчивости текстильным изделиям и дереву.

Удобрения. Для обеспечения надлежащего поступления фосфора, необходимого для питания растений, в почву следует вносить удобрения, содержащие этот элемент. Из тонкоизмельченной фосфоритной руды фосфор постепенно переходит в почву, но, конечно, предпочтительнее применять более растворимые удобрения. В результате прибавления к фосфоритной руде серной кислоты

образуется пастообразная масса, называемая суперфосфатом. Содержащийся в суперфосфате кислый фосфат кальция более легко доступен растениям, нежели нерастворимый фосфат кальция. Тройной суперфосфат, содержащий примерно втрое больше фосфора, чем обыкновенный суперфосфат, получают из фосфоритной руды и фосфорной кислоты. Все возрастающий спрос на удобрения вызвал в последние годы появление новых типов фосфатных продуктов. Одним из таких удобрений является двойной фосфат магния и аммония; это негорючее, долго сохраняющееся удобрение (рис. 137).

ДРУГИЕ НЕМЕТАЛЛЫ

Подробное рассмотрение свойств и реакций всех неметаллов, расположенных в правом верхнем углу периодической таблицы (см. рис. 125), выходит за пределы этой книги. Ограничимся кратким рассмотрением бора и селена.

Бор. Этот элемент был открыт в 1808 году Дэви и Гей-Люссаком. В свободном состоянии в природе он не встречается. Известны залежи соединения бора — буры, например, в западной части США; борная кислота содержится в некоторых источниках вулканического происхождения. Большие количества чистого бора получить трудно (большинство методов дает загрязненный продукт). При восстановлении трихлорида бора BCl_3 водородом при температуре 1300° в присутствии платины на поверхности последней образуются черные кристаллы чистого бора.

Бор относят к неметаллам, так как его важнейшие химические свойства характерны для этой группы элементов. Он легко образует галогениды при взаимодействии с галогенами, а при окислении дает борную кислоту H_3BO_3 . Эта кислота образуется также при действии серной кислоты на буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Бор образует ряд гидридов, таких, как диборан B_2H_6 , и других соединений,



Рис. 137. Растение справа получало в качестве удобрения чистый фосфат аммония и магния.

например борогидрид натрия. Широко развернувшиеся исследования борогидридов показали, что их можно применять в отдельности и в смеси с $AlCl_3$ или $LiBr$ в качестве селективных восстановителей для различных функциональных групп в органических соединениях.

В течение многих лет наиболее важным соединением бора была бора, применявшаяся в домашнем обиходе в качестве очищающего и дезинфицирующего средства и умягчителя воды; бору используют в качестве флюса при пайке. Из бору получают борную кислоту, раствор которой обладает антисептическими свойствами и применяется для промывания глаз. Наиболее важный окисел бора B_2O_3 входит в состав стекла пирекс; этот окисел снижает коэффициент термического расширения стекла. Значительные количества соединений бора применяются в производстве стекловолокна, фарфоровой эмали, гербицидов и удобрений.

Сравнительно недавно множество промышленных применений нашли новые соединения бора. Борогидриды применяются в качестве селективных восстановителей в производстве лекарственных препаратов, спиртов и других органических соединений. Недавно полученное соединение бора с фосфором $[(CF_3)_2PBH_2]_3$ образует полимеры, устойчивые до температур порядка 1000° и использующиеся в качестве материалов в самолетостроении. Большое внимание привлекает возможность использования борогидридов и соединений бора с водородом и углеродом для высококачественных ракетных топлив. Теплотворная способность этих топлив довольно высока; так, например, декаборан $B_{10}H_{14}$ выделяет при горении около $16\,000$ ккал/кг, тогда как топливо JP-4 выделяет около $10\,000$ ккал/кг. Такого рода соединения бора добавляются к бензину для улучшения его характеристик.

Селен. Селен был открыт шведским химиком Берцелиусом в 1817 году. Он содержится в дыме, образующемся при горении пирита в процессе производства серной кислоты, а также в отстоях электролитических ванн после процесса очистки металлов путем электролиза. Селен можно получить в красной аморфной форме восстановлением селеновой кислоты. Наиболее устойчивая серая металлическая форма образуется из аморфной в результате нагревания в определенных регулируемых условиях. По своим аллотропным формам, по типам соединений и их реакциям селен сходен с серой. Так, селенистый водород H_2Se представляет собой газ, запах которого еще более устойчив и неприятен, чем запах сероводорода.

Применение селена обусловлено главным образом его необычными электрическими свойствами. Тонкая пленка селена на поверхности металла, например меди, железа или некоторых сплавов, образует систему, которая пропускает электрический ток от селена к металлу, но не в обратном направлении. Это явление положено в основу устройства селеновых выпрямителей, превращающих переменный ток в постоянный; такие выпрямители применяются, в частности, для зарядки аккумуляторов. Другое важное свойство систем селен — медь и селен — железо — это их способность генерировать электрический ток под действием света, причем сила возникающего тока пропорциональна интенсивности падающего света. Приборы, действие которых основано на этом явлении, называются фотоэлементами; они применяются в спектрофотометрах, измерителях интенсивности света и в регулирующих электрических схемах. В стекольной и керамической промышленности селен используют для придания изделиям красного цвета и для удаления нежелательной окраски, вызываемой присутствием следов железа.

Применение химических процессов при обработке и экстракции металлов можно проследить по крайней мере до 3500 года до н. э. По всей вероятности, первыми металлами, применявшимися еще в древнем Египте, были золото и медь, а за ними последовали свинец, олово, серебро и железо. Множество орнаментальных изделий из золота, серебра, меди, бронзы и свинца просуществовало долгие годы и по сей час является свидетельством искусства металлургов древности. Поиски алхимиками драгоценных металлов, таких, как золото и серебро, в значительной мере способствовали расширению химических знаний, хотя подчас и приносили вред в силу своей односторонней направленности. В США существует ряд старых разработок и поселений в тех районах, где в свое время производились интенсивные поиски золота. Даже и теперь различные месторождения золота привлекают к себе людей, стремящихся к быстрому и легкому обогащению.

Развитие различных отраслей металлургии, как известно, в огромной степени влияет на благосостояние народа и на уровень его жизни. В наш век проникновения человека в космическое пространство исследователи интенсивно работают над созданием металлов и сплавов, более лег-

ких и прочных, лучше выдерживающих высокие температуры и давления, нежели те материалы, которые известны в настоящее время.

Металлы занимают значительную часть периодической таблицы. Грубо их можно подразделить на активные, легкие, переходные и тяжелые металлы. Вообще говоря, трудно дать вполне исчерпывающее определение металла, хотя многие свойства являются общими для большинства этих элементов. Так, например, большинство металлов обладают металлическим блеском, хорошо проводят электричество и тепло и являются твердыми веществами при комнатной температуре. Если металлы взаимодействуют с другими элементами и образуют соли, то в таких соединениях металлы всегда существуют в виде положительных ионов. Как правило, металлы обладают большей твердостью, чем неметаллы (правда, натрий и калий — металлы очень мягкие, а ртуть при нормальных условиях представляет собой жидкость). Обычные металлы обладают ковкостью и тягучестью. Металл считается ковким, если из него можно выковать или прокатать очень тонкие листы, а тягучим, — если его можно вытянуть в тонкую проволоку. Ковкость и тягучесть присущи различным металлам в разной степени; наиболее ковкими и тягучими металлами являются золото и серебро. Можно, например, приготовить листки золота толщиной около 0,00001 мм, а 30 г золота можно вытянуть в нить длиной более 80 км.

В этой главе рассмотрены наиболее важные из обычных металлов и их сплавов. Поскольку железо и его сплав — сталь представляют собой металлы первостепенной важности, изложение начинается именно с них.

Железо — переходный тяжелый металл; положение железа в периодической таблице видно из рис. 138. Переходные металлы обладают близкими физическими свойствами, причем эта аналогия свойств распространяется как по вертикальным группам, так и по горизонтальным

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La (Лантаниды)	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
Ac (Актиниды)									

Р и с. 138. Положение переходных тяжелых металлов в периодической таблице.

рядам. В известной мере это обусловлено электронной структурой атомов переходных металлов, внешняя оболочка которых содержит один или два электрона, тогда как более глубоко лежащая оболочка не заполнена.

ЖЕЛЕЗО И СТАЛЬ

В течение веков человечество использовало небольшие количества железа, и только сравнительно недавно этот элемент приобрел особо важное значение в мировой экономике. Железо встречается в природе во многих соединениях, получение же его налажено на базе крупных месторождений железных руд. Для США наиболее важное значение имеет гематит (Fe_2O_3), но разрабатываются

и залежи лимонита ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и магнетита (Fe_3O_4). Богатые залежи железа находятся в районе Верхнего Озера; руду здесь добывают в больших открытых карьерах (рис. 139), перевозят на баржах через Великие Озера и доставляют к центрам черной металлургии. Большие месторождения железа имеются также на Аляске, в Бразилии, Лабрадоре и других странах.

Металлургия. Для извлечения железа из его руд окислы железа восстанавливают нагреванием в присутствии кокса и известняка. При горении кокса углерод соединяется с кислородом, образуя двуокись углерода:



Р и с. 139. Открытая разработка железной руды.

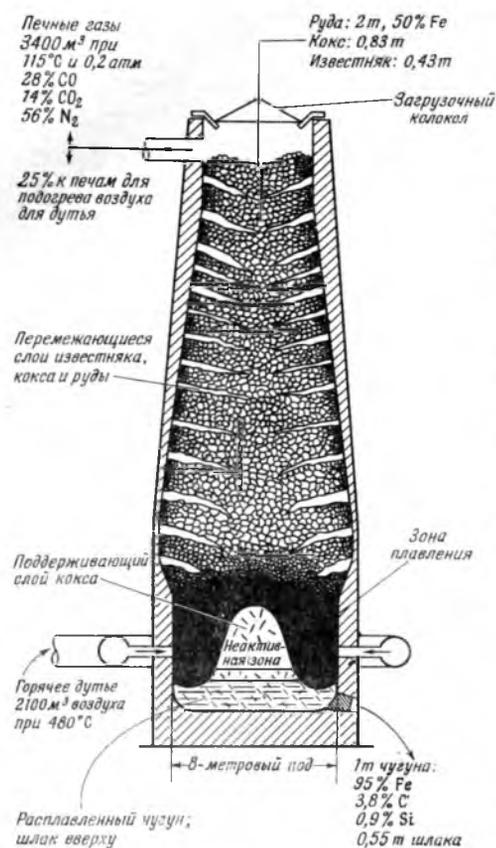


Рис. 140. Поперечный разрез обычной доменной печи с восьмиметровым подом, производящей ежедневно 1100 т чугуна.

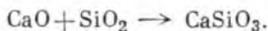
Двуокись углерода реагирует затем с раскаленным коксом, образуя окись углерода:



Последняя взаимодействует с рудой (окислом железа), образуя железо и двуокись углерода:



Кремнистые примеси, содержащиеся в руде, взаимодействуют с окисью кальция, образующейся при нагревании известняка:



Приведенные выше реакции протекают в доменной печи, размеры которой достигают 7,5 м в диаметре и 30 м в высоту (рис. 140). Ежедневно в печь загружают около 2300 т

железной руды, 1100 т кокса и 550 т известняка. Она потребляет за это время около 4600 т воздуха, производит 1100 т чугуна и дает около 450 т шлака. Руду, кокс и известняк поднимают на вершину печи в вагонетках и загружают в печь таким образом, чтобы не допустить выхода печных газов. В верхней части печи окислы железа восстанавливаются до металлического железа. В средней части окись кальция взаимодействует с двуокисью кремния, образуя шлак, состоящий главным образом из силиката кальция. Ниже зоны образования шлака находится область, температура в которой достаточно высока для того, чтобы железо и шлак расплавились; расплавленное железо и шлак стекают в нижнюю часть печи. Под зоной плавления расположена зона сгорания, в которую вводятся предварительно нагретый воздух или кислород; за счет сгорания кокса в этой зоне температура поддерживается на уровне приблизительно 1800°.

В нижней части печи расплавленный шлак всплывает на поверхность расплавленного железа; время от времени его удаляют из печи и собирают в большие кучи. Этот шлак можно использовать различным образом, например при строительстве дамб, шоссе и железных дорог, для производства цемента и получения шлаковой шерсти и пр.

Горячие печные газы выпускают из верхней части домы и используют для предварительного нагрева воздуха перед подачей его в зону сгорания, а также в качестве источника тепла для других нужд производства. Современные исследования в области производства стали сосредоточены на разработке процессов непосредственного восстановления железной руды до металлического железа. При этом железную руду высокой чистоты обрабатывают природным газом или восстанавливающим газом, содержащим водород и окись углерода. Если стоимость этого процесса будет не слишком велика, то он, вероятно, сможет пол-

ностью или частично заменить доменный процесс.

Расплавленное железо выпускают из домы примерно через каждые шесть часов и либо отливают в болванки или чушки, либо сохраняют в расплавленном состоянии для использования в производстве стали. Продукт, получающийся в результате доменного процесса, называется доменным чугуном; он содержит 3—4% углерода и примеси кремния, серы, фосфора и марганца.

Из доменного чугуна можно получить литейный и ковкий чугун, а также ковкое железо. Для получения литейного чугуна плавят доменный чугун с железным ломом и расплав выливают в металлические или песочные изложницы. В металлических изложницах расплав охлаждается быстро и становится твердым и хрупким; получающийся металл называется белым чугуном. В песочных изложницах охлаждение происходит медленно, а получающийся при этом серый чугун менее тверд и хрупок, чем белый, и легче поддается обработке. Для получения сплавов с улучшенными свойствами к литейным чугунам прибавляют небольшие количества различных металлов, например никеля, хрома, меди. Если литейный чугун переплавить и выдержать при температуре красного каления несколько дней, то после медленного охлаждения получается ковкий чугун. Этот сорт прочнее, чем серый чугун; его применяют для производства печей, радиаторов и пр.

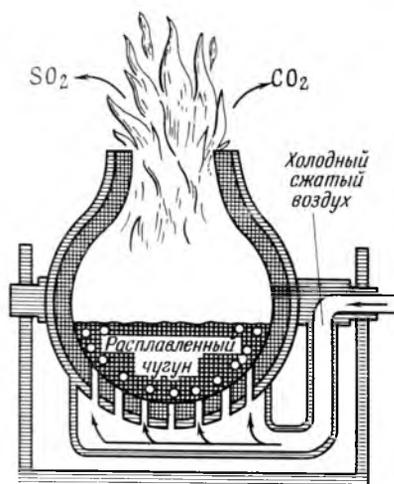
Сорт железа, обладающий ковкостью и тягучестью и поэтому легко поддающийся сварке и ковке, называется ковким железом. Ковкое железо получают посредством постепенного окисления и удаления из расплавленного доменного чугуна содержащихся в нем примесей. При этом вязкость металла увеличивается, и когда масса загустевает, ее выгружают из печи и прокатывают в листы. Конечным продуктом является почти чистое железо, содержащее около 1% шлака. Этот шлак не рас-

творяется в железе, а образует очень тонкие пленки. Прокатанное железо обладает большой прочностью, эластичностью и устойчивостью по отношению к коррозии и окислению. Ковкое железо широко применяется в производстве цепей, тросов для подъемников, труб, колосников, болтов, проволоки и проволочных сеток. В течение столетий его изготавливали вручную и лишь сравнительно недавно стали производить в пудлинговых печах. Значительно большие количества ковкого железа теперь производят из очищенного железа, обрабатывая его под паровым молотом для удаления избытка шлака. Этот сорт железа обладает ценными свойствами, и получение его экономически выгодно.

Губчатое железо получают восстановлением железной руды природным газом. Железо не плавится, а остается в виде мягкой губчатой массы. Этот сорт железа применяется для изготовления магнитов в моторах и различных электроприборах.

Сталь. Сталь представляет собой сплав железа с углеродом, содержащий очень малые количества тех же примесей, которые присутствуют в литейном чугуне. Содержание углерода в стали может изменяться от 0,1 до 1,5%; с возрастанием содержания углерода возрастает и твердость стали. В промышленности для производства стали обычно применяют три метода: бессемеровский процесс, мартеновский процесс и варку стали в электропечах.

Бессемеровский процесс. Для превращения доменного чугуна в сталь необходимо удалить из него большинство примесей. Способ удаления этих примесей посредством продувания воздуха через расплавленный доменный чугун разработал в 1852 году Уильям Келли, а в 1855 году его запатентовал Генри Бессемер. Конвертер Бессемера (рис. 141) представляет собой грушевидный стальной сосуд высотой около 4 м, футерованный dinasовым кирпичом. Конструкция конвертера



Р и с. 141. Схема конвертера Бессемера.

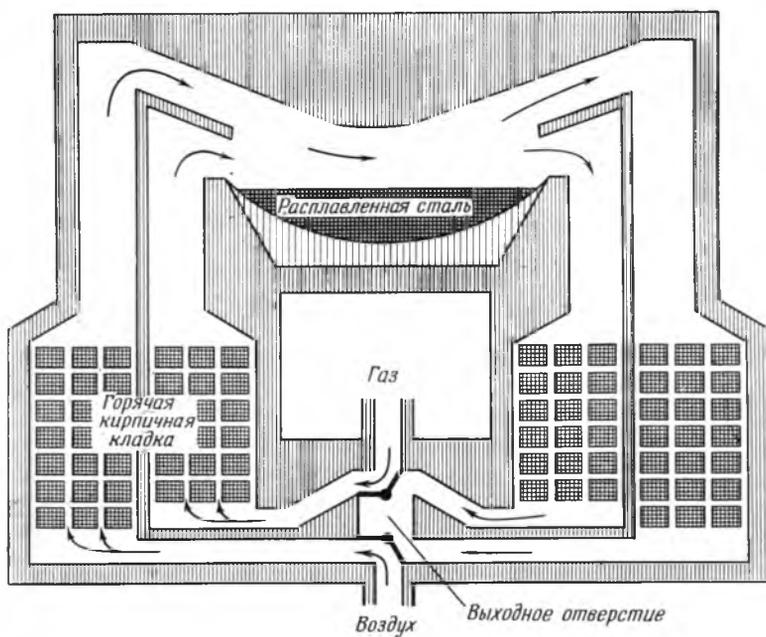
позволяет наклонять его для загрузки и выливания готового продукта. Сначала в конвертер, находящийся в горизонтальном положении, загружают 20—25 т расплавленного доменного чугуна, затем переводят конвертер в вертикальное положение и через небольшие отверстия в дне продувают сжатый воздух. Воздух проходит через расплавленный чугун, окисляя примеси, в результате чего они либо сгорают, либо переходят в шлак. В процессе воздушного дутья температура расплавленного железа повышается и над отверстием конвертера появляется сноп искр (рис. 142). Через некоторый промежуток времени, в течение которого достигается максимальное удаление примесей при минимальном окислении железа, последнее становится практически чистым. Так как примесь фосфора сохраняется в железе до последней стадии окислительного процесса, к железу в начале операции можно добавить радиоактивный фосфор, и тогда окончание окисления можно определить по исчезновению радиоактивности расплавленного железа. По окончании окисления конвертер наклоняют и добавляют высокоуглеродистый сплав, кремний и марганец в таких количествах, которые обеспечивают получение стали с тре-

буемыми свойствами. Бессемеровский процесс непродолжителен, но дает сталь низкого качества.

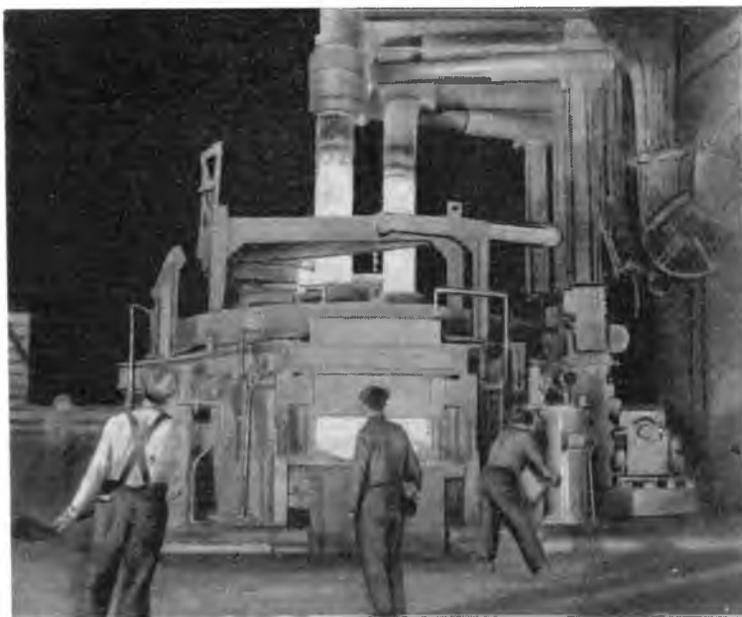
Мартеновский процесс. Варят сталь также и в мартеновских печах (рис. 143). Типичная мартеновская печь сделана из стали и огнеупорного кирпича и имеет размеры около 20 м в длину и 6 м в ширину. Нижняя часть печи представляет собой поддонник, в котором находится жидкий металл. В печь загружают доменный чугун, железный или стальной лом и известняк для образования шлака, с которым удаляются примеси. Нагрев печи осуществляется газообразным топливом, горящим непосредственно над жидким металлом. Воздух и газ, применяющиеся в мартеновском процессе, предварительно нагревают путем пропускания через камеру, содержащую решетчатую насадку из огнеупорного кирпича. Можно получить значительную экономию, если пропускать горячие продукты сгорания через аналогичную насадку и время от времени изменять направление тока воздуха и газа и продуктов сгорания. Мартеновская печь



Р и с. 142. «Выдувание» конвертера Бессемера.



Р и с. 143. Схема работы мартеновской печи.



Р и с. 144. Электропечь в действии.

в течение 8—10 часов дает около 50 т стали при загрузке около 150 т доменного чугуна, лома и известняка. За это время содержимое печи нагревается, железо плавится и примеси окисляются в летучие продукты или в окислы, образующие шлак. В процессе варки стали через определенные промежутки времени берут небольшие пробы расплавленного металла, дают им затвердеть и затем исследуют их физическими и химическими методами, чтобы определить, достаточно ли железо чисто для прибавления к нему соответствующих количеств углерода, кремния и марганца. По окончании операции из печи выпускают расплавленный металл и отделяют его от шлака.

Мартеновский процесс дает сталь гораздо более высокого качества, нежели бессемеровский; эту сталь используют для изготовления тяжелых мостовых ферм, рельсов, стальных плит и ряда других изделий. В США свыше 90% всей стали получают по мартеновскому процессу.

Варка стали в электропечах. В электропечах варят сталь наиболее высокого качества

(рис. 144). В этом процессе осуществляется тщательная регулировка температуры и состава продукта и из стали удаляется больше серы. Кроме того, более высокие температуры, достигающиеся в печах такого типа, способствуют образованию более однородного материала. Сталь, получаемая в электропечах, идет на изготовление инструментов, автомобильных осей, трансмиссионных систем, моторов и колес.

Специальные стали. Обычную сталь часто сплавляют с другими металлами для получения специальных сортов стали. Ряд усовершенствований в современном автомобиле связан с применением специальных сталей для подшипников, кривошипа, ведущего вала, осей, рамы, бамперов, деталей отделки и т. п. Некоторые примеры специальных сталей, их состав, свойства и применение приведены в табл. 10.

АЛЮМИНИЙ

Алюминий является одним из легких металлов. Хотя в периодической таблице алюминий и отделен от легких металлов группы IIIA пере-

Таблица 10

Некоторые специальные стали, их состав, свойства и применение

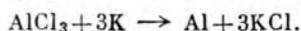
Название стали	Содержание других металлов, %	Свойства	Применение
Хромовая	Хром (2—4)	Очень твердая	Режущие инструменты, напильники, шарикоподшипники
Вольфрамовая	Вольфрам (10—20)	Сохраняет твердость при высоких температурах	Резцы для высокоскоростных станков
Нержавеющая	Хром (18), никель (8)	Коррозионноустойчивая	Отделочные детали строений и автомобилей
Марганцевая	Марганец (12—15)	Износоустойчивая, очень твердая	Шлифовальные и токарные станки, сейфы
Никелевая сталь	Никель (2—4)	Высокая прочность на разрыв, коррозионноустойчивая	Кабели, зубчатые передачи, ведущие валы
Молибденовая	Молибден (0,3—3)	Сохраняет твердость при высоких температурах	Оси, режущие инструменты

			Be	δ
	Li		Mg	
α	Na			
	K	Ca		
	Rb	Sr		
	Cs	Ba		
	Fr	Ra		

Р и с. 145. Положение активных (α) и легких металлов (β) в периодической таблице.

ходными элементами, он по своим свойствам приближается к бериллию и магнезию. Взаимное расположение активных и легких металлов показано на рис. 145. Соединения алюминия широко распространены в земной коре; силикаты алюминия содержатся в обычной глине, слюде и полевом шпате, а окись — в минерале боксите.

Металлический алюминий впервые был получен Гансом Христианом Эрстедом в 1825 году путем нагревания хлорида алюминия с калием:

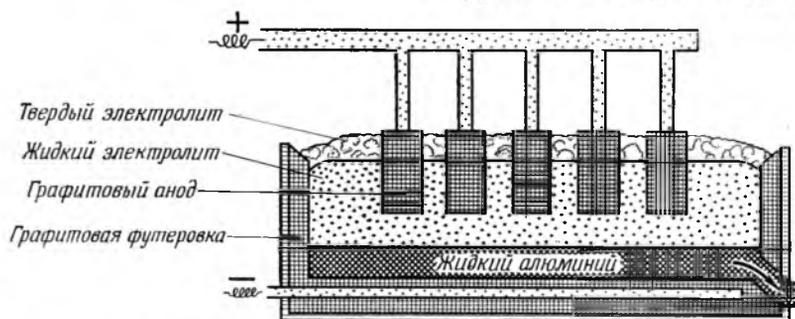


Сначала этим способом получали только небольшие количества металла, и процесс был дорогостоящим. В 1854 году французский химик Девиль усовершенствовал метод, заменив калий натрием и использовав в реакции двойной хлорид калия и алюминия. К 1859 году стоимость алюминия снизилась почти в восемь раз, а к 1886 году — более чем в сто раз.

В 1886 году Чарльз Холл, студент последнего курса Оберлинского колледжа, заинтересовался еще более дешевым способом производства алюминия. Он полагал, что если удастся найти растворитель для окиси алюминия, то раствор можно будет подвергнуть электролизу для выделения металлического алюминия. После нескольких неудачных попыток Холл нашел, что расплавленный минерал криолит ($\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) растворяет окись алюминия. Он оборудовал лабораторию в дровяном сарае и плавил криолит в графитовом тигле, помещенном в печь, топившуюся углем. Используя все имевшиеся в его распоряжении батареи в качестве источника электроэнергии, Холл подверг электролизу окись алюминия, применив угольный катод, и получил несколько небольших кусков металлического алюминия. Через два года началось промышленное производство алюминия по этому методу. В настоящее время по способу Холла, схема которого приведена на рис. 146, алюминий получают повсеместно, и цена его во много раз ниже, чем была при его получении по старому методу.

Окись алюминия, применяющаяся для производства алюминия, получают из боксита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), месторождения которого имеются во многих странах мира.

Применение алюминия. Алюминий представляет собой легкий по весу металл, обладающий значительной прочностью; он не корродируется на воздухе. В последние годы промыш-



Р и с. 146. Один из типов электролитической ванны, применяемой для производства алюминия.

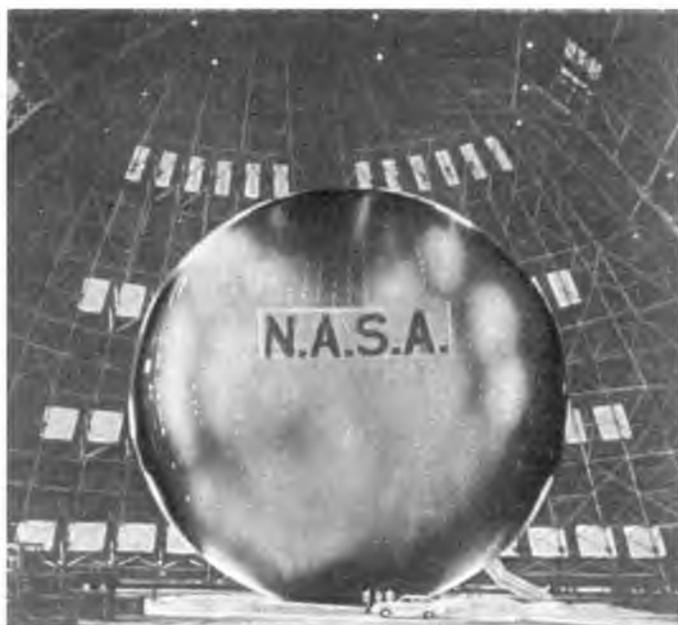


Рис. 147. Спутник «Эхо», покрытый тонким слоем алюминия.

ленное применение этого металла возросло в значительной степени, и большой рост его производства обусловлен широким использованием алюминия и его сплавов в самолето- и автомобилестроении.

Наиболее важный сплав алюминия, называемый дюралюминием, содержит небольшие количества меди, марганца и магния. Детали из этого сплава благодаря своей прочности на разрыв и малому весу заменили многие стальные детали самолетов и автомобилей. Применение алюминия для блоков двигателей и изготовление автомобильных моторов целиком из алюминия привело к еще более широкому использованию этого металла в автомобилестроении. Сплошные автомобильные колеса и тормозные барабаны из литого алюминия оказались более эффективными, чем стандартные колеса и чугунные барабаны, для поддержания температуры тормозных барабанов в жестких условиях торможения.

Алюминий и его сплавы применяются в производстве многих изделий, в том числе предметов домаш-

него обихода, фурнитуры, оконных рам, кровли и различных строительных конструкций. Широко используется алюминий и для наружной обшивки старых домов. Алюминиевую фольгу применяют для обертки пищевых продуктов, а алюминиевый порошок вводят в краски, предназначенные для защиты металлических изделий. Недавно была разработана конструкция огнеупорного костюма, позволяющая человеку выдерживать температуры 1200—1400°. Такой костюм был сделан из стекловолокна, обшитого тонким слоем алюминия; металлическое покрытие отражает от своей поверхности около 90% поступающего на нее тепла. Запущенный в 1960 году спутник «Эхо» представлял собой наполненный газом шар диаметром около 30 м, сделанный из тонкого пластика и покрытый сильно отражающим слоем алюминия (рис. 147).

МЕДЬ

Медь обычно относят к переходным или тяжелым металлам; в периодической таблице она занимает место

среди металлических элементов. Часть таблицы, в которой расположено большинство переходных и тяжелых металлов, приведена на рис. 148.

Металлическая медь применяется уже много веков; изделия из меди обнаружены в древних египетских захоронениях. Месторождения медных руд имеются во многих странах мира (в США мощные залежи меди находятся вблизи Верхнего Озера). Большинство руд в США — это сульфиды типа халькозита Cu_2S и пирита $CuFeS_2$.

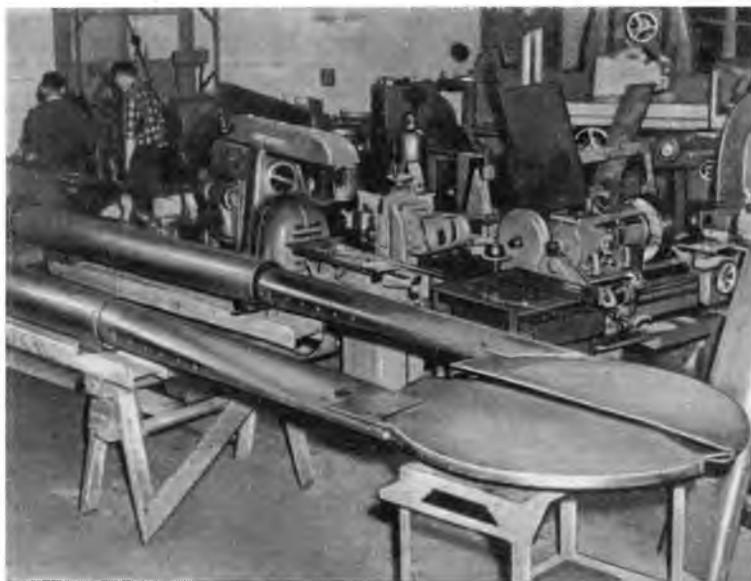
Процесс получения чистой меди складывается из нескольких стадий. Сначала руду концентрируют пенной флотацией, при которой мелко раздробленная руда извлекается пеной водного раствора поверхностноактивного агента. Частицы руды пристают к пузырькам воздуха и поднимаются с ними на поверхность, тогда как нерудный материал опускается на дно. Затем нагреванием руды в печи в присутствии известняка получают неочищенный металл, из которого окислением удаляют серу, подобно тому как это делается в бессемеровском процессе производства стали.

Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po

Р и с. 148. Положение переходных и тяжелых металлов в периодической таблице.

Дальнейшая очистка металла производится электролитически, для чего его формируют в пластины, служащие анодами в ванне из раствора сульфата меди, подкисленного серной кислотой. Катодами служат листы из чистой меди; ряд анодов и катодов размещают в электролитической ванне так, чтобы они чередовались и находились очень близко друг к другу. Ионы меди в растворе осаждаются на катодах в виде металлической меди; аноды в процессе электролиза растворяются.

Медь представляет собой мягкий металл, исключительно ковкий и тягучий, служащий хорошим проводником тепла и электричества (рис. 149). Большие количества меди расходуются на производство медной проволоки и оборудования для электропромышленности. Медные листы



Р и с. 149. Медные кольца, применяемые в циклотроне.

и полосы в значительном количестве используются строительной промышленностью для кровли, наружной обшивки и других конструкционных надобностей. Шрифты, применяющийся для книгопечатания, электролитически покрывают медью, что значительно уменьшает его износ и дает большую экономию.

Широко распространены такие сплавы меди, как бронза и латунь. Бронза содержит олово и цинк и применяется при изготовлении отливок, так как она не подвержена коррозии и механически прочна. Латунь состоит из меди и цинка; она не так прочна и ковкая, как медь, но легко отливается и обрабатывается; латунь не подвержена коррозии. Латунь, содержащая около 30% цинка, применяется для изготовления патронных гильз и радиаторов. Латунь, в состав которой входит около 40% цинка и небольшое количество олова, применяется в судостроении; она очень устойчива по отношению к морской воде и хорошо полируется. Другим важным сплавом меди является так называемое никелевое серебро, содержащее 20% цинка и 15% никеля. Этот сплав выглядит как серебро и используется для изготовления столового серебра и ключей.

НИКЕЛЬ

Сульфид никеля встречается в природе вместе с сульфидами других металлов. Большие залежи пирротина, смеси сульфидов никеля, меди и железа, имеются в Канаде. Это месторождение дает свыше 85% мировой добычи пирротина.

Для получения чистого никеля руду сначала нагревают, а затем помещают в печь типа конвертера Бессемера и продувают воздух через расплав, к которому прибавляют песок для удаления железа. Оставшиеся сульфиды никеля и меди разделяют на два слоя путем прибавления сульфида натрия. Затем нагреванием сульфид никеля превращают в окись и восстанавливают до метал-

ла раскаленным углем. Некоторую часть руды обрабатывают так, чтобы получить смесь металлических меди и никеля в соответствующем отношении; этот сплав называется «монель-металлом». Монель-металл коррозионноустойчив, обладает блестящей поверхностью, тягуч и прочен, хорошо обрабатывается. Он применяется для изготовления кухонной посуды и оборудования, используемого в пищевой промышленности.

Чистый никель представляет собой металл, по цвету напоминающий серебро, поверхность которого хорошо поддается полировке. Он тверд и ковкий и не корродирует на воздухе. Никелевые электролитические покрытия на стали используются в качестве декоративных и защитных покрытий, а также промежуточных для дальнейшего хромирования. Установлено, что быструю коррозию хромированных частей автомобилей можно предотвратить, нанеся два слоя никеля между основными слоями цинка и меди и внешним слоем хрома.

Сплавлением никеля со сталью получают никелевую и нержавеющей сталь (рис. 150). Если к никелю добавить 22% железа, то образуется сильномагнитный сплав пермаллой. Нихромовая проволока из сплава хрома и никеля имеет высокую температуру плавления и большое электросопротивление. Ее применяют при производстве электропечей и электронагревателей. Сплав никеля с железом и кобальтом применяется в высокотемпературном электрооборудовании, в котором имеются спай металла с керамикой. Коэффициент термического расширения этого сплава меньше, чем у металлов, применявшихся раньше для таких целей. Сплав особенно ценен для электроприборов, работающих при повышенных температурах, когда необходимы высокая прочность, высокая термостойкость и хорошие изоляционные свойства.

Полученный недавно сплав никеля с хромом, железом и титаном — инколой Т — выдерживает температуры вплоть до 1400°, что дает воз-



Р и с. 150. Огромные воронки из нержавеющей стали, применяющиеся в производстве безалкогольных напитков.

возможность использовать его для наиболее напряженных частей ракетных двигателей. В дальнейшем возможно применение этого сплава для изготовления частей самолета, предназначенного для преодоления теплового барьера. В течение многих лет никель и его сплавы применяются для изготовления монет.

ОЛОВО

Олово встречается в природе в виде тяжелого минерала касситерита SnO_2 , основные месторождения которого находятся в Юго-Восточной Азии, Вест-Индии, Южной Африке, Австралии и Боливии. Большая часть олова, потребляемого в США, поступает из боливийских месторождений.

Руду сначала концентрируют флотацией, а затем нагревают в печи с углем, чтобы восстановить окисел олова до металла. Загрязненный металл можно очистить окислением примесей или электролизом.

Олово устойчиво по отношению к воздействию внешней атмосферы и поэтому широко используется для покрытия железа или стали с целью защиты их от коррозии. Тонкую листовую сталь, применяющуюся для производства белой жести, покрыва-

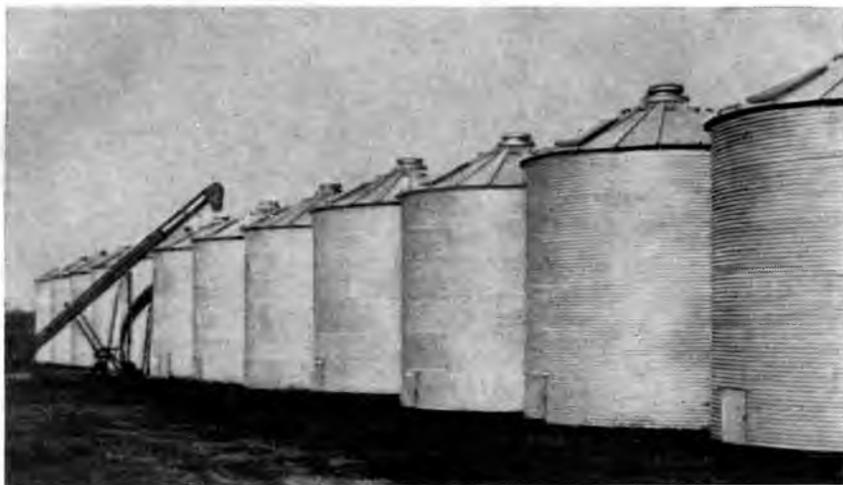
вают оловом методом горячего погружения или электроосаждения. Для производства белой жести используется приблизительно половина всего получаемого в мире олова.

Широко применяются сплавы олова. Бронза представляет собой сплав олова, меди и цинка; припой — сплав олова и свинца; баббит, широко использующийся для подшипников, — сплав олова, сурьмы и меди.

Чистое олово очень ковко и может прокатываться в очень тонкие листы или фольгу, применяющуюся для электрических конденсаторов и в качестве обертки для шоколада и других пищевых продуктов. Иногда олово бывает труднодоступно, и приходится прибегать к его заменителям — вместо оловянной фольги используют алюминиевую, оловянные покрытия часто заменяют лаковыми, а в качестве припоев вместо олова применяют некоторые другие металлы.

СВИНЕЦ

Свинец, как и медь, был известен еще древним египтянам; он применялся римлянами для изготовления водопроводных труб. Наиболее важной свинцовой рудой является сульфид свинца PbS , называемый



Р и с. 151. Хранилища для зерна, сделанные из железа, гальванически покрытого цинком. Цинковое покрытие предохраняет железо от ржавления.

галенитом, или свинцовым блеском. Месторождения этой руды имеются во многих странах мира.

Для получения металлического свинца руду сначала концентрируют пенной флотацией, а затем нагревают в печи (бессемеровского типа) с коксом и известняком. Реагируя с кислородом вдуваемого в печь воздуха, сульфид превращается в окисел; одновременно окисляются примеси. Наконец, раскаленный уголь восстанавливает окисел до металла. Загрязненный свинец очищают электролизом или плавкой с цинком.

Чистый свинец представляет собой тяжелый синевато-серый металл, настолько мягкий, что его можно резать ножом. Свежий срез обладает блеском, который вскоре исчезает в результате образования окисной пленки. Свинец имеет низкую температуру плавления и устойчив по отношению к разбавленным растворам серной кислоты.

Благодаря своим свойствам свинец находит широкое применение в промышленности. Его используют для изготовления пластин аккумуляторах, для изготовления батарей, в качестве футеровки для сернокислотных камер и для производства листового свинца, свинцовой фольги, труб, пуль и кабельных покрытий. Из сплавов свинца

наиболее важны баббит, гарт, припой. Соединения свинца используют в различных отраслях промышленности, например тетраэтилсвинец служит антидетонатором, прибавляемым к бензину.

Растворы солей свинца очень ядовиты, и, так как соединения свинца применяются широко, вопросы безопасности при работе с ними приобретают важное значение. Свинцовое отравление является кумулятивным процессом — малые количества свинца, попадая в организм, накапливаются в нем и могут привести к серьезным заболеваниям.

ЦИНК

Минералы, содержащие цинк, широко распространены во многих странах мира. Двумя основными типами руд, добываемыми в США, являются сфалерит ZnS и виллемит Zn_2SiO_4 . Металлургия цинксульфидных руд сходна с металлургией медносульфидных руд. Руду сначала концентрируют пенной флотацией, а затем прокаливают в печи до образования окиси цинка, которую восстанавливают углем до металла. Восстановление часто осуществляют при температурах порядка 1250° в вертикальных ретортах из огнеупорной

глины. Цинк кипит при 907° и дистиллируется в приемники, в которых затвердевает в чушки или плитки. От загрязнений цинк очищают дистилляцией или электролизом.

Цинк представляет собой синевато-белый металл, довольно твердый и хрупкий. Нагретый до $100-150^{\circ}$, он становится ковким и поддается прокатке в очень тонкие листы. Если блестящую поверхность металла подвергнуть действию воздуха, она покрывается тонкой тускло-серой пленкой основного карбоната цинка. Большие количества цинка используются для образования гальванических покрытий на листовом железе или стали (рис. 151). Цинк образует на металле защитное покрытие предотвращающее ржавление железа до тех пор, пока покрытие не нарушено. Покрытие осуществляется либо погружением железного листа после соответствующей очистки его поверхности в расплавленный цинк, либо путем электролиза. Для покрытия 1 м^2 железа требуется около $0,6 \text{ кг}$ цинка. Цинк применяют также для покрытия гальваническим способом проволоки, используемой для

изготовления проволочных сеток. Из цинка делают кровлю домов, желоба, сухие элементы, пластинки для изготовления клише и пр. О применении сплавов цинка, таких, как латунь и никелевое серебро, говорилось в разделе, посвященном меди. Окись цинка используют в производстве эмалей, стекла, автомобильных шин и пудры. Ее применяют также в различных мазях для лечения некоторых кожных болезней.

ТИТАН

Большие месторождения титановых руд, таких, как ильменит (FeTiO_3) и рутил (TiO_2), встречаются во многих странах мира. Для получения металлического титана руду обрабатывают горячим хлором в присутствии угля; образующийся при этом тетрахлорид титана восстанавливают расплавленным магнием в инертной атмосфере.

Титан, как и в виде металлической губки, так и в измельченном состоянии, обладает рядом интересных свойств, открывающих возможности его промышленного применения. Это наиболее твердый из металлов, близ-



Р и с. 152. Двуокись титана используется в качестве пигмента при производстве бумаги.

ких к нему по удельному весу; титан на 40% легче железа. Такие свойства исключительно важны в производстве частей ракетных двигателей и реактивных самолетов. Сплав титана со сталью обладает высокой твердостью. Титан коррозионно устойчив, и недавно был разработан способ сваривания титана со сталью. Эта возможность значительно повысила применимость титана на предприятиях пищевой промышленности.

Двуокись титана — пигмент, необходимый для производства титановых белил, обладающих рядом преимуществ по сравнению со свинцовыми белилами. Титановые белила непрозрачны, не темнеют при контакте со следами сероводорода, содержащимися в воздухе, и имеют меньшую плотность, чем свинцовые белила. Благодаря высокой кроющей способности двуокись титана служит важной составной частью красок светлых тонов. Титановый пигмент применяется также при производстве белых пластмасс, белых резиновых изделий и бумаги (рис. 152).

РТУТЬ

Ртуть встречается в природе в виде красного сульфида — киновари (HgS). Ртуть легко выделить из сульфида, и поэтому она была известна много веков тому назад. Алхимики пытались превратить ртуть в золото, а врачи древности применяли ее для лечения болезней, в особенности сифилиса.

Металлургия ртути несложна и заключается в нагревании сульфидной руды на воздухе и конденсировании газообразной ртути. Ртуть очищают фильтрованием и промыванием разбавленной азотной кислотой.

Ртуть представляет собой серебристую жидкость; это единственный металл, существующий в виде жидкости при обычных температурах. Она применяется в термометрах, барометрах и других приборах. Пары ртути проводят электрический ток, давая синевато-зеленый свет, богатый ультрафиолетовыми лучами. Сплавы, обра-

зующиеся при растворении в ртути других металлов, известны под названием амальгам. Амальгама натрия применяется как восстановитель в органической химии; амальгама серебра используется при пломбировании зубов.

СЕРЕБРО

Серебро — один из металлов, известных многих столетий. Оно уже давно считалось драгоценным металлом и использовалось для изготовления монет и ювелирных изделий.

Серебро встречается в природе в виде сульфида и хлорида, но основная руда — это аргентит Ag_2S . Богатые месторождения аргентита находятся в Мексике, США, Южной Америке и Канаде. Значительные количества серебра получают в процессе электролитической очистки свинца и меди.

Разработан ряд методов извлечения серебра из руд. Сульфидные руды подвергают обжигу, в результате которого образуется сульфат серебра, растворимый в воде. К раствору прибавляют металлическую медь, вытесняющую серебро и образующую сульфат меди. При этом протекает реакция:



Хлоридные руды можно обрабатывать ртутью для получения серебра и хлорида ртути Hg_2Cl_2 . Руды, содержащие свободное серебро, обычно обрабатывают ртутью или раствором цианида натрия. В первом случае серебро растворяется в ртути, образуя амальгаму; оно может быть отделено от ртути дистиллированием амальгамы. В цианидном процессе серебро растворяется в цианидном растворе, из которого осаждается металлическим цинком. Серебро, получаемое по описанным методам, загрязнено; его очищают электролизом.

Серебро — белый металл, обладающий ковкостью и тягучестью. Из серебра можно вытягивать очень тон-

кие нити и изготавливать тонкие листы фольги. Серебро проводит ток и тепло лучше всех известных металлов и могло бы заменить медь в электропромышленности, если бы цена его искусственно не поддерживалась на высоком уровне. Красивый блеск и коррозионная устойчивость серебра делают его идеальным материалом для изготовления монет, ювелирных изделий и оправ.

Серебро находит широкое применение. Например, во время второй мировой войны правительство США использовало несколько тысяч тонн серебра из своих запасов для нужд промышленности, чтобы заменить медь в электролитических процессах. Многие изделия электролитически покрываются серебром; для этого их помещают в ванну из раствора цианида серебра (они при этом служат катодом). В производстве зеркал поверхность стекла серебруют путем восстановления аммиачного раствора нитрата серебра действием глюкозы или формальдегида. В США, испытывающих дефицит олова, обычный мягкий припой (40% олова и 60% свинца) заменен сплавом свинца с серебром (2,5% серебра). Примерно одна треть годовой продукции серебра в США расходуется на производство фотоматериалов. При изготовлении фотопленки пленку из ацетатцеллюлозы покрывают тонким слоем желатины, содержащей дисперсию тонко измельченных бромидов и иодидов серебра. При помещении этой пленки в фотокамеру и экспонировании ее свет, отражающийся от фотографируемого объекта, вызывает восстановление бромидов серебра до металла. Когда экспонированную пленку помещают в проявитель (обычно мягкий восстановитель), частицы бромидов серебра, на которые попало больше света, восстанавливаются в большей степени, чем те, на которые попало меньше света. В результате различной степени восстановления солей серебра, зависящей от интенсивности попавшего на различные места пленки света, получается фотографический негатив. Не-

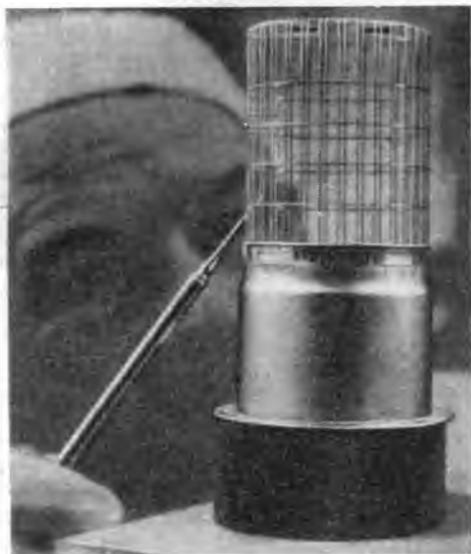
гативное изображение затем закрепляют; при этом невосстановившийся бромид серебра растворяется тиосульфатом натрия. Чтобы получить позитивный отпечаток с негатива, его освещают так, что свет проходит через негатив и падает на фотобумагу, содержащую бромид серебра. При этом происходит обращение светлых и темных тонов, и получающееся изображение фотографического объекта имеет правильное сочетание тонов.

ЗОЛОТО

Золото, так же как серебро и медь, было известно и находило применение еще в древности. Долгое время оно считалось мерилем благосостояния и в течение многих веков использовалось для изготовления оправ, столовой посуды и различных сосудов.

В природе золото встречается как в свободном состоянии, так и в золотосодержащих рудах, смешанных со многими другими материалами. Во времена золотой лихорадки в Калифорнии его находили в виде зерен и самородков в золотых россыпях, главным образом в руслах рек. Для извлечения золота из руды можно применять амальгамирование или цианидный процесс. Если руда достаточно богата золотом, ее обрабатывают ртутью для образования амальгамы, из которой затем получают золото. Бедные золотосодержащие породы выщелачивают раствором цианида натрия в присутствии воздуха, при этом образуется растворимый цианидный комплекс золота. Если к раствору, содержащему золото, добавить металлического цинка, то он вытесняет золото из комплекса. Дальнейшая очистка золота, получаемого по одному из описанных процессов, осуществляется путем электролиза.

Золото представляет собой мягкий желтый металл, более ковкий и тягучий, чем серебро. Оно не ржавеет и не тускнеет и очень мало реакционноспособно. Благодаря этим свойствам золото исключительно пригодно для изготовления драгоценно-



Р и с. 153. Покрытая платиной вольфрамовая проволока применяется при производстве сеток для высокотемпературных электронных ламп.

стей и монет. Для уменьшения изнашиваемости золотых монет их делают из сплава золота с медью. Подобно серебру, золото можно использовать для нанесения электролитическим методом золотых покрытий на недорогих металлических изделиях. Цена золота, так же как и цена серебра, регулируется правительственными органами.

ПЛАТИНА

Платина встречается в природе в свободном состоянии и в рудах; она добывается в СССР, Канаде и Африке. В США главным источником этого металла служат побочные продукты электролитической очистки меди, серебра и золота.

Платина представляет собой довольно мягкий металл, очень коррозионноустойчивый и имеющий высокую температуру плавления. Она исключительно пригодна в качестве материала для изготовления лабора-

торных химически устойчивых сосудов, электродов и проволоки. Платину применяют как катализатор многих химических процессов в различных отраслях химической промышленности. Так, например, нефтяная промышленность использует большие количества платины в процессе каталитического реформинга нефти и других углеводородов для получения высокооктанового бензина. Азотную кислоту получают окислением аммиака над сетчатым катализатором из сплава платины с родием. Платиновые катализаторы применяются в процессах газоочистки, получения азота и производстве цианистого водорода, находящего применение в промышленности синтетических волокон и пластмасс.

Благодаря красивому блеску и высокой стоимости платину используют для изготовления дорогих ювелирных изделий. Платина довольно мягкий металл, и поэтому для уменьшения изнашиваемости платиновых изделий к металлической платине добавляют 10% иридия, в результате чего образуется твердый и очень устойчивый сплав. Малый коэффициент расширения платины и ее способность создавать прочные контакты со стеклом позволили применять платину в электропромышленности в качестве проводника электричества в электронных лампах и других стеклянных изделиях. В высокотемпературных электронных лампах, например телевизионных, покрытые платиной вольфрамовые сетки служат для регулирования потока электронов от катода к аноду (рис. 153).

Палладий, находящийся в той же группе периодической системы, что и платина, очень близок к ней по свойствам. Он служит первым заместителем платины в ювелирном деле и в электротехнике. В настоящее время палладий широко используется в электропромышленности.

2

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

К первой половине XIX века было накоплено довольно много сведений о природе, свойствах и реакциях неорганических соединений. В то же время о строении органических соединений, получаемых из веществ растительного или животного происхождения, было известно сравнительно мало. Было показано, что важными составными частями таких соединений являются углерод и водород, а иногда также кислород, азот и сера; однако выделению органических соединений в индивидуальном виде и описанию их с химической точки зрения уделялось мало внимания. В течение первой четверти XIX века такие химики, как Лавуазье, Дальтон, Гей-Люссак и Берцелиус, проанализировали ряд органических соединений и применили приближенные формулы к простым углеводородам, кислотам и сахарам. Анализ, проведенный Берцелиусом, показал, что законы химического взаимодействия и атомной теории могут быть применены к органическим соединениям. Однако и он и другие химики считали, что формулы органических соединений являются сложными и синтез этих соединений живым организмом происходит с участием некоей мистической «жизненной силы».

Подобным виталистическим концепциям был нанесен сильный удар

в 1828 году, когда немецкий химик Фридрих Вёлер неожиданно получил мочевины при нагревании цианата аммония — неорганического соединения. Мочевина рассматривалась как органическое вещество, поскольку она образуется в теле и находится в крови и моче. Несмотря на опыт Вёлера, приверженцы витализма длительное время отстаивали свои взгляды и после 1828 года. Однако открытие Вёлера побудило многих химиков заняться органическим синтезом в лабораторных условиях и ознаменовало собой новую эпоху в органической химии.

После того как было показано, что органические соединения могут быть созданы без помощи живых клеток, понадобилась новая классификация химических соединений. Анализ органических соединений привел к выводу о том, что все они содержат элемент углерод. В наше время органические соединения определяются как такие соединения, которые содержат в качестве одной из составных частей углерод. Органическая химия, таким образом, занимается изучением соединений углерода вне зависимости от того, имеют ли эти соединения отношение к живой клетке. Не содержащие углерода соединения считаются неорганическими, и их изучает неорганическая химия. Некоторые соединения углерода ранее рассматривались как неорганические: например, двуокись углерода, окись углерода, угольная кислота и карбонаты. По соображениям удобства их классификация оставлена прежней, и исследования, посвященные этим соединениям, включаются в неорганическую химию.

ВАЖНОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения найдены во всех веществах растительного и животного происхождения. Пищевые продукты, в состав которых входят углеводы, жиры и белки, имеют органическую природу и их полу-



Р и с. 154. Рецептурный отдел современной больничной аптеки.

чают из съедобных растений и животных тканей. Для поддержания организма в здоровом состоянии человек должен получать пищу, витамины, гормоны, ферменты и многие другие органические соединения. Большинство лекарств, используемых вследствие оказываемого ими благотворного физиологического дей-

ствия, являются также по своей природе органическими соединениями (рис. 154).

Уголь, кокс, природный газ, а также нефть и ее производные (бензин, смазочные масла, керосин, вазелин и проч.) образовались из останков животных и растений, живших много тысячелетий тому назад. Для производства тканей используются обычно или органические вещества природного происхождения (шерсть, хлопок, шелк и лен), или синтетические волокна, такие, как искусственный шелк, нейлон или дакрон (рис. 155). Современные полимеры, синтетические витамины, моющие средства, душистые вещества, сульфамидные препараты, пенициллин и другие современные антибиотики являются лишь немногими примерами, свидетельствующими о достижениях химиков-органиков (рис. 156).



Р и с. 155. Пеньюар из полиэфирного синтетического волокна дакрон, одного из многих синтетических волокон, полученных химиками-органиками.

СРАВНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения гораздо многочисленнее, чем неорганические. Известно более 500 000 органических соединений, в то время как



Р и с. 156. Парфюмерные и косметические средства, являющиеся продуктами органической химии, сохраняют свою популярность с древних времен и до наших дней.

неорганических — 30 000*. Любой из элементов может вступать в соединение, образуя неорганическое вещество, тогда как органические соединения состоят главным образом из углерода, водорода и кислорода; иногда в их состав входят также азот, сера, фосфор и галогены.

Органические молекулы обычно более сложны и обладают поэтому более высоким молекулярным весом, чем неорганические молекулы. Белки, например, представляют собой органические молекулы, молекулярный вес которых составляет от нескольких тысяч до более чем миллиона.

Неорганические соединения состоят из ионов, которые связаны между собой сильными электростатическими взаимодействиями. В кристаллическом состоянии их молекулы удерживаются или ионными силами, или сильным электростатическим притяжением. Для того чтобы разрушить эти связи, необходимы высокие температуры. Поэтому соединения такого типа нелетучи и обладают высокими точками плавления.

Они хорошо растворимы в воде, поскольку вода является полярным соединением, которое разрушает связи между ионами, гидратируя эти ионы. Гидратированные ионы проводят электрический ток, что позволяет отнести неорганические соединения к электролитам. Органические соединения обычно представляют собой полярные или неполярные ковалентные соединения, состоящие из молекул, которые удерживаются относительно слабыми силами ковалентного характера. Поскольку такое межмолекулярное притяжение невелико, органические соединения обычно летучи и обладают низкими точками плавления. Обычно они нерастворимы в воде, так как вода в данном случае не обнаруживает тенденции к разделению молекул на ионы. Они легко смешиваются с другими органическими соединениями и часто оказываются растворимыми в органических растворителях. Органические соединения, поскольку они не образуют ионов в растворе, относятся к классу неэлектролитов. Находясь в растворе, они обычно не проводят электрический ток. Неорганические соединения реагируют с большой скоростью, тогда как органические реакции относительно

* В настоящее время известно около 100 тыс. неорганических и более 1 млн. органических соединений.—Прим. ред.

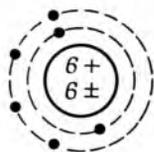
медленны, поскольку в них проявляется реакционная способность молекул, а не ионов. В живом организме образуется много различных катализаторов, которые увеличивают скорости органических реакций, осуществляющихся в ходе процессов усвоения и обмена веществ.

Неорганические соединения, молекулы которых имеют одинаковый состав, обладают также одинаковыми свойствами. Молекулярная или эмпирическая формула NaOH изображает гидроксид натрия, и все молекулы, изображаемые этой формулой, обладают одними и теми же свойствами. Однако органические соединения с различными свойствами могут во многих случаях иметь одну и ту же эмпирическую формулу. Формула глюкозы, сахара, содержащегося в крови, — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Пятнадцать других сахаров, включая фруктозу и галактозу, имеют ту же эмпирическую формулу; в то же время они различаются по растворимости, сладости и усвояемости животным организмом. Такие соединения называются изомерами, и различие в их свойствах обусловлено расположением атомов в их молекулах. Изомеры будут рассмотрены более подробно в последующих главах.

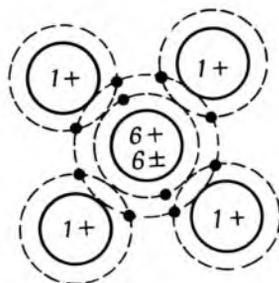
СВОЙСТВА УГЛЕРОДА

Перед тем как перейти к рассмотрению даже самых простых органических соединений, важно получить представление о свойствах углеродного атома.

В главе, посвященной строению атома, было показано, что элементы, имеющие свойства металлов, расположенные в левой части периодиче-



Р и с. 157. Схематическое изображение атома углерода; показаны ядро и электронные оболочки.

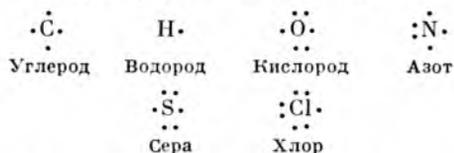


Р и с. 158. 4 атома водорода, соединяясь с 1 атомом углерода, образуют молекулу простейшего органического соединения — метана.

ской таблицы, характеризуются способностью легко отдавать электроны, в то время как элементы — неметаллы, расположенные в правой части таблицы, обладают свойством легко присоединять электроны. Такие неорганические молекулы, как хлористый натрий и сульфид магния, состоят из атомов элементов, расположенных в противоположных частях периодической системы; при их образовании один из атомов теряет, а другой приобретает электроны, находящиеся на внешней оболочке. Связанное с этим процессом образование ионов дает основание называть связь, существующую в таких соединениях, ионной или электровалентной связью.

Электронная структура углеродного атома такова, что во внешней оболочке у него имеется четыре электрона (рис. 157). Для того чтобы образовать устойчивую внешнюю оболочку, состоящую из 8 электронов, углероду необходимо присоединить 4 электрона. Как указывалось выше, потеря или присоединение такого большого числа электронов является чрезвычайно редко встречающимся случаем. Вследствие этого соединения углерода практически никогда не образуются путем удаления электронов с внешней оболочки реагирующих атомов. Вместо этого углеродный атом образует наиболее устойчивую систему путем спаривания своих электронов с электронами других атомов; в том числе с электронами других атомов углерода.

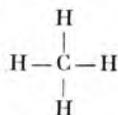
Например, водород спаривает имеющийся у него 1 электрон с одним электроном углерода, приобретая при этом стабильную электронную конфигурацию атома гелия. Четыре водородных атома, соединяясь с одним атомом углерода, образуют одно из наиболее простых органических соединений — метан (рис. 158). В этом соединении имеется комбинация из четырех пар спаренных электронов. В метане, так же как и в тысячах других органических соединений, водород соединен с углеродом ковалентной связью; соединения, в которых атомы связаны ковалентными связями, называются ковалентными соединениями. Для изображения связей, существующих между атомами, входящими в состав большинства органических соединений, эти атомы часто изображают следующим образом: вокруг символа атома ставят точки, число которых соответствует числу электронов, находящихся на внешней орбите данного атома.



При использовании такого способа изображения формула метана должна иметь следующий вид:



Еще одним упрощением, введенным химиками-органиками, является такой способ изображения пары электронов, при котором она заменяется прямой линией, называемой простой связью. Этот способ изображения приведен ниже для метана:



Простая связь сходна с валентными связями, рассмотренными выше; однако необходимо иметь в виду, что

простая связь изображает пару спаренных электронов в ковалентном соединении. При написании формул органических соединений нельзя забывать о том, что углерод всегда имеет валентность, равную четырем. Углерод может рассматриваться как атом, имеющий четыре электрона, каждый из которых способен спариваться с электроном другого атома или, говоря упрощенно, может рассматриваться как атом с четырьмя валентными связями, готовыми к образованию связей с любой комбинацией четырех валентных связей других атомов.

Валентные связи углерода не располагаются в одной плоскости, хотя в целях удобства они обычно изображаются именно таким образом. Строение атома углерода может быть представлено тетраэдром, в центре которого находится атом углерода, а валентные связи направлены из центра к каждой из вершин тетраэдра так, как это представлено на рис. 159. Другой моделью, часто используемой на практике, является такая, в которой углеродный атом изображается сферой, содержащей четыре отверстия, в каждое из которых может быть вставлен маленький деревянный стерженек. Эти стерженьки должны быть расположены под соответствующими углами друг к другу. Такой метод является основой для построения молекулярных моделей органических соединений; он также представлен на рис. 159. Для конструирования моделей органических соединений имеются специальные наборы, состоящие из окрашенных в различные цвета шаров, изображающих атомы

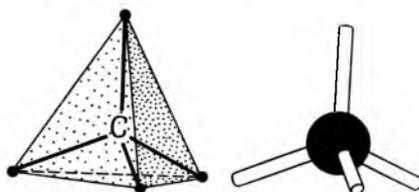
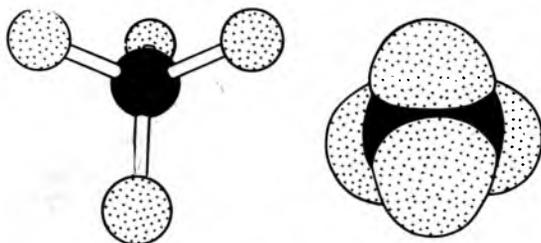


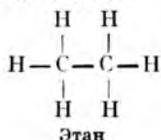
Рис. 159. Валентные связи направлены из центра углеродного атома к вершинам тетраэдра.



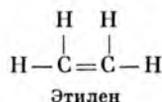
Р и с. 160. Шаростержневая и масштабная модели молекулы метана.

углерода, водорода, кислорода и других элементов, а также входящих в набор деревянных стерженьков. В последние годы химики-органики разработали другие, более сложные типы молекулярных моделей, стремясь точнее отразить в моделях валентные углы и длины связей между атомами, а также размеры атомов различных элементов. Модели, состоящие из шариков и стерженьков, очень хорошо иллюстрируют особенности расположения атомов в пространстве, но они преувеличивают длины связей между атомами. Масштабная модель более наглядно иллюстрирует длины связей между атомами и относительные размеры атомов различных элементов. Пространственное расположение атомов углерода и водорода в метане, изображенное с помощью масштабной модели и модели, состоящей из шариков и стерженьков, представлено на рис. 160.

Совершенно очевидно, что в случае если углеродный атом был бы в состоянии образовывать связи только с атомами других элементов, то могло бы существовать только несколько тысяч органических соединений. Исключительно важным свойством углеродного атома является его способность спаривать свои электроны с электронами других атомов углерода. Когда два атома углерода соединяются путем спаривания двух электронов (по одному от каждого углеродного атома), между ними возникает простая связь:



Если два углеродных атома соединяются между собой двумя парами электронов, то говорят, что они связаны двойной связью, что может быть представлено приведенной ниже формулой:



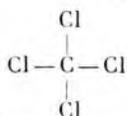
Наконец, атомы углерода могут быть связаны тремя парами электронов, каждая из которых в равной мере принадлежит обоим атомам; в этом случае говорят, что между атомами существует тройная связь, изображаемая так, как это представлено на приведенной ниже формуле:



В молекулах сравнительно немногих органических соединений, имеющих важное практическое значение, есть тройная связь между атомами углерода; здесь рассмотрены некоторые соединения, в состав которых входят углеродные атомы, связанные простыми и двойными связями.

С атомами углерода могут спаривать электроны не только атомы водорода, но и другие атомы; при этом образуются органические соединения различных типов. Например, атомы галогенов — хлора, брома или иода — охотно отдают свой электрон в совместное владение с атомом углерода; при этом внешняя оболочка обоих атомов достигает устойчивой конфигурации, состоящей из 8 электронов. Хорошо известное соединение четыреххлористый углерод образуется в том случае, если 1 атом углерода соединяется с 4 атомами

хлора, как это изображено ниже:



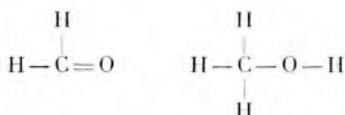
Четыреххлористый углерод

В этом соединении каждый атом хлора связан с углеродным атомом одной поделенной парой электронов (простой связью). Эта простая связь указывает, что хлору нужно присоединить 1 электрон для того, чтобы его внешняя электронная оболочка достигла устойчивой конфигурации; иначе говоря, хлор имеет валентность, равную 1 (или обладает одной валентной связью). Если с атомом углерода соединяется различное число атомов водорода и галогена, то образуется ряд других органических соединений. Три соединения, изображенные ниже, соответствуют замещению в углеводороде метана соответственно одного, двух и трех атомов водорода на атомы хлора:



Существуют тысячи органических соединений, состоящих только из углерода, водорода и кислорода.

Поскольку кислород имеет на внешней электронной оболочке 6 электронов, он должен участвовать в образовании двух пар электронов для того, чтобы достичь устойчивой электронной конфигурации. Кислород может иметь в общем владении с атомом углерода либо две пары электронов (в этом случае он связан с углеродом двойной связью), либо одну пару электронов; в последнем случае одна пара у него может быть общей с водородом, как это изображено ниже:



Формальдегид

Метиловый спирт

В зависимости от способа, которым кислород соединяется с углеродом или водородом, образуется органическое соединение того или иного типа. Например, первое из приведенных выше соединений, в котором кислород связан с углеродом двойной связью, называется альдегидом, тогда как второе соединение, в котором кислород соединен с углеродом и водородом простыми связями, называется спиртом. Другие типы органических соединений, образующихся при соединении кислорода с углеродом и водородом, будут рассмотрены в последующих главах.

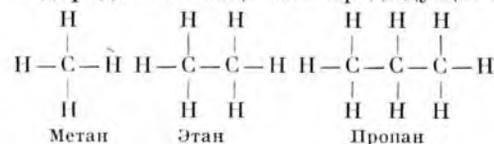
УГЛЕВОДОРОДЫ

Простейшими из многих тысяч известных органических соединений являются углеводороды. Существенная их особенность заключается в том, что они состоят только из двух элементов — водорода и углерода. Углеводороды — родоначальники органических соединений других типов.

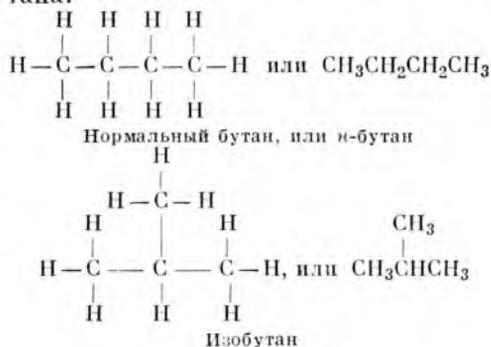
НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

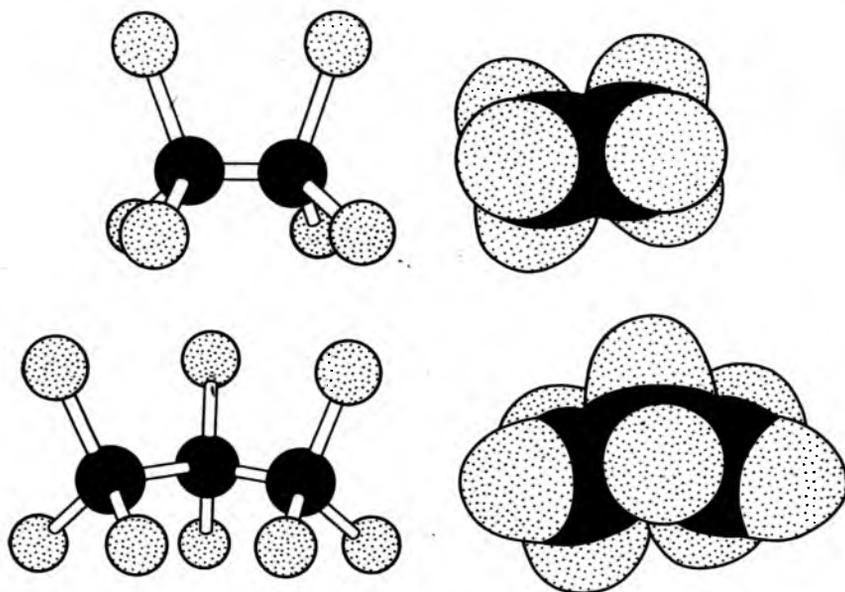
Углеводороды, в которых атомы углерода связаны между собой одной парой поделенных электронов (простыми связями), называются алканами. Их часто называют также соединениями ряда метана, поскольку метан является простейшим членом этого семейства. Для членов этого ряда характерна малая химическая активность; эта их особенность подчеркивается названием «парафиновые углеводороды», которое производится от латинского выражения «parum affinis», что означает «обладающий малым сродством».

Рассматривая формулы первых трех членов ряда, можно видеть, что каждый последующий член содержит на один атом углерода и два атома водорода больше, чем предыдущий:



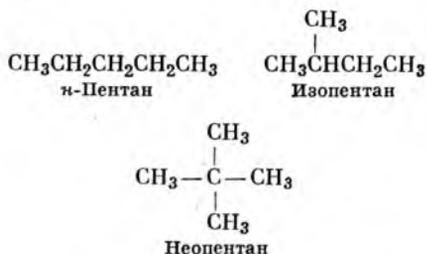
Эти формулы показывают, что алканы являются насыщенными углеводородами, поскольку все атомы углерода полностью насыщены атомами водорода. Молекулярные модели, отображающие пространственные взаимоотношения между атомами углерода и водорода в этане и пропане, приведены на рис. 161. Единственным различием между этаном и метаном, а также между этаном и пропаном является группа CH_2 . Ряд соединений такого типа носит название гомологического ряда; члены такого ряда называются гомологами. По мере перехода от низших гомологов к высшим число углеродных атомов возрастает и цепь их в молекуле становится все более длинной. Однако при переходе к алканам, содержащим четыре или более атома углерода, возникает новое усложнение. Например, существуют два соединения, имеющие одну и ту же молекулярную формулу C_4H_{10} . Эти соединения обладают различными свойствами — они имеют различные точки плавления и точки кипения. Такие соединения называются изомерами, а само явление носит название изомерии. Существование изомеров обусловлено расположением углеродных атомов в углеродных цепях. Если в соединении имеется более трех атомов углерода, один из атомов может дать начало разветвленной цепи, соединившись с атомом углерода, находящимся посередине цепи. Это может быть продемонстрировано на примере соединения, содержащего четыре углеродных атома — бутана и его изомера изобутана:





Р и с. 161. Молекулярные модели этана и пропана.

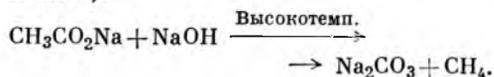
Для пентана существует три изомера, формулы которых приведены ниже:



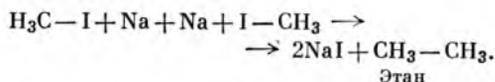
Можно показать, что для гексана существует пять изомеров, для гептана — девять, а для углеводородов со все удлиняющейся цепью число изомеров очень быстро возрастает.

В свое время метан называли болотным газом вследствие того, что он образуется при действии бактерий на растения под поверхностью стоячей воды в болотах и тосях. Он является основной составной частью природного газа, который широко используется в качестве горючего. В природном газе содержатся этан, пропан и бутаны. Метан может быть получен при нагревании ацетата нат-

рия с натронной известью (NaOH и CaO):



Этан и другие алканы можно получить по реакции Вюрца при взаимодействии иодистого этила с металлическим натрием:



Названия первым четырем алкановым углеводородам даны не в соответствии с общим правилом. Однако если запомнить, что метан, этан, пропан и бутан содержат соответственно от одного до четырех атомов углерода, то это облегчит построение названий более сложных соединений, являющихся производными этих простых углеводородов. В названиях алканов, содержащих пять или более атомов углерода, используются латинские корни числительных. Например, пентан, гексан, гептан и октан содержат соответственно от пяти до восьми углеродных атомов.

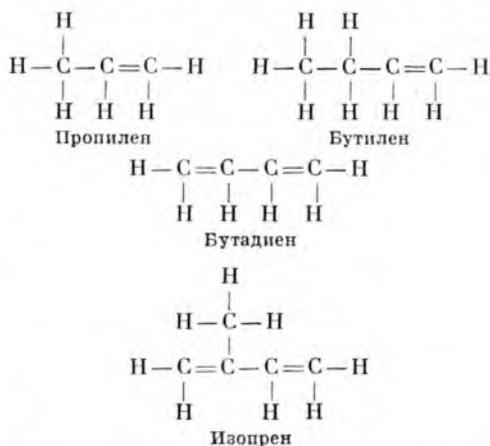
НЕНАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В главе 19 рассматривалась возможность образования связи между двумя атомами углерода за счет обобществления более чем одной пары электронов. Если два атома углерода осуществляют связь между собой двумя парами поделенных электронов, то электронная структура оказывается такой, что каждый атом углерода может соединиться только с двумя атомами водорода. Наиболее простое объяснение этому может быть найдено на основе представления о четырех валентных связях углерода. Поскольку углерод обладает четырьмя валентными связями и две из них затрачены на образование связей с другими атомами углерода, для соединения с водородом остается только две связи. Образующееся при этом соединение может быть изображено в электронной форме или с помощью простых и двойных связей, а также может быть представлено с помощью молекулярной модели (рис. 162).

Для того чтобы воссоздать более точную модель двойной связи в этилене используют упругие пружины (рис. 162). Поскольку углы в системах с двойной связью делают невозможным существование жестких параллельных связей, использование пружин в моделях позволяет отразить ту особенность, что в двойных связях ненасыщенных соединений имеется напряжение.

При сравнении этилена с алкановым углеводородом этаном можно убедиться, что этилен не содержит максимально возможного числа атомов водорода. Его поэтому называют

ненасыщенным углеводородом в противоположность этану, который насыщен водородными атомами. Ненасыщенные углеводороды легко распознать по их формулам, поскольку в них по крайней мере два углерода связаны двойной или тройной связью. Простейшим гомологическим рядом (или семейством) ненасыщенных углеводородов является ряд этилена (по названию первого члена ряда). Другим названием для этого ряда является ряд алкенов в отличие от ряда алканов или насыщенных углеводородов. Этот ряд называют также рядом олефинов (название произошло от употреблявшегося ранее наименования этилена). Существует много алкенов, содержащих в молекуле более двух атомов углерода; некоторые из алкенов приведены ниже:



Смесь этилена и кислорода используется как анестезирующее средство, бутадиен служит сырьем для получения синтетического каучука, а изопрен входит в состав природного каучука.

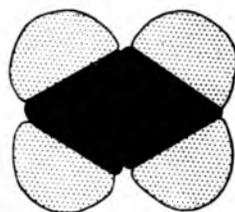
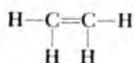
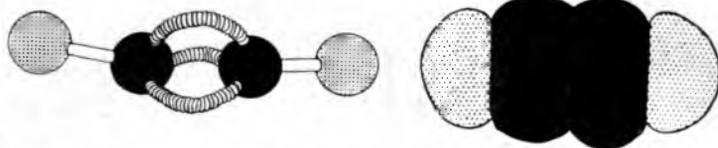


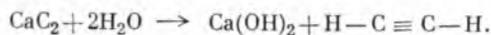
Рис. 162. Четыре способа изображения двойной связи в этилене.



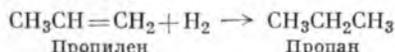
Р и с. 163. Тройная связь в ацетилене. (Она может быть показана также следующим образом: $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ и $\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$.)

Другим гомологическим рядом ненасыщенных углеводородов является ряд ацетилена (по названию первого члена этого ряда). В ацетилене, наиболее важном члене этого ряда, между атомами углерода имеется тройная связь; это показано на рис. 163.

Ацетилен получают по реакции между водой и карбидом кальция:

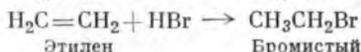


Ацетилен — газ, он горит, давая ослепительный белый свет; в свое время ацетиленовые лампы использовались в автомобильных и велосипедных фарах. Однако в настоящее время такие лампы находят применение только в бакеях и для освещения домов в отсутствие электричества. В смеси с кислородом газ дает кислородно-ацетиленовое пламя, температура которого достаточна для резки и сварки металлов (гл. 7). Вероятно, наиболее характерным химическим свойством ненасыщенных углеводородов является их тенденция превращаться в насыщенные соединения. Они энергично взаимодействуют с водородом, галогеноводородами и галогенами, образуя соответствующие насыщенные соединения. Такие реакции называются реакциями присоединения; для иллюстрации ниже приводятся некоторые примеры:



Пропилен

Пропан



Этилен

Бромистый этил

Присоединение хлора к ацетилену дает тетрахлорэтан, который под действием щелочи превращается в трихлорэтилен и после действия хлора и повторного действия щелочи —

в тетрахлорэтилен. Тетрахлорэтилен называют также перхлорэтиленом; это важный растворитель, который используется для сухой химчистки одежды (рис. 164):



Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)

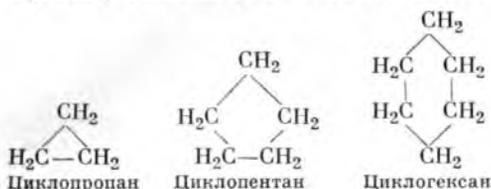
ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Существует два типа циклических углеводородов. Соединения первого типа сходны с алканами и называются цикланами или циклопарафиновыми углеводородами. В этих соединениях атомы углерода соединены в замкнутое кольцо или циклическую структуру в отличие от открытой цепи углеродных атомов в алканах. К классу цикланов относятся многие сложные органические соединения. Наиболее важными (и наиболее



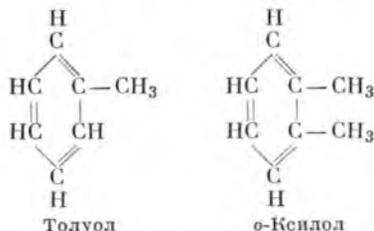
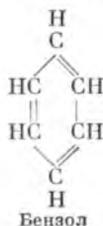
Р и с. 164. В этой автоматизированной установке для сухой химчистки одежды в качестве растворителя используется перхлорэтилен.

простыми из них) являются циклопропан, циклопентан и циклогексан:



Структуры циклопропана, циклопентана и циклогексана показывают, что эти углеводороды можно считать насыщенными соединениями, ибо они не содержат между углеродными атомами двойных и тройных связей. Циклопропан используется как анестезирующее средство; все эти три циклана входят в состав нефти.

Другой тип циклических углеводородов носит название ароматических углеводородов. Первый член этого семейства называется бензолом. Относительно малое число водородных атомов в молекулах этих соединений должно было бы указывать на большую степень ненасыщенности, в особенности в сравнении с циклогексаном или гексаном. Однако бензол не проявляет свойств ненасыщенного соединения; после внимательного исследования соединений этого типа строение бензола стали изображать циклической формулой с чередующимися двойными связями. Такое чередующееся расположение двойных связей в цикле, состоящем из шести атомов углерода, является типичным для ароматических углеводородов; этим обусловлены многие из свойств, характерных для подобных соединений. Присоединение к циклу группы CH_3 приводит к образованию гомологов бензола. Формулы бензола и двух его гомологов наглядно иллюстрируют структуру этих ароматических соединений:



Эти соединения содержатся в нефти и каменноугольной смоле; они будут рассмотрены более полно в следующих главах.

ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Природный газ и нефть являются наиболее важными природными источниками получения углеводородов. Большие запасы этих веществ образовались в течение многих столетий при постепенном разложении останков животных и растительных организмов, обитающих в морях, и других веществ биологического происхождения. Эти залежи обычно накапливаются под куполообразными слоями скальных пород на глубине нескольких сотен и даже тысяч метров под земной поверхностью (рис. 165). Давление, существующее под куполом, выбрасывает газ или нефть на поверхность по пробуренной скважине. После того как давление понизится, оставшаяся в слое нефть выкачивают с помощью насосов.

Природный газ. Природный газ представляет собой отличное сырье для получения алканов с низким молекулярным весом. В США природный газ добывается главным образом на юго-западе страны. В последние годы в США сооружена обширная сеть газопроводов, по которой природный газ из Техаса транспортируется в другие части страны (рис. 166).

Типичный состав природного газа приведен в табл. 11. Пропан и бутан удаляются из газового топлива (путем их сжижения), после чего оно поступает в газопроводы для передачи потребителям. Жидкие пропан

Таблица 11

Состав природного газа

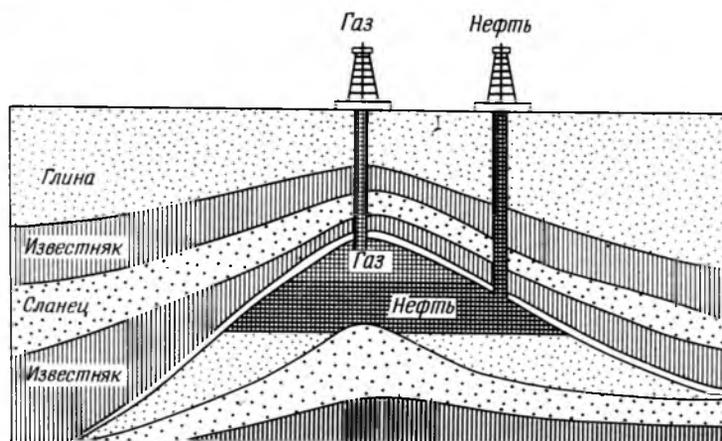
Углеводород	Среднее содержание, %	Применение
Метан	82	Топливо, производство сажи
Этан	10	Топливо, производство сажи
Пропан	4	Баллонный газ
Бутан	2	» »
Высшие углеводороды	2	Легкий бензин

и бутан сохраняются под давлением в стальных баллонах, в которых и доставляются для использования в качестве газообразного топлива в сельские местности и городские поселки, не подключенные к сети газопроводов. Из природного газа получают также большое количество сажи (рис. 167), которая называется также газовой или ламповой сажой. Основная часть получаемой таким образом сажи используется при производстве резиновых шин. Природный газ применяют также для получения водорода и большого числа органических соединений, включая спирты и кислоты.

Нефть. Сырая нефть также служит богатым источником углеводородов. Углеводороды, содержащиеся в нефти, в отличие от тех, которые

содержатся в природном газе, обладают более высоким молекулярным весом. Нефть в течение многих столетий была известна людям и находила самое разнообразное применение, но главным образом использовалась в качестве топлива. Однако сравнительно недавно нефть стали разделять на входящие в ее состав углеводороды. Она представляет собой очень сложную смесь углеводородов, и ее состав различен в зависимости от нефтяных месторождений. Она содержит главным образом смесь парафинов, циклопарафинов и ароматических углеводородов. Помимо углеводородов, нефть содержит около 10 вес.% сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений.

Углеводородные фракции, содержащиеся в нефти, выделяют из нее путем перегонки. Поскольку силы



Р и с. 165. Изображение нефтяного купола (антиклиналя), показывающее, как располагаются месторождения нефти и природного газа.



Р и с. 166. По этому нефтепроводу нефть транспортируется через пески Ближнего Востока. Трубопроводы аналогичного типа используются для доставки природного газа от месторождений к погребителям.

притяжения между отдельными молекулами углеводородов невелики, эти углеводороды могут быть переведены в газообразное состояние без разложения при сравнительно низких температурах (точки кипения). При охлаждении паров углеводородов они конденсируются, переходя в жидкое состояние. Этот процесс называется перегонкой (дистилляцией); он может быть использован для разделения углеводородов, поскольку силы притяжения между молекулами одного соединения отличаются от сил притяжения между молекулами другого типа, что находит выражение в различных температурах перегонки. В нефтяной промышленности обычно используется фракционированная перегонка. При этом процессе нефть разделяется путем перегонки на несколько фракций, обладающих различными температурами кипения. Более эффективная непрерывная фракционированная перегонка нефти может быть осуществлена с помощью ректификационной колонны. Ректификационная колонна

представляет собой высокий цилиндр с дисками, заполненными кусочками стекла (или керамики) неправильной формы, предназначенными для обеспечения более тесного контакта между парами перегоняемых веществ и жидкостью, стекающей по колонне вниз. В результате действия такой колонны происходит обогащение паров более низкокипящим компонентом по мере того, как они поднимаются вверх по колонне, в то время как остаток обогащается более высококипящим компонентом. Применяя соответствующую конструкцию колонны и методику разгонки с различных уровней ректификационной колонны (различающихся по высоте), можно получить различные нефтяные фракции (рис. 168). Этот процесс перегонки называют в нефтяной промышленности рифайнинг-процессом. Фракции, обычно получаемые при перегонке нефти, приведены в табл. 12.

Газообразные продукты. Первыми продуктами, отгоняющимися при перегонке нефти, являются газообразные углеводороды, молекулы которых содержат от одного до пяти атомов углерода. Эти углеводороды могут быть как насыщенными, так и ненасыщенными соединениями; их отделяют друг от друга химическими способами. Ненасыщенные газообразные продукты используются при получении авиационного бензина, синтетического каучука



Р и с. 167. На этой фотографии хорошо видна структура ламповой сажи.

Таблица 12

Фракции получаемые при перегонке нефти

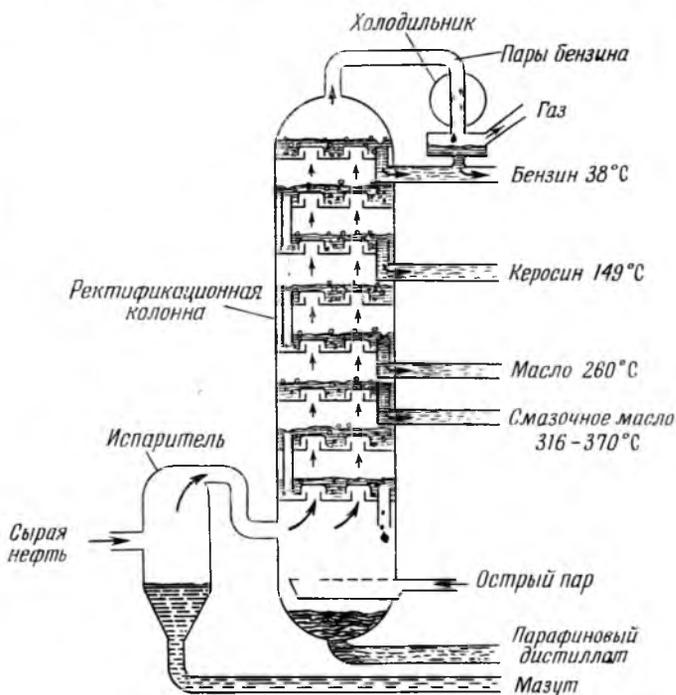
Фракция	Содержание, %	Число атомов углерода в молекуле	Интервал температур кипения, °С	Применение
Газы	2	C ₁ —C ₅	0	Топливо
Петролейные эфиры . .	2	C ₅ —C ₇	30—110	Растворители
Бензин	32	C ₆ —C ₁₂	30—200	Моторное топливо
Керосин	18	C ₁₂ —C ₁₅	175—275	Дизельное и реактивное топливо
Газойль (тяжелое дизельное топливо) . . .	20	C ₁₅ —	250—400	Горючее
Смазочные масла и остаток		C ₁₉ —	300—	

и других органических соединений. Насыщенные углеводороды, главным образом пропан и метан, сжижаются и поступают в продажу в виде баллонного газа (рис. 169).

Петролейный эфир. Второй фракцией, которая отгоняется из нефти, является петролейный эфир.

Он состоит главным образом из пентанов, гексанов и гептанов и широко используется в качестве растворителя жиров, а также разбавителя для красок, лаков и эмалей. Петролейный эфир применяется также при химической чистке. Эта фракция может быть разделена на составляющие

Р и с. 168. Схема ректификационной колонны; показаны уровни, с которых снимаются различные нефтяные фракции.





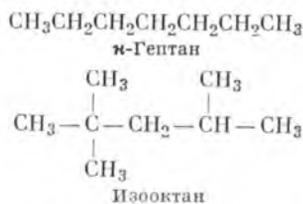
Р и с. 169. Типичный способ использования баллоного газа в районах, не получающих природного газа по газопроводам.

компоненты, называемые лигроином и нефтой, в зависимости от температуры кипения.

Бензины. В ранний период развития автомобильной промышленности простая перегонка нефти давала более чем достаточное количество бензина для удовлетворения потребности в топливе для двигателей. Получаемый таким образом бензин называется бензином прямой перегонки. Он состоит преимущественно из алканов и некоторого количества цикланов и ароматических углеводородов. Состав бензинов существенно различается и зависит от месторождения перегоняемой нефти.

Использование таких бензинов в автомобильных двигателях вызывает детонацию в моторе (появляются стуки, которые слышны в том случае, если в мотор поступает слишком много бензина или если автомобиль движется в гору). Этот стук возникает вследствие неупорядоченного загорания смеси бензина с воздухом, вызываемого искрой в камере сгорания. Было установлено, что детонационная характеристика бензина зависит от природы входящих в его состав углеводородов. Если в бензине содержатся преимущественно углеводороды с неразветвленной цепью, то детонация становится очень

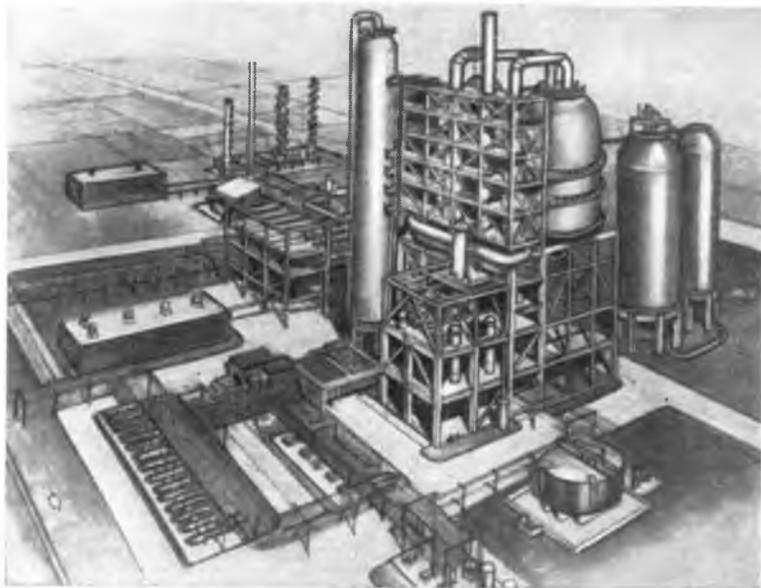
значительной, в то время как повышение содержания разветвленных углеводородов снижает детонацию. В качестве меры для определения качества бензина данного сорта были выбраны два стандартных углеводорода. Формулы этих двух углеводородов, *n*-гептана и триметилпентана (изооктана), приведены ниже:



Качество бензина выражают его октановым числом; при этом за нуль принимается октановое число для *n*-гептана и за 100 — для изооктана. Смеси этих углеводородов точно воспроизводят детонационную характеристику бензина, качество которого определяется. Октановое число бензина равно, таким образом, процентному содержанию изооктана в смеси. Тщательное изучение углеводородов, входящих в состав бензина, показывает, что октановое число возрастает по мере увеличения в смеси содержания углеводородов с разветвленной цепью, ненасыщенных углеводородов и углеводородов ароматического ряда.

С развитием автомобильной промышленности количество бензина, получаемого путем прямой перегонки, оказывалось все более недостаточным для удовлетворения возрастающих потребностей. В то же время в нефтяной индустрии не находили применения другие фракции, получаемые при перегонке нефти. Уже в 1912 году было обнаружено, что из высококипящих фракций при нагревании их до температуры от 400 до 500° могут быть получены углеводороды с более низким молекулярным весом. При такой температуре часть связей больших молекул высококипящих углеводородов разрывается, а образующиеся при этом фракции имеют более низкую точку кипения. Если температура повышается до 500°, то образуются газообразные углеводороды с небольшим молекулярным весом. При этом процессе, который носит название термического крекинга, образуются не только углеводороды меньшего молекулярного веса, но также ненасыщенные и ароматические углеводороды. Таким образом, при крекинге получают большее количество бензина,

обладающего более высоким октановым числом. Исследования, проведенные специалистами нефтяной промышленности, привели к разработке нескольких видов крекинг-процесса, позволяющего получать нефтяные фракции с меньшим молекулярным весом, чем молекулярный вес бензина, а также фракции с большим молекулярным весом. Было найдено, что применение катализаторов повышает выход высокооктанового бензина из нефтяных фракций. Так, октановое число бензина прямой перегонки может быть повышено путем пропускания его через установку каталитического крекинга (рис. 170). После того как был разработан метод определения октанового числа бензина, удалось установить, что некоторые углеводороды обладают октановым числом, превышающим 100. При соответствующем подборе углеводородов, образующихся в процессе крекинга, может быть получен авиационный бензин с октановым числом, превышающим 100. В период второй мировой войны было сооружено много установок каталитического крекинга.



Р и с. №170. Одна из используемых в нефтехимической промышленности установок каталитического крекинга.

Одновременно с разработкой крекинг-процесса специалисты нефтяной промышленности предпринимали также попытки повысить октановое число бензина другими методами. Добавление к бензину, обладающему низким октановым числом, значительных количеств бензола и этилового спирта (от 20 до 40%) уменьшает или полностью предотвращает детонацию бензина в моторе. Было найдено, что добавление гораздо меньших количеств иода или анилина дает тот же эффект. Дальнейшие исследования показали, что металлоорганические производные алканов являются наиболее эффективными антидетонаторами, причем тетраэтилсвинец далеко превосходит по своей эффективности остальные металлоорганические соединения. Одним из недостатков тетраэтилсвинца при его применении в качестве антидетонатора является то обстоятельство, что продукт его сгорания (окись свинца) восстанавливается до металлического свинца, который отлагается в цилиндре мотора. Когда тетраэтилсвинец используется одновременно с бромистым этиленом, то образуется бромистый свинец, восстанавливающийся до металлического свинца значительно труднее. Смесь, содержащая приблизительно 65% тетраэтилсвинца, 25% бромистого этилена и 10% хлористого этилена, а также небольшое количество красителей, выпускается американской промышленностью под названием «этиловая жидкость». На 5 л бензина для улучшения антидетонационных свойств добавляются в настоящее время от 1 до 3 мл этиловой жидкости. Наиболее широко применяются два сорта бензина, известные под названием обычного и этилированного. Они представляют собой смеси бензинов, производимых несколькими способами; однако обычно этилированный бензин имеет более высокое октановое число и содержит больше этиловой жидкости, чем обычный бензин.

В последние годы постепенно повышается качество и октановое число бензинов. Применяемый с добавкой

этиловой жидкости триметилбутан (разветвленный углеводород с открытой цепью), известный также под названием триптана, обладает значительно лучшими качествами, чем изооктан. Широко рекламировалось открытие таких добавок, как ТКФ (трикрезилфосфат) и бороводороды. Другой цикл исследований привел к разработке технологического процесса получения нефти из измельченного угля, водорода и катализатора при высокой температуре и давлении. В процессе Фишера — Тропша используется окись углерода, водород и катализаторы; процесс приводит к образованию смеси углеводородов, из которой путем перегонки могут быть получены бензин и дизельное топливо. В качестве источника окиси углерода может быть использован кокс; для получения окиси углерода и водорода может быть использован также природный газ.

К е р о с и н. На ранней стадии развития нефтяной промышленности наиболее важной составной частью нефти являлся керосин. Он использовался для освещения, варки пищи и обогрева помещений. По мере введения электрического освещения потребность в керосине становилась все меньше, а с развитием автомобильного транспорта возрастала потребность в бензине. Керосин представляет собой смесь насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов, содержащих от 12 до 15 углеродных атомов. Он отгоняется из нефти при температуре от 175 до 275°. Поскольку ненасыщенные углеводороды при использовании керосина для целей освещения дают коптящее пламя, их обычно удаляют путем рифайнинг-процесса.

В течение многих лет большие количества керосина подвергались крекингу для получения бензина. Однако в последние годы потребность в керосине увеличилась вследствие того, что он нашел применение в качестве горючего для газовых турбин и ракетных двигателей. В настоящее время возникла необходи-

мость разработки новых процессов получения ракетного топлива с очень низкой точкой замерзания. В 1961 году был разработан способ каталитического изокрекинга, при котором используются водород, катализатор на основе сульфида никеля, высокое давление и нагревание; при таком способе можно получить ракетное топливо, сходное по свойствам с керосином, а также высококачественный бензин из тяжелых и низкокачественных продуктов перегонки нефти.

Газойль (легкое дизельное топливо) и мазут (тяжелое жидкое топливо). Следующей после керосина фракцией, обладающей более высокой точкой кипения, является смесь углеводородов, из которых наиболее легкие содержат 15 атомов углерода. Эта фракция состоит из газойля, тяжелого жидкого топлива и моторного мазута. Название «газойль» показывает, что эту фракцию вначале применяли для обогащения водяного газа при употреблении его в качестве топлива. Большие количества мазута используются в печах, работающих на жидком топливе, тогда как моторный мазут применяется в дизельных двигателях. Эти фракции также могут быть подвергнуты крекингу с целью получения бензина.

Смазочные масла. Смазочные масла получают из нефтяных фракций, кипящих при еще более высокой температуре, обычно выше чем 300° . Эта фракция состоит из углеводородов, содержащих в молекуле 20 или большее число атомов углерода; она может быть разделена путем фракционированной перегонки на масла, имеющие большую или меньшую вязкость. Вязкость (или консистенция) смазочных масел непосредственно связана со структурой входящих в их состав углеводородов. Например, увеличение длины цепи углеродных атомов приводит к увеличению вязкости; более высококипящие фракции обладают бо-

лее высокой вязкостью, чем фракции, имеющие более низкую точку кипения. Хорошо известно также, что вязкость смазочного масла увеличивается с понижением температуры. Для получения смазочных масел различной вязкости используются такие процессы, как редистилляция, рифайнинг и депарафинизация. Важное значение, которое имеет вязкость масел, наглядно иллюстрируется необходимостью замены масла с относительно более высокой вязкостью на масла с малой вязкостью при подготовке автомобиля к эксплуатации в зимних условиях. В последнее время путем подбора соответствующего сочетания масел и специальных веществ (таких, как детергенты) удалось получить автомобильные масла, сохраняющие нужную вязкость в очень широком диапазоне температур. Такие масла остаются жидкими при низких температурах и обладают большей вязкостью при высоких температурах, чем обычное моторное масло. Консистентные смазки представляют собой смесь металлических мыл и смазочных масел.

Развитие высокоскоростного авиационного транспорта, ракет и управляемых снарядов выдвинуло много новых проблем в области смазок. С повышением скоростей реактивных самолетов диапазон температур, в котором должны работать смазочные средства, все более расширяется. Возникла потребность в смазочных маслах, достаточно вязких при температурах в несколько сот градусов, чтобы обеспечивать смазку движущихся частей механизмов и подшипников. В то же время смазки должны быть достаточно жидкими при низких температурах (до -20°), чтобы их можно было перекачивать масляными насосами и чтобы они сохраняли текучесть, позволяющую проникать к трущимся частям механизмов. Было разработано много синтетических смазочных средств; для получения очищенных минеральных масел были разработаны специальные методы. Такие масла обла-



Р и с. 171. Использование асфальтовых плиток для настилки полов в современной кухне.

дают рядом свойств, благодаря которым находят применение в специальных областях.

Кубовый остаток. Остаток после перегонки нефти обычно состоит из углеводородов асфальтового или парафинового типов. В зависимости от характера остатка используются термины «нефть парафинового основания», «моторные масла асфальтового основания» и «масла смешанного основания». Парафиновый воск получают из парафинового основания; он состоит из алканов с неразветвленной цепью, содержащих от 26 до 30 атомов углерода в молекуле. Из этого остатка парафинового основания получают также петролатум, который обычно называют вазелином; он используется в фармацевтической промышленности в качестве основания для многочисленных мазей. Сырое масло, получаемое из остатка асфальтового типа, дает кубовую фракцию, содержащую пек (асфальт), который используется при изготовлении битумных лаков, защитных покрытий, кровельных материалов, дорожных асфальтовых покрытий и для других целей (рис. 171).

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

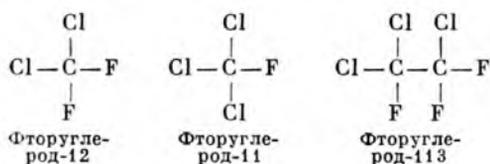
Простейшие галогенопроизводные углеводородов образуются при замещении атомов водорода в молекуле углеводорода на атомы галогена; эти соединения часто называют алкилгалогенидами. Некоторые важные галогенопроизводные метана приведены ниже:



Хлористый метил используется в качестве хладоагента. При нанесении его на кожу он оказывает местное анестезирующее действие вследствие замораживания нервных окончаний. Хлороформ представляет собой летучую жидкость с приторно сладким запахом; он широко использовался раньше в качестве анестезирующего

средства. Однако при этом в некоторых случаях он оказывал токсическое действие, не находившее себе объяснения; вследствие этого его пришлось заменить другими анестезирующими средствами. Как хлороформ, так и четыреххлористый углерод — негорючие вещества. Они хорошие растворители для жиров и масел. Четыреххлористый углерод используется как средство для химической чистки одежды, а также в огнетушителях «пиренового» типа. Иодоформ используется главным образом как антисептик.

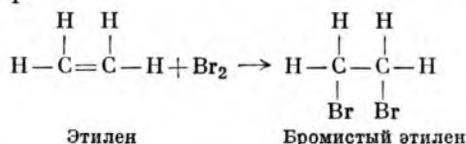
Фторпроизводные углеводородов находят все большее применение в качестве хладагентов, смазочных средств, а также в промышленности, производящей пластмассы. Наиболее широко используется фторуглерод-12; это соединение представляет собой производное метана. Структура некоторых соединений этого типа видна из приведенных ниже формул:



Фторуглерод-12, называемый также фреоном, генетроном, изотроном и уконом, используется как хладагент в большинстве домашних холодильников и промышленных рефрижераторов, а также в установках для кондиционирования воздуха. Все приведенные выше соединения могут использоваться в качестве хладагентов и вспенивателей. Однако их использование в качестве вспенивателей пищевых продуктов (например, для приготовления взбитого крема) не разрешается, поскольку при гидролизе подобных соединений образуется некоторое количество фторид-ионов. Соединение, производство которого было недавно освоено, октафторциклобутан, не гидролизуется, не имеет запаха и вкуса и не токсично. Это соединение устойчиво и может найти широкое приме-

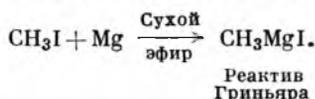
нение в качестве средства для создания аэрозолей в пищевой промышленности.

Галогенопроизводные углеводородов могут быть получены в результате взаимодействия ненасыщенных углеводородов с галогенами, например:

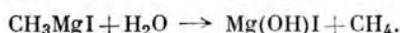


Большие количества бромистого этилена (этилендибромид) и хлористого этилена (этилендихлорид) используются при производстве этиловой жидкости, применяемой для этилирования бензина.

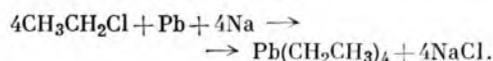
Алкилгалогениды взаимодействуют с металлическим магнием, образуя комплексное соединение, известное под названием реактива Гриньяра:



Эти соединения используются в реакциях Гриньяра, которые позволяют получить большое число органических соединений, таких, как насыщенные углеводороды, спирты, кислоты и кетоны. Например, приведенный выше реактив Гриньяра может быть использован для получения метана:



Другой важной реакцией алкилгалогенидов является реакция получения тетраэтилсвинца:



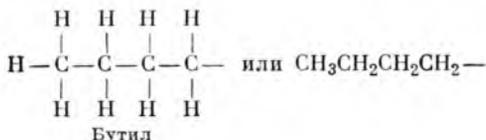
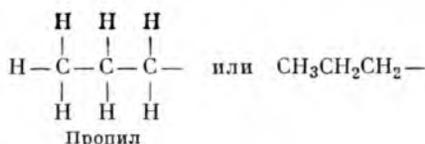
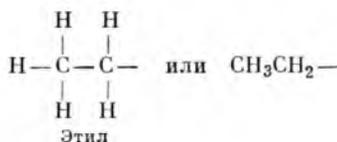
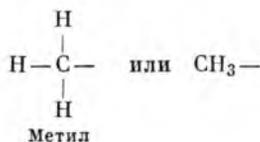
АЛКИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Неорганические радикалы (например, группы OH^- , NO_3^- и SO_4^{2-}) ведут себя в химических реакциях как единое целое. Органические группы сходны с неорганическими в том отношении, что их состав не изме-

няется в ходе реакций, в которых эти группы участвуют. Например, иодистый метил CH_3I вступает во многие реакции, при которых йод замещается на другие группы, в то время как CH_3 -группа остается незатронутой. Сходным образом хлористый этил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ и пропиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ могут участвовать в реакциях, при которых CH_3CH_2 - и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -группы остаются неизменными.

Названия органических остатков производятся от углеводорода, из которого они могут быть получены. К названию добавляется вместо суффикса — «ан» (для углеводородов) суффикс — «ил». Таким образом, группа CH_3 носит название «метил», а группа CH_3CH_2 — «этил» (названия произошли соответственно от метана и этана). Общее название «алкильные группы» производится от соответствующего общего назва-

ния «алканы». Ниже приведены наиболее важные алкильные группы.

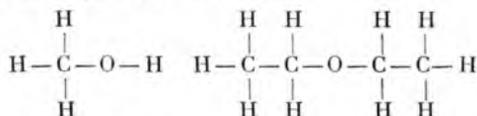


СПИРТЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

В предшествующей главе были рассмотрены органические соединения, содержащие в качестве основных элементов углерод и водород. Молекулы этих соединений (углеводородов) имеют вид цепей или колец из атомов углерода; часто в состав молекул входят атомы галогенов. Если эти соединения представляют собой неразветвленные или разветвленные цепи атомов углерода, то такие соединения называют алифатическими углеводородами. Если углеродные атомы образуют замкнутые кольца, то такие соединения называют циклическими углеводородами.

Добавление к углероду и водороду третьего элемента — органигена, кислорода, чрезвычайно расширяет число типов органических соединений. Атом кислорода имеет на своей внешней орбите шесть электронов; для того чтобы достичь стабильной электронной конфигурации инертного газа, ему нужно участвовать в образовании двух связей, причем каждая должна создаваться парой электронов. В зависимости от способа образования связи кислорода с углеродом и водородом образуются различные типы органических соединений; вот почему возможно существование тысяч различных алифатических и циклических соединений. Так, например, если атом кислорода в мо-

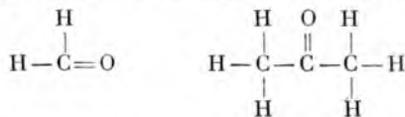
лекуле связан парой электронов с атомом углерода, а другой парой с атомом водорода, то такой тип органического соединения носит название спирта (алкоголя). Если каждая из пар электронов связывает атом кислорода с атомами углерода, то образуется класс соединений, который носит название класса простых эфиров. Такой способ образования ковалентной связи осуществляется в спиртах, например в одном из наиболее известных спиртов — метиловом спирте и в эфирах, например в наиболее известном из них — диэтиловом эфире, формулы которых приведены ниже:



Метиловый спирт

Диэтиловый эфир

Образование кислородом связи с одним атомом углерода путем обобществления двух пар электронов приводит к классу соединений, к которому относятся альдегиды и кетоны:



Формальдегид

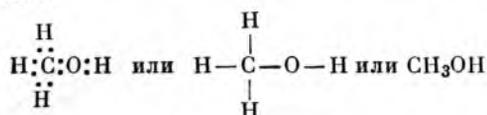
Ацетон (кетон)

Формальдегид и ацетон — типичные соединения, которые образуются в том случае, если атом углерода связан с атомом кислорода двумя обобществленными парами электронов.

СПИРТЫ

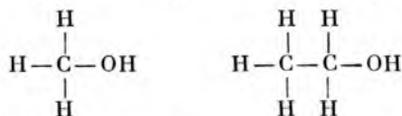
Спирты, пожалуй, наиболее изученный класс органических соединений. В течение многих веков было известно, что спиртные напитки содержат этиловый, или винный, спирт. Хорошо известно также, что современные антифризы для системы охлаждения автомобилей содержат метиловый, или древесный, спирт. Простейшее производное углеводорода, образующееся в том случае, если кислород спаривает свои электроны

с углеродом и водородом, может быть представлено следующими формулами:



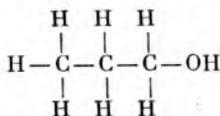
Метиловый спирт

Такую группу из атомов кислорода и водорода, связанную с атомом углерода, называют гидроксильной группой, а соединения, имеющие такую группу, известны под названием спиртов. Спирты можно также рассматривать как углеводороды, в которых один атом водорода замещен на гидроксильную группу. На рис. 172 схематически изображена модель молекулы метилового спирта, построенная из шариков и стерженьков, а также масштабная модель этой молекулы. При соединении гидроксильной группы с каждым последующим членом ряда алкановых углеводородов образуются гомологические ряды спиртов. Метиловый, этиловый и пропиловый спирты — первые три члена одного из таких рядов:



Метиловый спирт

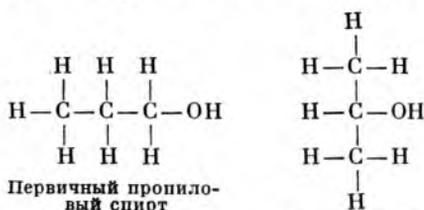
Этиловый спирт



Пропиловый спирт

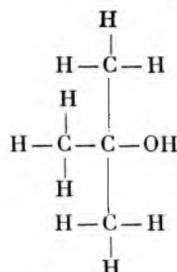
Спирт, в котором группа OH соединена с атомом углерода, расположенным в конце цепи, называют первичным спиртом. Если группа OH соединена с атомом углерода, распо-

ложенным внутри цепи, иначе говоря, если атом, соединенный с гидроксильной группой, образует, кроме того, связи с двумя другими атомами углерода, то соединение называют вторичным спиртом. Третичный спирт представляет собой соединение, в котором группа OH связана с атомом углерода, в свою очередь связанным с тремя другими атомами углерода:



Первичный пропиловый спирт

Вторичный пропиловый спирт



Третичный бутиловый спирт

Свойства спиртов. Первичные спирты с короткой углеродной цепью представляют собой бесцветные жидкости, растворимые в воде. Метиловый спирт CH_3OH и этиловый спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — соединения, весьма сходные с водой, поскольку они содержат маленькую алкильную группу и группу OH. Если буквой R обозначить органический радикал, то формулы спиртов можно записать следующим образом: $\text{R}-\text{OH}$. Растворимость в воде первых членов ряда спиртов, так же как и другие их физические свойства, значительно

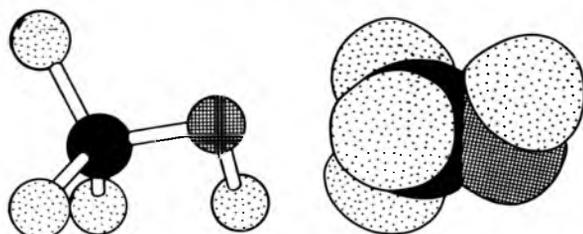
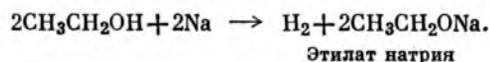


Рис. 172. Молекулярные модели метилового спирта.

более сходна с соответствующими свойствами воды, чем со свойствами спиртов, обладающих длинной цепью из углеродных атомов. По мере того как число атомов углерода в спирте возрастает, растворимость спиртов в воде понижается и физические свойства становятся все более близкими к свойствам насыщенных углеводов.

Обычно названия спиртов производят от названия алкильной группы, связанной с группой OH : CH_3OH — метиловый спирт, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — этиловый спирт и $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — пропиловый спирт. Такая система подходит для спиртов с короткой цепью, но она становится менее приемлемой, когда спирты содержат более чем пять атомов углерода. В другой системе наименований окончание «ан» в названии алкана заменяется суффиксом «ол» (например, метанол, этанол, и пропанол). Наконец, в третьей системе номенклатуры все спирты рассматриваются как производные карбинола (CH_3OH). Таким образом, метиловый спирт или метанол может быть назван карбинолом, а этиловый спирт или этанол можно назвать метилкарбинолом.

Реакции спиртов. Спирты реагируют с активными металлами; при этом металл замещает водород в гидроксильной группе:



Эта реакция подтверждает сходство в свойствах спиртов с короткой цепью и воды, которая реагирует с металлическим натрием аналогичным образом. Однако скорости реакции для спирта и воды различны. Вода реагирует с натрием или калием бурно; при этой реакции может даже произойти взрыв вследствие загорания выделяющегося водорода. Спирты реагируют более медленно, и их можно использовать для безопасного уничтожения остатков натрия.

Одной из наиболее важных реакций, приводящих к образованию ря-

да новых соединений, является реакция окисления спиртов. Быстрое окисление, или горение, спиртов приводит к полному окислению с образованием двуокиси углерода и воды. При горении метилового или этилового спирта происходит выделение значительного количества энергии (тепла). Если на спирты действуют такие окислительные агенты, как бихромат калия или перманганат калия при низких температурах, то, прежде чем произойдет полное окисление до двуокиси углерода и воды, может образоваться несколько промежуточных соединений (альдегиды, кетоны, органические кислоты и др.). Мягкое окисление первичных спиртов приводит к образованию альдегидов, тогда как окисление вторичных спиртов в таких же условиях дает в качестве продуктов окисления кетоны:



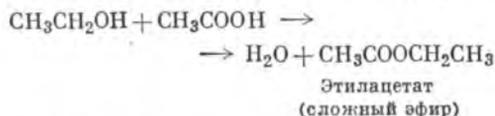
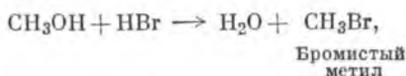
В этих формулах символом $[\text{O}]$ обозначается кислород, отдаваемый окислительным агентом при реакции окисления.

Спирты реагируют с кислотами, образуя алкилгалогениды или сложные эфиры. При таких реакциях они проявляют свойства, сходные со свойствами неорганических гидроксидов; при этом образуются вода



Р и с. 173. Метиловый спирт (в «сухом» виде) используется в маленьких переносных печках, удобных для туристов.

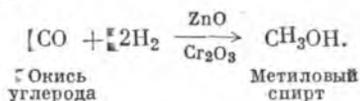
и органический галогенид или сложный эфир:



Следует, однако, подчеркнуть, что спирты не диссоциируют с образованием ионов гидроксила, которые обуславливают многие из свойств неорганических гидроокисей. Сложные эфиры более подробно рассмотрены в следующей главе.

Наиболее важные спирты. Метиловый спирт. Метиловый спирт обычно называют древесным спиртом, потому что в свое время его получали исключительно при сухой (деструктивной) перегонке древесины. Когда древесина нагревается в реторте до температуры выше 400° , образуются пары, содержащие метиловый спирт, уксусную кислоту, ацетон и другие органические соединения. В 1923 году был разработан синтетический способ получения метилового спирта из окиси углерода и водорода, который в значительной

степени вытеснил метод, основанный на сухой перегонке древесины. В этом процессе окись углерода и водород реагируют в условиях высокого давления и при температуре 350° в присутствии катализатора, состоящего из окисей [цинка и хрома:



Сравнительно недавно разработан метод промышленного получения метилового спирта путем контролируемого окисления природного газа. Поскольку аналогичным образом можно получать этиловый спирт, пропиловый спирт и другие важные органические соединения, этот метод приобретает все большее значение.

Метиловый спирт — бесцветная летучая жидкость, обладающая характерным запахом. Он применяется для денатурирования этилового спирта, как растворитель шеллака в лакокрасочной промышленности, в качестве антифриза для автомобилей и как сырье для синтезов ряда других органических соединений (рис. 173). Около 40% производимого в США метилового спирта используется для получения формальдегида, являющегося исходным соединением при получении ряда пластмасс. Метиловый спирт ядовит; уже небольшие дозы поражают зрительные нервы, приводят к слепоте; большие дозы смертельны. Неприятный вкус, запах и отвратительное действие древесного спирта позволяют использовать его для денатурирования этилового спирта, чтобы предотвратить употребление последнего в качестве спиртного напитка. Во времена действия сухого закона в США многие лица ослепли или умерли вследствие употребления этилового спирта, денатурированного таким образом.

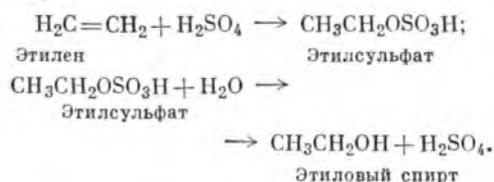
Этиловый спирт. Этиловый спирт обычно называют просто спиртом. В промышленном масштабе

его получают двумя основными методами. В первом методе производится сбраживание сахаров и крахмала, содержащегося в зерне, картофеле или меллассе. Для сбраживания используются дрожжи, которые содержат ферменты, катализирующие превращение более сложных сахаров в простые сахара и, далее, в спирт и двуокись углерода, как показано на приведенной ниже схеме реакции:



Строение ферментов и процесс сбраживания более полно рассмотрены в разделе, посвященном биохимии.

Метод синтетического получения спирта основан на реакции между ненасыщенным углеводородом, этиленом и серной кислотой. При этом образуется промежуточное соединение, подвергающееся далее реакции гидролиза. Ниже приведена схема этой реакции (участвующие в реакции органические соединения записаны «полуструктурными» формулами):



Используемый в этом процессе этилен получают путем крекинга углеводородов нефти.

Этиловый спирт представляет собой бесцветную летучую жидкость с характерным запахом. Этиловый спирт, получаемый в промышленности, содержит приблизительно 95% спирта и 5% воды. Удалить всю воду из спирта довольно трудно, поскольку при обычном процессе перегонки образуется постоянно ки-



Р и с. 174. Созревание вина, одного из многих напитков, содержащих этиловый спирт.

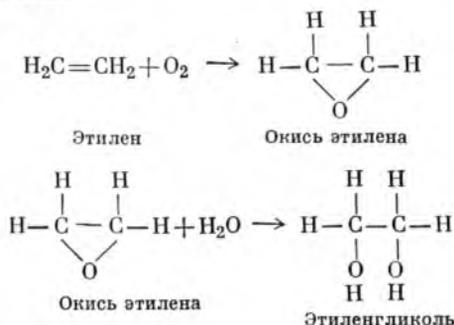
пящая смесь, состоящая из 95% спирта и 5% воды. Для удаления остающейся воды разработаны особые методы, поскольку свойства чистого (абсолютного) спирта как растворителя существенно отличаются от свойств спирта, получаемого в промышленности (спирта-ректификата). Например, если бензол смешать со спиртом, содержащим 5% воды, и подвергнуть эту смесь перегонке, то фракция, перегоняющаяся последней, будет состоять из абсолютного этилового спирта. Большая часть промышленного этилового спирта используется как антифриз для систем охлаждения автомобилей. Спирт служит также отличным растворителем для многих веществ и используется при приготовлении медикаментов, душистых веществ и парфюмерии. В значительных количествах этиловый спирт используется при получении ацетальдегида, эфира и хлороформа, а также при синтезе бутадиена — сырья для получения синтетического каучука. Спирт находит широкое применение в больницах в качестве антисептика и служит составной частью медикаментов. Им протирают кожу, для того чтобы сделать ее

более чистой и понизить температуру тела.

На протяжении многих веков процесс брожения лежит в основе получения спирта, содержащегося в пиве, спиртных напитках и винах (рис. 174).

Употребление больших количеств спирта приводит к подавлению центров высшей нервной деятельности, ослаблению умственных способностей, потере координации, ослаблению тормозных рефлексов и в некоторых случаях к столбняку.

Этиленгликоль. Все рассмотренные до сих пор спирты содержали одну гидроксильную группу. Поскольку гидроксильные группы могут заместить атомы водорода более чем при одном атоме углерода, можно получить полигидроксильные (многоатомные) спирты. Простейший многоатомный спирт образуется в случае замещения водорода на гидроксильные группы при каждом из двух атомов углерода в этане. Такое соединение называется этиленгликолем. Его получают, окисляя этилен до окиси этилена с последующим гидролизом окиси в этиленгликоль, как это видно из следующего уравнения:



Этиленгликоль растворим в воде и по сравнению с метиловым и этиловым спиртами имеет значительно более высокую точку кипения. Эти свойства делают его ценным антифризом для автомобилей. Современные антифризы, так называемые антифризы с увеличенным сроком службы, могут оставаться в радиаторе автомобиля круглый год и слу-

жить более двух лет. Большие количества этиленгликоля используются при изготовлении растворителей, смывок для красок и пластификаторов (смягчителей), используемых в красочной и лакокрасочной промышленности, а также при производстве полиурочных средств.

Пропиленгликоль служит одной из составных частей лосьонов и кремов для загара (рис. 175). Его используют также при получении не содержащих воду пен (в связи с применением фторуглеродных распылителей аэрозолей). Эти пены гораздо более стабильны, чем получаемые из водных растворов.

Если промежуточный продукт в приведенной выше реакции (окись этилена) взаимодействует с первичными спиртами, то получают ценные растворители, которые носят название целлозольвов. Целлозольвы — превосходные органические растворители, обладающие свойством смешиваться с водой в любых пропорциях. В промышленности они



Рис. 175. Лосьон для загара, который эта девушка наносит на руку, содержит один из гликолей.

используются как растворители для лаков и политуры.

Глицерин. Наиболее важным трехатомным спиртом является глицерин (иногда его называют глицеролом). Это важная составная часть жиров, представляющих собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Глицерин может быть получен путем гидролиза жира:

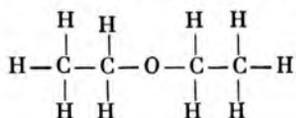


В промышленности глицерин получают как побочный продукт при производстве мыла, а также синтетическим путем из пропилена, образующегося при каталитическом крекинге нефти. Глицерин — сиропообразная жидкость сладкого вкуса, смешивающаяся в любых соотношениях с водой и спиртом. Он не ядовит и часто используется для получения медикаментов, имеющих жидкую консистенцию. Поскольку глицерин обладает способностью притягивать влагу из воздуха, его можно использовать для смягчения и увлажнения кожи, вследствие чего его вводят в состав косметических средств и лосьонов. Это свойство глицерина используется также для поддержания нужной степени влажности табачных изделий. Большие количества глицерина идут на получение синтетических смол и киноплёнки.

При действии на глицерин смеси серной и азотной кислот при низкой температуре он превращается в глицеринтринитрат, обычно известный под названием нитроглицерина. При нагревании или ударе это вещество взрывается. Нитроглицерин используют в качестве взрывчатого вещества (обычно в форме динамита) и при производстве бездымного пороха.

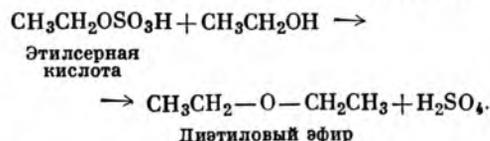
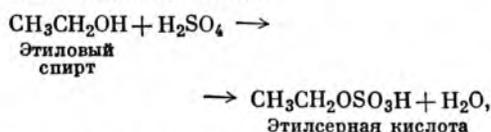
ЭФИРЫ

Соединения этого типа тесно связаны со спиртами. Эфиры могут рассматриваться как первичные спирты, в которых водород гидроксильной группы замещен на алкильную группу. Например, в метиловом спирте водород гидроксила может быть замещен на метильную группу, и тогда получится простой эфир (диметиловый эфир). Эфиры можно также рассматривать как соединения, в которых кислородный атом связан с двумя алкильными группами. Алкильные группы могут быть одинаковыми или различными, как, например, в диэтиловом и метилэтиловом эфирах. Наиболее хорошо известным и наиболее важным эфиром является диэтиловый эфир:

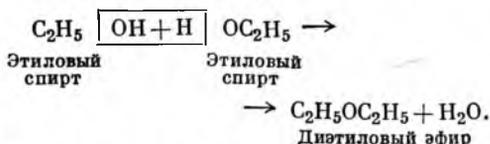


Его молекулярные модели изображены на рис. 176.

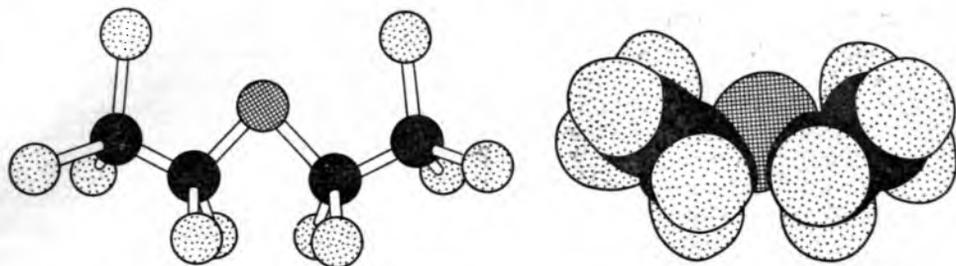
Диэтиловый эфир получают по реакции этилового спирта с концентрированной серной кислотой. Эта реакция происходит в две стадии, как показано ниже:



Суммарная реакция может быть упрощенно представлена как удаление одной молекулы воды из двух молекул этилового спирта:



Поскольку эфиры представляют собой, в сущности, углеводороды,



Р и с. 176. Формула и молекулярные модели диэтилового эфира.

содержащие только один атом кислорода, их свойства и реакции должны быть близки к свойствам и реакциям углеводородов. Они бесцветны, нерастворимы в воде, относительно неактивны и обычно имеют плотности и точки кипения, близкие к соответствующим величинам для углеводородов. Диэтиловый эфир, часто называемый этиловым эфиром или просто эфиром, широко используется как общее анестезирующее средство. Его удобно применять, и, кроме того, он вызывает глубокое расслабление мышц. При этом кровяное давление, частота пульса и дыхания изменяются, как правило, очень незначительно. Главный недостаток эфира как наркотического средства заключается в том, что он оказывает раздражающее действие на дыхательные пути и вызывает тошноту. Поскольку эфир чрезвычайно летуч и очень легко воспламеняется, при обращении с ним необходимо соблюдать осторожность во избежание пожаров и взрывов.

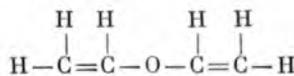
Другой эфир, дивиниловый эфир, называемый также винетеном (рис. 177), часто используется в качестве анестезирующего средства, обладающего быстрым и кратковременным действием.

При правильном применении этот эфир не дает эффекта последствия, тошноты. В последнее время в качестве средства для общего наркоза применяется также метилпропиловый эфир. Сообщалось, что это соединение, получившее название метоприла, является менее раздражающим и более эффективным, чем

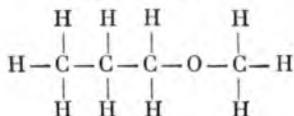


Р и с. 177. Таким образом используют винетен.

диэтиловый эфир.



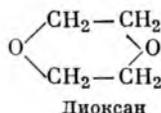
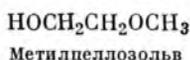
Дивиниловый эфир



Метилпропиловый эфир

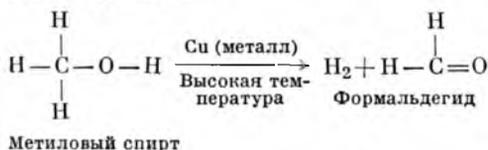
Диметиловый эфир применяют в качестве растворителя. Это отличный растворитель для жиров; его часто используют в лабораториях для экстрагирования жира из пищевых продуктов и животных тканей. Эфиры вообще хорошо растворяют жиры, масла, камеди и смолы. Окислитель этилена, которая может быть получена из этилена (см. раздел, посвященный спиртам), можно рассматривать как внутренний эфир. Это соединение отличается от остальных

эфиров — оно полностью растворимо в воде и более реакционноспособно, однако оно растворимо также и в обычных органических растворителях. Оно используется в качестве агента для окулирования семян и зерна (фумиганта), а также как исходное соединение при получении целлозольвов, диоксана и многих других растворителей. Формулы метилцеллозольва и диоксана приведены ниже:



АЛЬДЕГИДЫ

Выше уже рассматривалось окисление первичных спиртов, приводящее к образованию альдегидов. К альдегидам приводит также дегидрогенизация первичных спиртов, как это показано на приведенной ниже схеме реакции:



Название «альдегид» образовано из слов «алкоголь дегидрогенизованный»; характерная для альдегидов группа может быть представлена следующим образом:



Общая формула для альдегидов имеет следующий вид: $\text{R}-\text{СНО}$. Молекулярные модели для формальдегида изображены на рис. 178.

Химические реакции альдегидов. Альдегиды отличаются высокой реакционной способностью, поскольку содержат альдегидную группу или, более обще, карбонильную группу. Они вступают в реакции окисления, восстановления, присоединения, конденсации и полимеризации. Действие обычных окислительных агентов приводит к окислению альдегидов до органических кислот; восстановле-

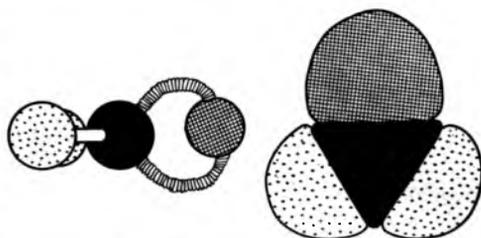
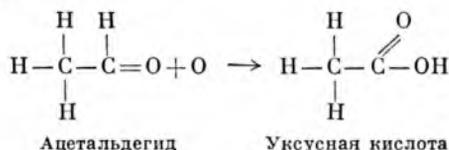


Рис. 178. Молекулярные модели формальдегида.

ние альдегидов в соответствующие первичные спирты может быть осуществлено в присутствии водорода и подходящего катализатора. Реакцию окисления ацетальдегида можно схематически записать следующим образом:

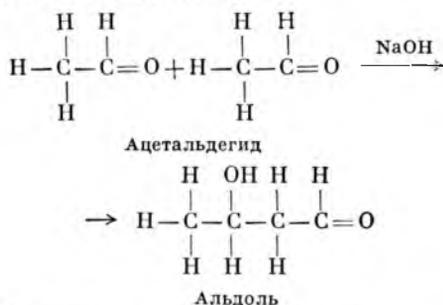


Альдегиды имеют тенденцию взаимодействовать с кислородом. Они легко окисляются и представляют собой хорошие восстанавливающие агенты. Простые сахара содержат альдегидную группу и обладают в связи с этим способностью восстанавливать ионы двухвалентной меди (Cu^{2+}) до ионов одновалентной меди (Cu^+). Последняя образует затем закись меди, нерастворимый красный осадок. На этой реакции основаны пробы Фелинга и Бенедикта, применяемые для определения сахара в моче или для открытия альдегидной группы в органическом соединении.

Реакции присоединения альдегидов весьма многочисленны; здесь можно упомянуть только об основных типах такого рода превращений. Синильная кислота HCN реагирует с альдегидами, образуя циангидрины — промежуточные соединения при получении оксикислот, содержащих на один атом углерода больше, чем исходный альдегид. Продукты присоединения бисульфита натрия (NaHSO_3) представляют собой малорастворимые солеобразные соединения, которые используются

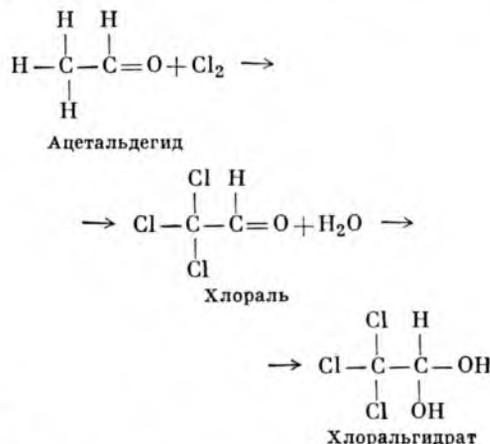
при очистке альдегидов. Реактивы Гриньяра присоединяются к карбонильной группе формальдегида, давая производные спиртов, содержащих на один атом углерода больше, чем исходное магнийорганическое соединение.

Примером реакции конденсации и полимеризации может служить альдольная конденсация:

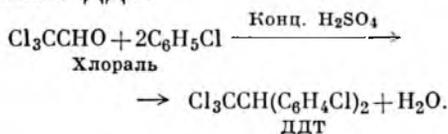


Принцип альдольной конденсации широко используется химиками-органиками при синтезе молекул большего размера, чем исходные. Растворы формальдегида при выпаривании образуют твердый полимер, известный под названием параформальдегида (параформа). Полимеризация

ацетальдегида и высших альдегидов происходит с большим трудом, требуя катализаторов и высокого давления. Ацетальдегид полимеризуется, образуя паральдегид. Хлор взаимодействует с ацетальдегидом, давая хлораль; присоединение воды к хлоралу приводит к стабильному гидрату:



Хлораль взаимодействует в присутствии концентрированной серной кислоты с хлорбензолом, давая важный инсектицид, известный под названием ДДТ:



Наиболее важные альдегиды.
Формальдегид. Формальдегид представляет собой бесцветный газ с резким, очень острым запахом. Этот газ хорошо растворим в воде: 40%-ный раствор его известен под названием формалина. Формалин обладает дезинфицирующим действием и используется для бальзамирования и консервации различных тканей. Формальдегид в виде газа и полимерной формы (параформальдегида) широко используется как инсектицид, фумигант и антисептик. Большие количества формальдегида используются при производстве синтетических смол, а также для синтеза других органических соединений (рис. 179).



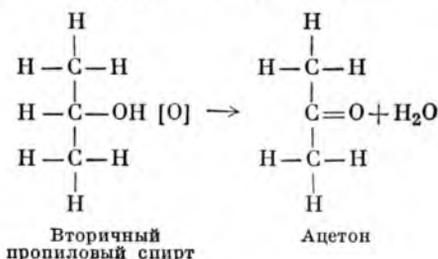
Рис. 179. Формальдегид используется при получении синтетических пенопластов, обладающих чрезвычайно малым весом (их называют «бакелитовой пеной»).

Ацетальдегид. Ацетальдегид — бесцветная жидкость с характерным резким запахом. В промышленности его получают путем окисления этилового спирта или гидратацией ацетилена. Ацетальдегид используется при получении уксусной кислоты, этилацетата, синтетического каучука и других органических продуктов. Паральдегид более устойчив, чем ацетальдегид, и может служить в качестве источника получения последнего при нагревании. Он обладает сильным снотворным действием. Однако в качестве снотворных средств обычно применяются другие вещества, поскольку паральдегид обладает раздражающим запахом и неприятным вкусом. Хлоральгидрат используется в медицине в качестве успокоительного и снотворного средства.

КЕТОНЫ

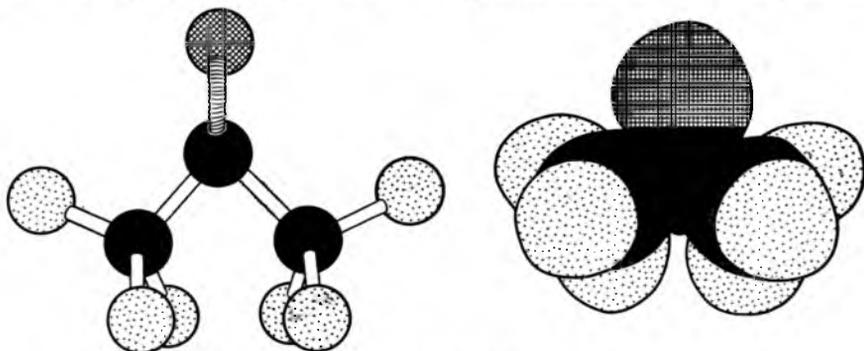
Это вещества, очень близкие к альдегидам и спиртам. Окисление вторичных спиртов приводит к получению кетонов. Характерная для кетонов функциональная группа состоит из углеродного атома, соединенного двойной связью с атомом кислорода. Она называется карбонильной группой и связана в кетонах с двумя алкильными группами. В отличие от кетонов альдегиды имеют карбонильную группу в конце углеводородной цепи, и она связана с одной алкильной группой и с атомом водорода. Типичный кетон, ацетон, образуется при окисле-

нии вторичного пропилового спирта, как это представлено на схеме:



Молекулярные модели ацетона приведены на рис. 180.

Химические реакции кетонов. Поскольку как альдегиды, так и кетоны содержат карбонильную группу, их химические свойства и реакции обнаруживают большое сходство. Однако в кетонах нет водородного атома, связанного с карбонильной группой, и они вследствие этого устойчивы к окислению и не взаимодействуют с реактивами Фелинга и Бенедикта. Кетоны, далее, не полимеризуются и не образуют смолы при обработке концентрированной щелочью, как это имеет место в случае альдегидов. Восстановление в мягких условиях превращает кетоны во вторичные спирты; многие из реакций присоединения характерны как для кетонов, так и для альдегидов. Например, при взаимодействии с синильной кислотой образуются циангидрины; аналогичным образом образуются и продукты присоединения бисульфита натрия. Гриньяровские реактивы присоединяются к карбонильной



Р и с. 180. Молекулярные модели ацетона.

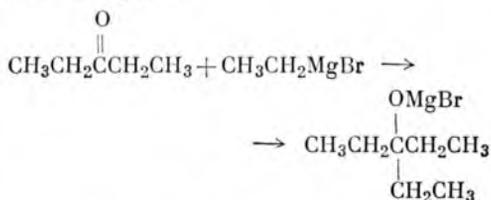


Р и с. 181. Кетоны используются во многих жидких косметических средствах, в особенности в маникюрных лаках и средствах для удаления лаков.

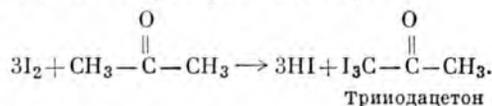
Образование желтых кристаллов иодоформа и его характерный запах служат пробой на присутствие кетонов.

Наиболее важные кетоны. Ацетон. Ацетон, наиболее важный из кетонов, получают путем окисления вторичного пропилового спирта или из крахмала путем брожения бутылалкогольного типа. Он представляет собой бесцветную летучую жидкость с характерным приятным запахом. Ацетон используется как растворитель для производных целлюлозы; он необходим для приготовления лаков, полировочных средств, смол и пластмасс. Его используют при промышленном производстве хлороформа, иодоформа, красителей и изопрена, а также при получении кино- и фотопленки, ацетатного искусственного шелка, бездымных порохов и взрывчатых веществ.

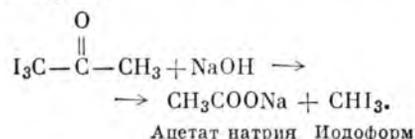
группе, давая производные третичных спиртов:



При действии на это производное HCl образуется третичный спирт триэтилкарбинол. Для кетонов типична также галоформенная реакция — замещение водородных атомов на хлор, бром или йод:



При действии NaOH трииодацетон превращается в иодоформ и ацетат натрия:



Метилэтилкетон. Метилэтилкетон является смешанным кетоном, в котором с карбонильной группой связаны метильная и этильная группы. Этот кетон используется в нефтяной промышленности при обеспарафинивании смазочных масел. Он является отличным растворителем для маникюрного лака и используется также для удаления лака (рис. 181). Поскольку свойства этого кетона во многом сходны со свойствами ацетона, он находит все возрастающее применение в синтезах и в качестве растворителя.

Диоксиацетон. Этот кетон можно рассматривать как продукт окисления глицерина, в котором центральная группа окислена до карбонильной группы, или как оксипроизводное ацетона. Его получают из глицерина в процессе брожения, вызываемого микроорганизмами *acetobacter suboxydans*. Уже довольно давно была выяснена роль этого кетона как промежуточного соединения в процессе окисления углеводов в организме.

КИСЛОТЫ, СОЛИ, СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И АМИНЫ

В предыдущей главе были рассмотрены органические соединения, состоящие из трех элементов — углерода, водорода и кислорода. К таким соединениям относятся спирты, простые эфиры, альдегиды и кетоны. Окисление спиртов или альдегидов приводит к образованию соединений, составляющих другой важный класс органических соединений — органических кислот. Эти кислоты широко распространены в природе, они содержатся в пищевых продуктах. Так, органическая кислота, лимонная, содержится в citrusовых, щавелевая кислота — во фруктах и овощах, уксусная кислота — в уксусе, аминокислоты — в белках, жирные кислоты — в жирах и липидах.

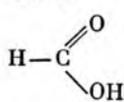
В этой главе рассмотрены наиболее важные производные органических кислот, к которым относятся соли органических кислот, сложные эфиры и амиды. Органические амины — производные аммиака — также рассмотрены в этой главе.

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

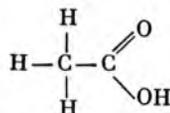
Органические кислоты тесно связаны со спиртами и альдегидами, поскольку окисление и тех и других соединений приводит к образованию кислот. Органическая кислота может рассматриваться как производное альдегида, в котором

альдегидная группа окислена до карбоксильной группы, имеющей

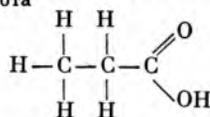
формулу $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$ или, упрощенно, —COOH . Название «карбоксильная группа» произведено путем комбинирования названий «карбонил» —C=O и «гидроксил» —OH . Первые три члена гомологического ряда органических кислот приведены ниже:



Муравьиная кислота

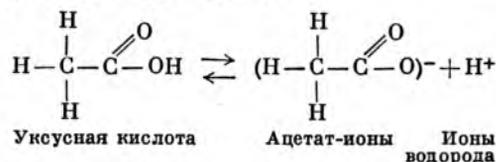


Уксусная кислота



Пропионовая кислота

Карбоксильная группа — это функциональная группа органических кислот; она обуславливает свойства кислоты. Большинство органических кислот — слабые кислоты, поскольку степень ионизации их при растворении в воде очень невелика. Ионизация уксусной кислоты может быть схематически представлена следующим уравнением:



Уксусная кислота

Ацетат-ионы

Ионы водорода

Ионы водорода, отщепляющиеся при растворении от карбоксильных групп, обуславливают все характерные свойства органических кислот как кислотных агентов.

Органические кислоты (например, муравьиная и уксусная), которые содержат одну карбоксильную группу, носят название одноосновных кислот. Двухосновные кислоты содержат в молекуле две, а трехосновные кислоты — три карбоксильные группы. Щавелевая кислота COOH—COOH — двухосновная кислота, а лимонная кислота

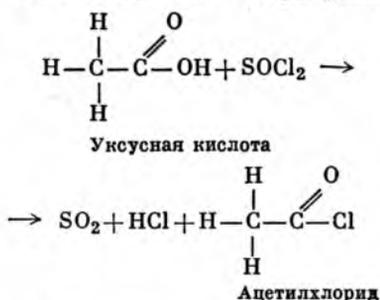
(HOOCCH₂)₂C(OH)COOH — трехосновная. Многие органические кислоты содержат гидроксильные группы, помимо той группы OH, которая входит в состав карбоксила, и относятся к классу оксикислот. Наиболее важными представителями оксикислот являются молочная CH₃—CH(OH)—COOH, винная COOH—CH(OH)—CH(OH)—COOH и лимонная кислоты.

Реакции органических кислот. Для органических кислот характерна способность взаимодействовать с неорганическими гидроокисями (основаниями) и давать органические соли; взаимодействие с органическими гидроокисями (спиртами) приводит к образованию сложных эфиров:

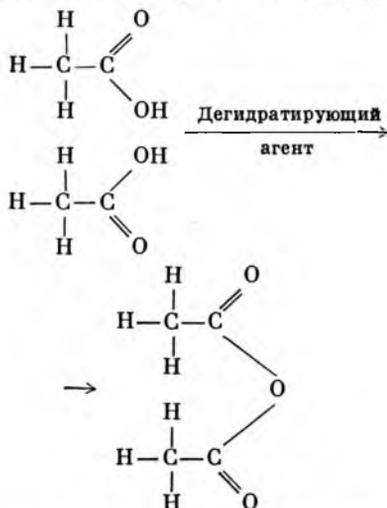


Органические кислоты часто переводят в хлорангидриды кислот (ацилхлориды), которые отличаются большей реакционной способностью и широко используются в органическом синтезе. Тионилхлорид SOCl₂ является удобным реагентом для

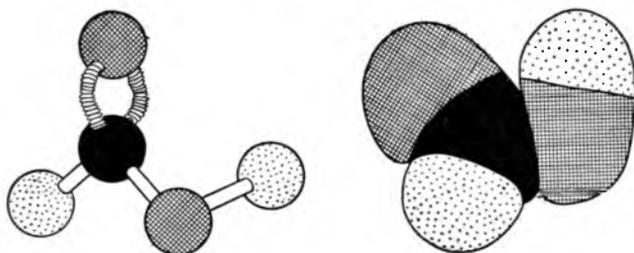
осуществления этого превращения:



Из органических кислот можно получить их ангидриды, которые используются при синтезе органических соединений. Если две молекулы органической кислоты взаимодействуют с агентом, обладающим эффективным дегидратирующим действием, то образуется ангидрид:

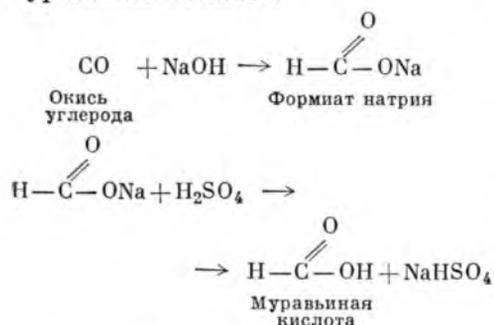


Наиболее важные органические кислоты. Муравьиная кислота HCOOH. Молекулярные модели муравьиной кислоты представлены на рис. 182. Небольшие количества этой кислоты встречаются в природе в свободном состоянии; ее присутствие обычно обнаруживается довольно неприятным способом. Человек, укушенный муравьем, ужаленный пчелой или обожженный крапивой ощущает на себе раздражающее действие муравьиной кислоты, введенной под кожу. В промышленности муравьиную кислоту получают путем нагревания под дав-

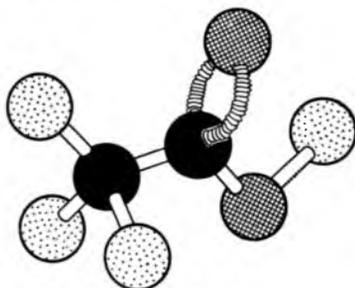


Р и с. 182. Молекулярные модели муравьиной кислоты.

лением измельченной гидроокиси натрия с газообразной двуокисью углерода. Образующийся при этой реакции формиат натрия обрабатывают затем серной кислотой, в результате чего выделяется свободная муравьиная кислота:

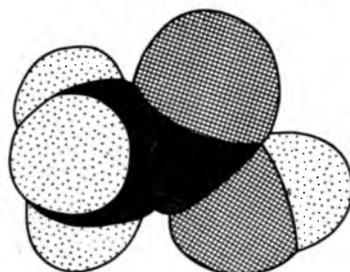
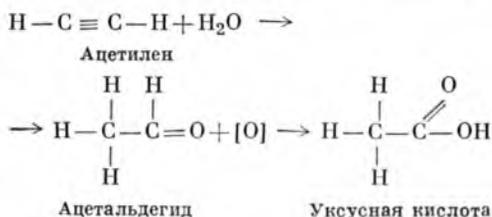


Муравьиная кислота представляет собой бесцветную жидкость с острым раздражающим запахом. Она относится к числу сильных органических кислот. Как наиболее сильная из органических кислот (но все же менее сильная, чем минеральные кислоты), она находит широкое применение в качестве кислого агента. Муравьиная кислота используется при получении сложных эфиров, солей и щавелевой кислоты.



Уксусная кислота CH_3COOH . Масштабная и шаростержневая модели молекулы уксусной кислоты приведены на рис. 183. Эта кислота как основная составная часть уксуса была известна людям в течение многих столетий. В процессе приготовления уксуса она образуется путем окисления этилового спирта — продукта брожения фруктовых соков. Пищевой уксус, полученный из фруктовых соков, содержит около 3% уксусной кислоты, а также вещества, придающие ему запах и окраску. Белый уксус готовят путем разбавления уксусной кислоты водой до нужной концентрации.

В промышленном масштабе уксусную кислоту производят путем окисления ацетальдегида. Ацетальдегид, используемый в этом процессе, получают окислением этилового спирта или путем гидратации ацетилен:



Р и с. 183. Молекулярные модели уксусной кислоты.

Некоторое количество уксусной кислоты получают также путем контролируемого окисления природного газа, как уже упоминалось выше. Уксусная кислота, получаемая в промышленности, имеет чистоту около 99,5% и называется ледяной уксусной кислотой, так как при температурах ниже 17° она замерзает, превращаясь в твердое вещество, напоминающее лед.

Уксусную кислоту получают в больших количествах; она широко используется в промышленности в тех случаях, когда требуется дешевая органическая кислота. Значительное ее количество идет, например, на получение свинцовых белил, ацетата целлюлозы, искусственного шелка, целлофана, киноплёнки, пластмасс и органических растворителей.

Молочная кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$. Молочная кислота — наиболее важная кислота в классе простых оксикислот. Она образуется в тех случаях, когда лактоза (молочный сахар) подвергается брожению под действием бактерий *Lactobacillus*. Вкус прокисшего молока обусловлен присутствием молочной кислоты. Кислое молоко часто используется при хлебопечении вследствие разрыхляющего действия, которое оно оказывает на тесто. Молочная кислота взаимодействует с бикарбонатом натрия «хлебопекарной соды», в результате чего во всей массе теста начинают выделяться пузырьки газообразной двуокиси углерода. Образующаяся в мышечных тканях при сокращении мышц молочная кислота удаляется кровотоком. Молочная кислота является важным участником многих, так называемых «циклов» окисления углеводов, липидов и белков, в процессе которых в теле происходит выделение энергии.

Промышленный способ получения молочной кислоты основан на процессе брожения сахара или крахмала под действием одного из видов бактерий — бактерий молочнокисло-го брожения. Молочная кислота —

сильная органическая кислота, близкая по силе к муравьиной. Она находит применение в качестве кислого агента в кожевенной промышленности, при производстве дрожжей и сыра и в красильной промышленности. Сложные эфиры молочной кислоты используются как растворители при получении лаков и пластмасс. Соли молочной кислоты, лактаты, применяются в медицине (например, в кальциевой терапии); они входят в состав некоторых пищевых продуктов.

Щавелевая кислота COOHCOOH . Щавелевая кислота присутствует в виде соли в листьях овощей (например, в ревене); она относится к наиболее сильным кислотам, встречающимся в природе. Ее промышленное получение тесно связано с производством муравьиной кислоты. Молекула натриевой соли щавелевой кислоты образуется при нагревании из двух молекул формиата натрия. Оксалат натрия затем переводится в свободную щавелевую кислоту при действии более сильной кислоты:



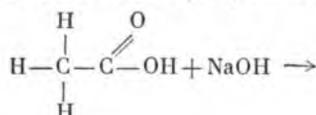
Щавелевая кислота используется для удаления пятен ржавчины, а также для отбеливания изделий из соломы и кожи. С ее помощью также могут быть удалены пятна, оставленные чернилами, в состав которых входит железо.

Лимонная кислота $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$. Лимонная кислота содержится в плодах цитрусовых растений. Ее концентрация в лимонном соке достигает

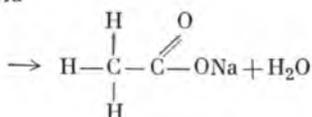
6—7%, и получение ее из лимонов имеет практическое значение. В больших количествах ее получают в процессе брожения крахмала или мелассы. Ее обычно используют для придания кислого вкуса пищевым продуктам и овощам. Большая часть производимой лимонной кислоты используется в пищевой промышленности и для изготовления безалкогольных напитков.

СОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Любая из органических кислот, рассмотренных выше, может взаимодействовать с неорганическим основанием, образуя соль. Лучше всего изучены и наиболее широко используются соли уксусной кислоты:



Уксусная кислота



Ацетат натрия

Путем обработки органических солей минеральной кислотой можно получить соответствующую органическую кислоту. При получении органических кислот органические соли часто служат промежуточными соединениями. Они обычно более устойчивы, чем кислоты, и более удобны в обращении.

Наиболее важные органические соли. Ацетат натрия часто используется для приготовления буферных растворов, позволяющих понизить кислотность неорганических кислот. Он находит применение в мыловаренной промышленности и в производстве фармацевтических препаратов, а также при синтезах многих органических соединений. Ацетат свинца, который иногда вследствие его сладкого вкуса называют свинцовым сахаром, используется как наружное средство при некоторых заболеваниях кожи. В промышленном масштабе он применяется в больших количествах при производстве типографской краски и бумаги, а также при приготовлении белой краски и красок других цветов (рис. 184). Парижская зелень пред-

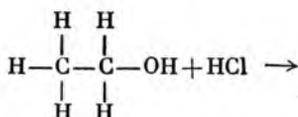
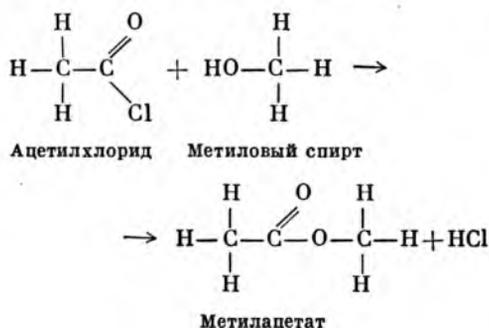


Р и с. 184. Свинцовые белила широко используются при изготовлении красок. На фотографии показано смешивание свинцовых белил с другими красками.

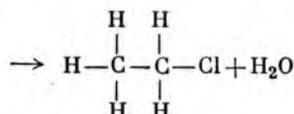
ставляет собой комплексную соль, которая содержит ацетат меди и используется в качестве инсектицида. Ацетат алюминия используется в некоторых процессах крашения текстильного волокна. Пропионат кальция добавляют к хлебу для предотвращения прилипания к формам при выпечке. Кальциевая соль молочной кислоты иногда применяется для пополнения содержания кальция в пище. Железоаммонийную соль лимонной кислоты добавляют к детской пище, если ребенок нуждается в дополнительном железе. Лимоннокислый магний в течение долгого времени использовался как слабительное средство. Раствор лимоннокислого натрия предотвращает сворачивание крови при переливании, а оксалат калия предотвращает сворачивание крови, взятой для анализа при клиническом исследовании.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Соединения, которые образуются при взаимодействии кислоты и спирта, называются сложными эфирами. Сложные эфиры могут образоваться при реакции спиртов как с органическими, так и с неорганическими кислотами. Хлорангидриды и ангидриды кислот более реакционноспособны, чем органические кислоты, поэтому при получении сложных эфиров обычно используют эти соединения. Приведенные ниже реакции иллюстрируют процесс образования сложных эфиров из спирта и ацетилхлорида, а также из спирта и неорганической кислоты:



Этиловый спирт



Хлористый этил

Как видно из приведенных выше уравнений, сложные эфиры могут рассматриваться как производные кислот, в которых кислый водород замещен на алкильную группу. Их можно рассматривать также как производные спиртов, в которых водород гидроксила замещен на ацильный остаток. Ацильный остаток получается, если от карбоксильной группы органической кислоты отнять группу OH. Например, группа CH_3CO — представляет собой ацильный остаток.

Названия сложных эфиров образуются таким же образом, как названия органических солей, и между ними часто проводится аналогия, поскольку взаимодействие спирта и кислоты напоминает нейтрализацию основания кислотой.

Однако нейтрализация является очень быстрой ионной реакцией, не требующей катализатора и идущей до полного завершения. Образование же сложного эфира — очень медленная реакция, в которой участвуют молекулы; такие реакции требуют катализатора и обычно не приводят к полному превращению. Примером реакции образования сложных эфиров, которая была предметом наиболее широких исследований, является взаимодействие между уксусной кислотой и этиловым спиртом:



Сложный эфир образуется уже при простом нагревании кислоты и спирта. Однако подобные реакции обратимы вследствие того, что образующиеся сложный эфир и вода взаимодействуют между собой, давая исходную кислоту и спирт. Было установлено, что при равновесии в превращении, приводящем к образованию сложного эфира, участвует 65% кислоты и спирта. На примере этой реакции изучалось действие катализаторов, химическое равновесие и скорости превращений.

Сложные эфиры легко подвергаются гидролизу. При гидролизе или расщеплении сложных эфиров катализаторами могут служить как кислоты, так и основания. В случае, когда катализатором является основание, равновесие сдвигается вследствие того, то основание немедленно взаимодействует с кислотой, образующейся в ходе гидролиза:



Щелочной гидролиз сложного эфира обычно называют омылением, так как эта реакция используется при получении мыла.

Число сложных эфиров органических кислот, которые можно получить синтетически, практически безгранично. Каждая органическая кислота может дать серию гомологических рядов сложных эфиров. Например, в один из таких рядов входят метилацетат, этилацетат, пропилацетат и т. д. Кроме того, можно получить сложные эфиры из ароматических и циклических кислот. В промышленном масштабе производится лишь небольшое число сложных эфи-

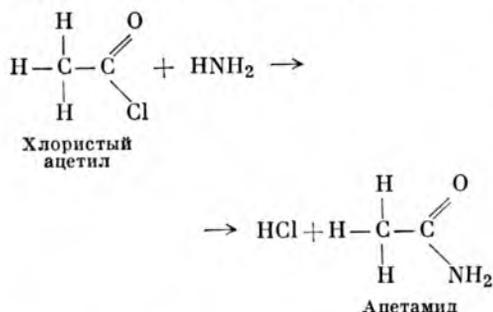
ров. Наиболее важные из них, этилацетат и бутилацетат, находят применение в качестве растворителей главным образом для нитроцеллюлозы при получении лаков. Некоторые из сложных эфиров более высокого молекулярного веса представляют собой пластические массы, тогда как другие эфиры используются при получении пластмасс.

Многие сложные эфиры встречаются в свободном состоянии в природе; они придают запах большинству цветов и фруктов. Благодаря характерному вкусу и запаху ряд эфиров находит применение при производстве синтетических ароматических экстрактов и парфюмерии. Многие синтетические сложные эфиры используются для придания запаха пищевым продуктам, это амилацетат (для бананов), октилацетат (для апельсинов), этилбутират (для ананасов), амилбутират (для абрикосов), изобутилформиат (для малины) и этилформиат (для рома). Сложные эфиры, находящие применение при производстве парфюмерных средств, обычно являются производными ароматических или циклических кислот.

Ряд других сложных эфиров используется в качестве терапевтических средств в медицине. Хлористый метил и хлористый этил обладают анестезирующими свойствами. Этилацетат используется как стимулирующее и антилазмодическое средство при коликах и раздражениях бронхов. Он применяется также в качестве наружного средства при лечении кожных заболеваний, вызываемых паразитами. Этилнитрит в смеси со спиртом используется в качестве диуретического и антиспазматического средства. Амилнитрит применяют для временного понижения кровяного давления, для ослабления мышечных спазмов при астме, а также при сердечном заболевании, известном под названием «ангина декторис». Тринитрат глицерина, или нитроглицерин, является сосудорасширяющим средством, физиологическое действие которого сходно с действием амилнитрата.

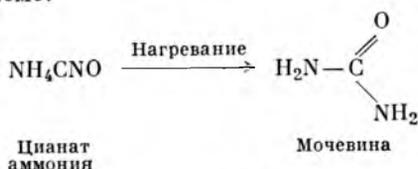
АМИДЫ

Амиды могут рассматриваться как производные органических кислот, содержащие аминогруппу NH_2 , соединенную с ацильным остатком. Возможно, что более правильно рассматривать их как производные аммиака, в которых водород замещен на ацильную группу. Амиды могут быть получены из хлористого ацила или ангидрида кислоты и аммиака:



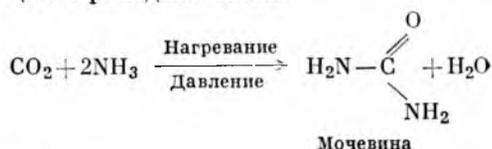
Формаид, производное муравьиной кислоты, при обычных условиях — жидкость, все остальные амиды — твердые вещества. Несмотря на то что амиды являются производными аммиака, они нейтральны и не проявляют основных свойств в растворе. Очевидно, что в амиде основные свойства аминогруппы уравновешены кислыми свойствами карбоксильной группы. Для амидов характерна реакция гидролиза; она протекает сходно с реакцией гидролиза органических солей.

Мочевина представляет собой встречающийся в природе диамид угольной кислоты. Синтез этого соединения Вёлером в 1828 году сыграл очень важную роль в развитии органической химии. Реакция, осуществленная Вёлером, представлена на приведенной ниже схеме:

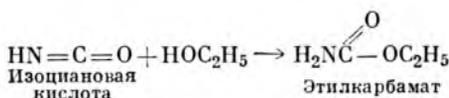


Мочевину получают в больших количествах в результате взаимодействия

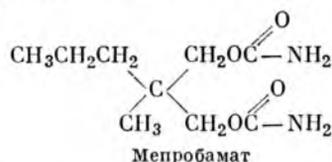
двуокиси углерода и аммиака при нагревании и повышенном давлении; схема протекающей при этом реакции приведена ниже:



При нагревании мочевина разлагается, образуя аммиак и изоциановую кислоту. Спирты взаимодействуют с изоциановой кислотой, давая карбаматы:



Соединение, известное под названием мепробамат (милтоун), представляет собой 2-метил-2-*n*-пропил-1,3-пропандиолдикарбамат. Оно широко используется в качестве транквилизатора (успокоительного средства).

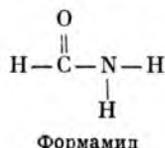
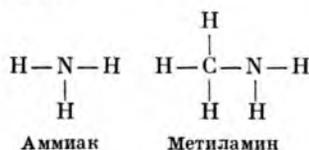


Формаид и ацетамид (в расплавленном состоянии) используются как растворители для других органических соединений и при органических синтезах. Мочевину производят многие миллионы тонн, она служит искусственным удобрением, а также исходным продуктом при получении пластмасс. В имеющем важное практическое значение полимере, найлоне, также присутствуют связи, сходные с амидными. Подробнее об этом говорится в главе 26.

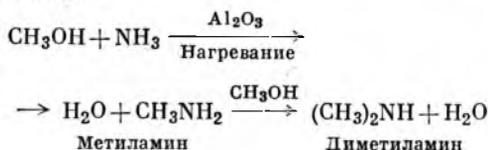
АМИНЫ

Амины являются органическими производными аммиака, в котором один или большее число атомов водорода замещено на алкильную группу. Функциональная группа, характерная для аминов, называется ами-

ногруппой и имеет формулу NH_2 . Название «амин» произошло от аммиака; общие черты строения аммиака, простого амина и амида иллюстрируются приведенными ниже формулами:

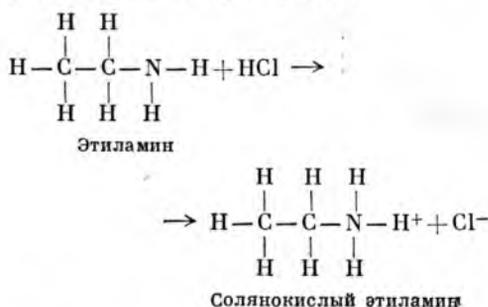


Метил- и этиламин — первичные амины, поскольку в них только один из атомов водорода замещен на алкильную группу. Замещение в молекуле аммиака двух или трех атомов водорода на алкильные группы приводит к образованию вторичных и третичных аминов. Амины могут быть получены в результате взаимодействия аммиака со спиртом или алкилгалогенидом в присутствии соответствующего катализатора. Например, при промышленном получении метил- и диметиламина смесь метилового спирта и аммиака пропускается над нагретой окисью алюминия:



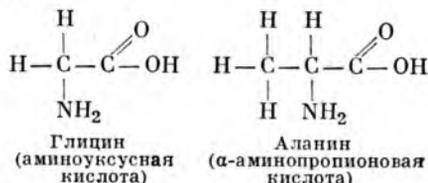
Амины представляют собой газы или жидкости, имеющие неприятный запах, напоминающий запах аммиака и запах гниющей рыбы. Простые амины растворимы в воде и в большинстве органических растворителей. Одним из наиболее важных свойств аминов является их основность. Например, метиламин и этиламин — более сильные основания, чем аммиак. Они взаимодействуют с неорганическими кислотами, например с соляной кислотой, обра-

зуя хлористоводородные соли (гидрохлориды, хлоргидраты):



Упрощенно формула хлоргидрата может быть изображена как $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\overset{-}{\text{Cl}}$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. Вторичные и третичные амины также являются более сильными основаниями, чем гидроокись аммония. Наиболее сильными из оснований аминового типа являются четвертичные основания, например гидроокись тетраметиламмония $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$; последнее соединение сравнимо по степени основности с гидроокисью калия. Этим доказываются присутствие в данном соединении группы OH^- ; они могут быть изображены формулой, которая отражает ионное строение: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{OH}^-$.

Другой важный класс органических соединений, содержащих аминогруппы, — это аминокислоты. Аминокислоты могут рассматриваться как органические кислоты, содержащие аминогруппу. Формулы двух простых аминокислот приведены ниже:



Аминокислоты являются важнейшей составной частью молекулы белка; в дальнейшем при обсуждении химии белков аминокислоты будут рассмотрены более подробно.

Диметиламин служит отличным средством, ускоряющим процесс уда-



Р и с. 185. Во многих составах, используемых при завивках «перманент», содержатся органические амины. Завитые локоны используются в качестве проб на эффективность этих составов.

ления волос со шкур и кож в кожевенном производстве. Взаимодействуя с сероуглеродом и гидроксидом натрия, он дает вещество, применяющееся в качестве ускорителя процессов при производстве синтетического каучука. Реакция с азотистой кислотой приводит к соединению, восстановление которого водородом дает диметилгидразин. Для межконтинентальной ракеты Титан-II в качестве жидкого ракетного топлива использовалась смесь, состоящая из 50% гидразина и 50% диметилгидразина. Эта смесь удобна для хранения. Бутиламин и амилламин находят применение как ин-

гибиторы коррозии, антиоксиданты; они используются также при производстве растворимых в масле мыл. Некоторые амины служат органическими основаниями при производстве фармацевтических и косметических продуктов (рис. 185). Ди- и триметиламины играют важную роль при получении четвертичных аммониевых соединений, используемых в качестве анионообменных смол. Кроме того, амины находят применение при получении красителей, лекарств, гербицидов, фунгицидов, мыла, дезинфицирующих средств, инсектицидов и проявителей в фотографии; холинхлорид добавляется к корму скота.

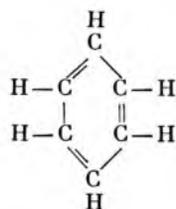
БЕНЗОЛ И ЕГО ГОМОЛОГИ

В последних четырех главах были рассмотрены главным образом вопросы органической химии алифатических систем или систем с открытой цепью. Вскользь говорилось также о циклических системах; углеводород бензол был вкратце рассмотрен в главе 20. Бензол и циклические углеводороды сходного строения первоначально были выделены из таких ароматических веществ, как летучие масла гвоздики, ванили, корицы, горького миндаля, бензойной смолы и др. Вследствие того что подобного рода соединения были получены из исходных веществ, обладающих приятным запахом, их стали называть ароматическими соединениями.

В течение многих лет все органические соединения, в которых углеродные атомы образуют кольцо, считались ароматическими. В настоящее время термин «ароматические соединения» применяется только к бензолу и его производным. Органические соединения подразделяют на алифатические и циклические. Если циклическая система состоит только из углеродных атомов, соединение называется карбоциклическим; в тех случаях, когда цикл включает, помимо углерода, атомы других типов, соединение называют гетероциклическим.

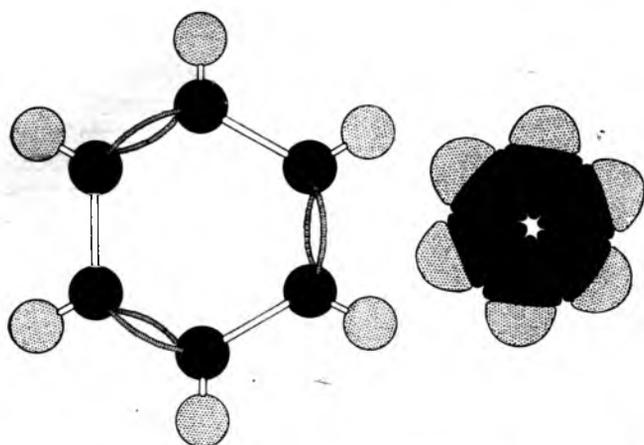
БЕНЗОЛ

Впервые бензол был получен Майклом Фарадеем в 1825 году из масляного конденсата осветительного газа. Эйлгардт Митчерлих в 1833 году показал, что это соединение можно получить нагреванием бензойной кислоты (из бензойной смолы) в присутствии извести. Он назвал первоначально этот углеводород бензином (от бензоина), но позднее это название было заменено на бензол. Установленная Митчерлихом для бензола эмпирическая формула C_6H_6 указывает на большое относительное содержание углерода в молекуле. Если бы формула этого соединения была написана как структура с открытой цепью, она изображала бы чрезвычайно ненасыщенный углеводород. Однако химические свойства бензола гораздо более сходны со свойствами насыщенного углеводорода. В течение многих лет не удавалось найти такую структурную формулу, чтобы ею объяснились все реакции и свойства бензола. В 1865 году Фридрих Кекуле впервые предложил для бензола правильную циклическую формулу. Структурная формула бензола представляла собой шесть атомов углерода, соединенных в форме шестиугольника с чередующимися простыми (ординарными) и двойными связями:



Бензол

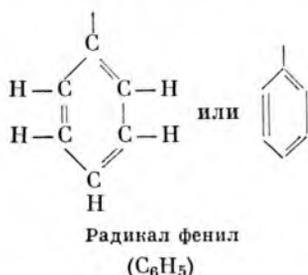
Молекулярные модели бензола представлены на рис. 186. Чередующиеся двойные связи соответствуют валентности углерода в том случае, если с каждым атомом углерода соединен один атом водорода. Поскольку свойства бензола не похожи на свойства ненасыщенных соединений, было принято, что двойные связи между



Р и с. 186. Молекулярные модели бензола.

углеродными атомами, находящимися в кольце, не так реакционноспособны (не так легко разрываются) как двойные связи в соединениях с открытой цепью.

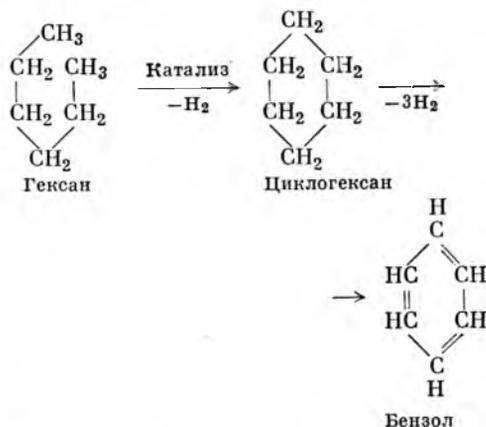
В целях удобства изображения бензол обычно представляют в виде шестиугольника, с двойными связями или без них. Радикалы ароматических углеводородов могут быть образованы тем же путем, что и алифатические радикалы, т. е. путем удаления из молекулы бензола атома водорода. Радикал, образованный из бензола, называют фенилом; общим названием для радикалов ароматических углеводородов является термин «арил».



При использовании этих символов следует иметь в виду, что в молекуле имеются чередующиеся двойные связи и что к каждому углеродному атому присоединен атом водорода. Если атом водорода, связанный с углеродным атомом кольца, замещен на какой-либо элемент или группу,

то это должно найти отражение в формуле.

Вплоть до последнего времени бензол получали почти исключительно из каменноугольного газа и каменноугольной смолы. Возросшая потребность в бензоле (в ходе и после второй мировой войны) привела к разработке синтетических методов его получения. В основе таких методов лежит циклизация алканов, например гексана, содержащегося в нефти, в циклогексан в присутствии соответствующего катализатора. Циклогексаны могут далее быть дегидрогенизованы с образованием бензола и его производных. Получение бензола из гексана иллюстрируется приведенной ниже схемой:



Процесс получения бензола из нефти называется процессом каталитиче-

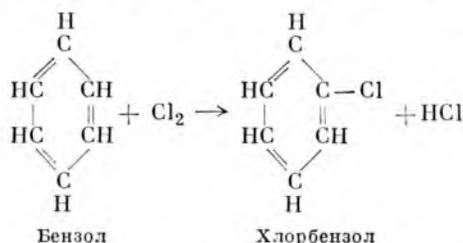


Р и с. 187. В состав шеллака и полировочных средств, используемых при отделке деревянной мебели, бензол входит в качестве растворителя.

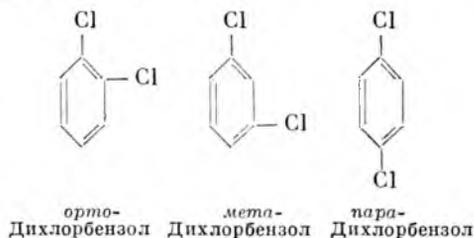
ского реформинга. В 1960 году 60% бензола, производимого в США, было получено из нефтяного сырья.

Бензол представляет собой бесцветную жидкость, нерастворимую в воде, но растворимую в спирте и эфире. Он используется в качестве растворителя для жиров, смол, красок, каучука и полировочных средств (рис. 187). В промышленности он служит исходным сырьем для производства многих важных ароматических соединений, таких, как фенол, стирол, нейлон и анилин. До второй мировой войны большие количества бензола добавлялись к бензину и использовались в качестве топлива в двигателях внутреннего сгорания. Бензол токсичен и при его использовании в любом промышленном процессе должны соблюдаться меры предосторожности. Длительное вдыхание паров бензола приводит к понижению образования красных и белых кровяных телец, что может привести к смертельному исходу.

Галогенопроизводные бензола. Ароматические углеводороды, например бензол, взаимодействуют с галогенами, так же как углеводороды ряда алканов. Например, хлор и бром реагируют с бензолом, образуя продукты замещения, в которых один или большее число водородных атомов замещены на атомы галогена.



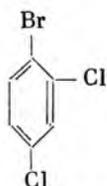
При замещении галогенами двух или большего числа водородных атомов бензольного кольца становится существенным вопрос об их относительном расположении. Так, существуют три дихлорбензола, формулы которых могут быть изображены следующим образом:



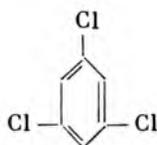
Изомер, в котором два атома хлора расположены при соседних атомах углерода, называют *орто*-изомером. Если между двумя заместителями находится один атом углерода, соответствующий изомер пишется с приставкой *мета*-. Если же между двумя атомами хлора находятся два атома углерода, то соединение называют *пара*-изомером (в наименованиях соединений вместо *орто*-, *мета*- и *пара*- часто пишут *о*-, *м*- и *п*-).

В *орто*-, *мета*- или *пара*-положениях могут быть расположены любые группы, замещающие атомы водорода бензольного кольца. Если в бензоле замещено три или более атомов водорода, то положение заместителей обозначают цифрами.

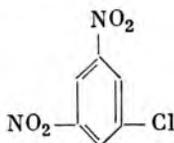
В наименовании соединения названия групп располагаются в алфавитном порядке; положения в цикле обычно нумеруются по часовой стрелке, начиная от положения под номером один. Система наименований иллюстрируется приводимыми ниже примерами:



1-Бром-2,4-дихлорбензол

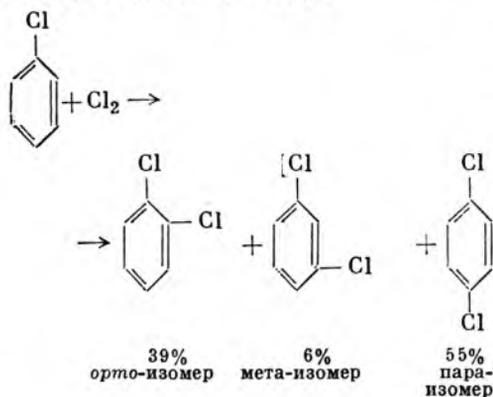


1,3,5-Трихлорбензол



1-Хлор-3,5-динитробензол

Если в бензольном кольце присутствует заместитель (атом или радикал) и в соединение вводится второй атом или радикал, то замещение в ядре происходит в определенных положениях. Например, если хлорируют монохлорбензол, то второй атом хлора может вступить в орто-, мета- и пара-положения по отношению к первому атому хлора.



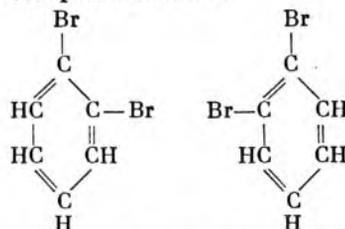
Три продукта данной реакции образуются не в одинаковых количествах. Очевидно, что положение, занимаемое в кольце вторым атомом, зависит главным образом от природы атома или радикала, уже нахо-

дящегося в кольце. Известны два основных правила замещения:

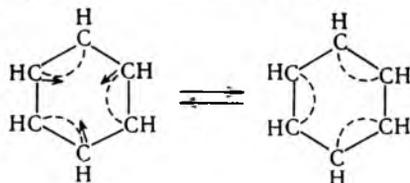
I. Если первый связанный с ядром бензола атом или радикал представляет собой Cl, Br, I, OH, NH₂ или алкильную группу, то замещение вторым атомом или радикалом будет приводить к образованию преимущественно орто- и пара-продуктов.

II. Если первый связанный с ядром атом или радикал представляет собой NO₂, CN, SO₃H, COOH, CHO или C=O, то второй замещающий атом или радикал окажется главным образом в мета-положении. Вероятно, наиболее простым способом формулирования правил ориентации при замещении будет разделение групп атомов или радикалов на орто- и пара-ориентирующие (I) и на мета-ориентирующие (II).

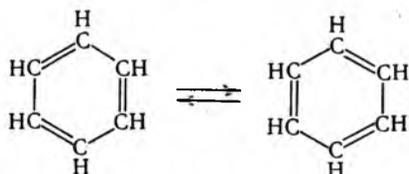
Хотя обычно используется формула бензола, предложенная Кекуле, ее нельзя считать вполне удовлетворительной. Эта формула, например, предполагает существование двух орто-дибромбензолов:



В приведенных выше формулах два атома брома связаны с двумя углеродными атомами, соединенными в первом случае простой связью, а во втором случае — двойной связью. Для того чтобы объяснить существование только одного орто-дибромбензола, Кекуле предположил, что двойные связи в бензоле могут находиться как в одном, так и в другом положениях, как это изображено на приведенных ниже формулах:



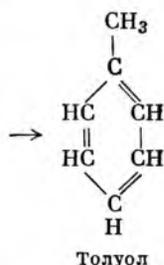
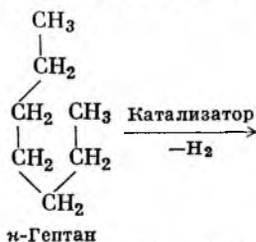
или



В настоящее время более удовлетворительный способ изображения структуры бензола основывается на представлении о резонансе между приведенными выше формулами. В соответствии с теорией резонанса происходит значительный сдвиг двойных связей от одного положения к другому, что приводит к образованию резонансного гибрида двух форм, предложенных Кекуле. Такое представление о структуре бензола объясняет также понижение ненасыщенности, которое обнаруживается в этой системе. Поскольку простой способ изображения резонансной структуры бензола предложить трудно, мы будем изображать его обычной формулой Кекуле.

Гомологи бензола. Радикал или группу элементов, связанную с бензольным кольцом, называют, согласно Кекуле, боковой цепью. Характерная для ароматического ряда группировка из шести атомов углерода называется ядром или кольцом ароматических углеводородов. В ряду бензола существуют высшие члены семейства или гомологи, подобно гомологам в ряду метана. Эти гомологи бензола могут быть определены как углеводороды, содержащие вместо одного или большего числа атомов водорода алкильную группу. Первым высшим гомологом является толуол или метилбензол $C_6H_5CH_3$. В промышленности толуол получают из каменноугольной смолы, а также синтетическим путем из алканов, содержащихся в нефти. Во время второй мировой войны большие количества толуола были необходимы для получения взрывчатого вещества тринитротолуола, который обычно называют ТНТ. Нефтяные фракции, содержащие *n*-геп-

тан или метилциклогексан, использовались в то время для синтеза толуола. Для превращения *n*-гептана в метилциклогексан и дальнейшей дегидрогенизации этого соединения, приводящей к толуолу, требуются высокие температуры, высокое давление и катализаторы.



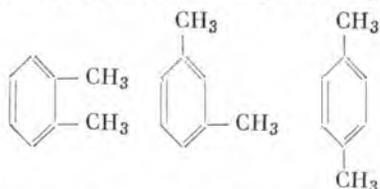
Толуол — бесцветная жидкость, нерастворимая в воде и обладающая характерным запахом. Он используется главным образом в качестве добавки к бензину при производстве горючего для самолетов и автомобилей, служит растворителем, исходным продуктом при производстве ТНТ и других более сложных ароматических соединений. Большие количества толуола используются для превращения в бензол в тех случаях, когда потребность в бензоле возрастает. Он используется также для получения толуолдиизоцианата, представляющего собой сырье для производства уретановых пен. Эти мягкие и упругие пенопласты находят все большее применение в производстве мебели, при изготов-



Р и с. 188. Мягкая набивка для автомобильного сиденья, изготовленная из одного отформованного блока уретанового пенопласта.

лении автомобилей и постельных принадлежностей (рис. 188).

Другим высшим гомологом бензола является ксилол. Поскольку ксилол содержит две метильные группы, он может существовать в виде орто-, мета- и пара-изомеров.



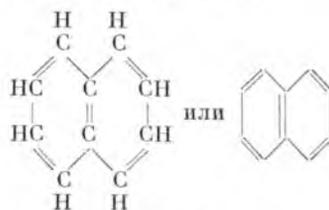
орто-Ксилол мета-Ксилол пара-Ксилол

Ксилолы получают из каменноугольной смолы; их свойства сходны со свойствами толуола. Ксилолы широко применяются в качестве высокооктановой добавки к бензину. Они используются также в качестве растворителей при производстве гербицидов, полиэфирного синтетического волокна и пластмасс.

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Два или большее число бензольных колец могут объединяться, образуя ароматические соединения с конденсированными («спаянными») бен-

зольными кольцами. Простейшее соединение этого типа — нафталин. Он состоит из двух колец, соединенных между собой таким образом, что два углеродных атома являются общими для двух колец:

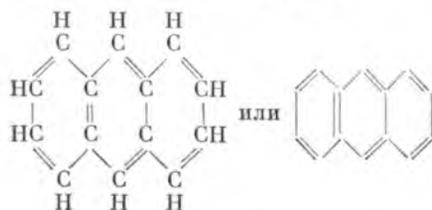


Нафталин

Раньше нафталин получали исключительно из каменноугольной смолы, но теперь он производится также и из нефти. Около 80% производимого нафталина превращают во фталевый ангидрид, который используется при производстве синтетических смол, пластификаторов, пластмасс, красителей и фармацевтических препаратов. Белый кристаллический нафталин используют для приготовления нафталиновых шариков (средства от моли). Он полезен также как антисептик и средство против солитера. Производные нафталина имеют важное значение во многих областях промышленности. Нафтолы, содержащие гидроксиль-

ную группу, связанную с атомом углерода в кольце, являются важными полупродуктами при производстве красителей; большие количества их используются для синтеза промежуточных соединений других типов, также применяемых при производстве красящих веществ. Метилнафталин используется как стандартное вещество (его октановое число принято равным нулю) для оценки свойств горючего, применяемого для дизельных двигателей. Нафтохиноны составляют существенную часть молекулы витамина К; другие производные нафталина используются в качестве смачивающих агентов и ауксинов — веществ, применяемых для ускорения роста растений.

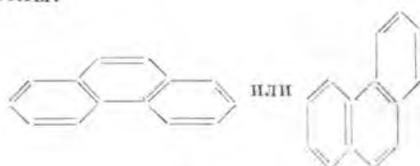
Сходное с нафталином строение имеет антрацен, молекула которого состоит из трех конденсированных бензольных колец. Его получают из каменноугольной смолы.



Антрацен

Наиболее важное производное антрацена — антрахинон — идет на производство антрахиноновых красителей.

Изомер антрацена, фенантрен, также получают из каменноугольной смолы.



Фенантрен

Фенантрен входит в состав стероидов, стероидных гормонов и витаминов, которые более подробно рассмотрены в последней части, посвященной биохимии.

ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

До второй мировой войны наиболее важным источником получения бензола и его гомологов был каменный уголь (рис. 189). В последние годы, однако, все больше бензола, толуола, ксилола и нафталина производится из нефтяного сырья. При нагревании каменного угля до высокой температуры в отсутствие воздуха летучие продукты отгоняются и остается кокс, представляющий собой углерод, загрязненный примесями. Этот процесс, который может быть назван деструктивной перегонкой угля, используется в течение многих лет для производства



Р и с. 189. Уголь является исходным сырьем для получения большого числа ароматических углеводородов.

больших количеств кокса. Основная часть кокса идет на восстановление руд в доменном процессе, хотя некоторая часть его используется также как бездымное горючее в промышленности и для отопления домов. Летучие продукты, образующиеся при этом процессе, содержат каменноугольный газ, газообразный аммиак и каменноугольную смолу. Деструктивная перегонка одной тонны угля дает около 700 кг кокса, 300 м³ газа, 16 л легкого масла и 45 л каменноугольной смолы.

Каменноугольный газ. Каменноугольный газ состоит главным образом из водорода и метана; в небольших количествах содержит окись углерода, углекислый газ, азот, этан, этилен и бензол. В нем присутствуют также другие органические соединения — сероводород, синильная кислота, аммиак. Аммиак удаляют из газа путем промывания серной кислотой, при этом образуется сульфат аммония. Другие нежелательные компоненты, такие, как сероводород и синильная кислота, удаляются путем промывания газа водой. После этого газ

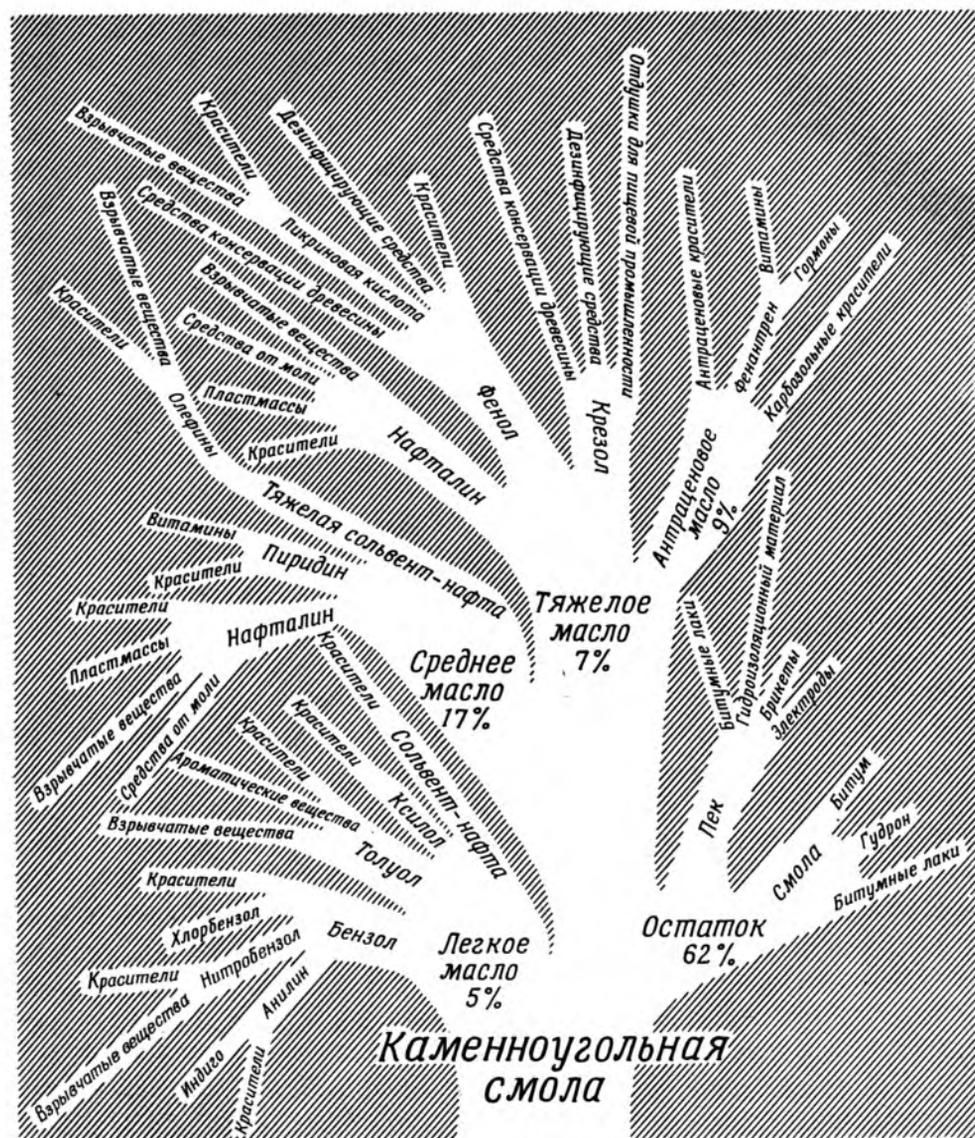
может быть непосредственно использован для освещения. До того как были сооружены линии газопроводов, подающие в города природный газ, во многих городах каменноугольный газ использовали для освещения, приготовления пищи и отопления. В ходе процесса деструктивной перегонки каменноугольный газ насыщается такими ароматическими углеводородами, как бензол и толуол. Эти соединения могут быть получены из газа при промывании его высококипящими нефтяными фракциями. Бензол и толуол отделяются далее от нефтяных фракций путем перегонки.

Каменноугольная смола. Каменноугольная смола представляет собой тяжелую черную жидкость, обладающую неприятным запахом. Выделение компонентов, входящих в ее состав, производится путем фракционированной перегонки. В табл. 13 приведены различные фракции, получаемые при перегонке — от легкого масла до дегтеподобного остатка, и их основные составные части. Каменноугольная смола в течение долгого времени служила богатым

Таблица 13

Состав каменноугольной смолы

Фракция	Температура перегонки, °С	Компоненты
Легкое	200	Бензол Толуол Ксилолы
Среднее масло	200—250	Легкая сольвент-нафта Нафталин Пиридин
Тяжелое масло	250—300	Тяжелая сольвент-нафта Нафталин Фенол
Антраценовое масло	300—350	Крезолы Антрацен Фенантрен
Остаток		Карбазол Пек Деготь



Р и с. 190. На этом «генеалогическом древе» изображены многие важные продукты, получаемые из каменноугольной смолы.

источником ароматического углеводорода. Еще до 1900 года из каменноугольной смолы было выделено более 50 различных соединений. Усовершенствование техники выделения и фракционированной пере-

гонки привело впоследствии к открытию еще 100 новых соединений; таким образом, общее число органических соединений, выделенных из каменноугольной смолы, достигает 150 (рис. 190).

СОЕДИНЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

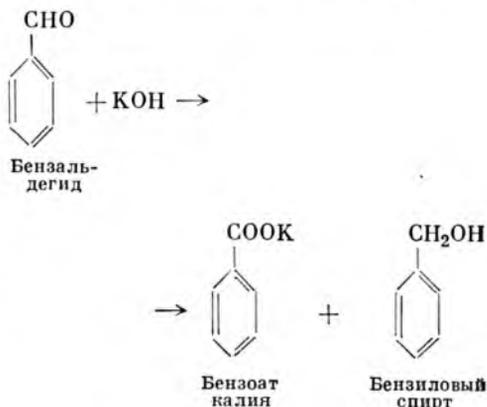
Из основных классов органических соединений в предшествующих главах были рассмотрены алифатические углеводороды и различные типы алифатических соединений, содержащих наиболее важные функциональные группы. Сведения, полученные при изучении органической химии алифатического ряда, несомненно окажутся полезными при рассмотрении циклических и ароматических соединений. В предыдущей главе вкратце упоминалось об ароматических углеводородах; их рассмотрение поможет изучить более сложные соединения этого класса. В производных бензола содержатся те же функциональные группы, что и в алифатических соединениях. Эти группы могут быть соединены непосредственно с бензольным кольцом или с боковой цепью кольца. Свойства образующихся таким образом производных бензола существенно зависят от места присоединения функциональных групп. Некоторые соединения обоих типов рассмотрены в настоящей главе.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

В ароматических спиртах гидроксильная группа замещает водородный атом в боковой цепи. Первичные ароматические спирты представляют

собой соединения, в которых алифатический спирт соединен с бензольным кольцом. Свойства и реакции ароматических спиртов должны вследствие этого быть сходными с соответствующими свойствами спиртов алифатического ряда.

Первый член этого ряда — бензиловый спирт — типичный первичный спирт. Он может быть получен путем гидролиза хлористого бензила или при одновременном окислении и восстановлении бензальдегида под действием сильного основания:

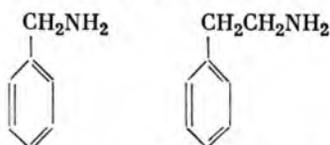


Эта реакция используется также при получении других органических соединений; она носит название реакции Канницаро. Следующий член ряда — фенилэтиловый спирт; в этом соединении с бензольным кольцом связана боковая цепь, представляющая собой остаток этилового спирта. Ароматические спирты могут быть окислены в соответствующие альдегиды и кислоты. Они образуют сложные эфиры с органическими кислотами, ангидридами и хлористыми ацилами; их свойства в основном сходны со свойствами соответствующих алифатических соединений.

Многие ароматические спирты и их сложные эфиры обладают приятным запахом и широко используются в парфюмерной промышленности, а некоторые — в фармацевтической. Так, *орто*-оксибензиловый спирт входит в состав жаропонижающего средства салицина.

ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

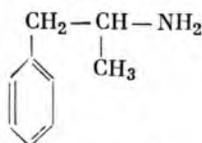
Амины, представляющие собой алкиламины, связанные с ароматическим ядром, носят название жирноароматических. Эти соединения очень сходны по своему строению с ароматическими спиртами; простейшими соединениями этого типа являются бензиламины и фенилэтиламин:



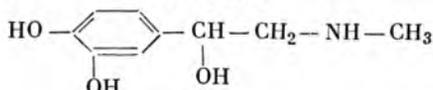
Бензиламин

Фенилэтиламин

К фенилэтиламину близки по строению некоторые лекарственные препараты, такие, как бензедрин, эфедрин и эпинефрин:



Бензедрин



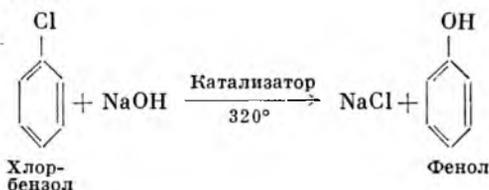
Эпинефрин

Эти препараты стимулируют центральную нервную систему, вызывая, в частности, повышение кровяного давления и ускорение сердцебиения, а также расширение зрачков глаз. Бензедрин вызывает временное повышение физических и умственных возможностей организма. Однако когда действие лекарства оканчивается, то расплатой за такое форсирование жизненных процессов является резкое повышение утомляемости мышц и ослабление умственных способностей. Эфедрин и близкие ему по строению соединения используются при лечении бронхиальной астмы; они входят в состав противонасморочных средств. Эпинефрин является действующим началом веществ, вырабатываемых медулярной (мозговой) частью надпочечной железы. Он не только оказывает

сильное влияние на центральную нервную систему, но воздействует также на углеводный обмен тела.

ФЕНОЛЫ

Если один или большее число водородных атомов бензольного кольца заместить на гидроксильные группы, то образуются ароматические соединения — фенолы. Первый член этого ряда называется фенолом или карболовой кислотой. В молекуле фенола имеется только одна гидроксильная группа, соединенная с бензольным кольцом. Фенол может быть получен несколькими способами, но наиболее важный промышленный способ заключается в гидролизе хлорбензола при действии раствора едкого натра при 320° и высоком давлении в присутствии катализатора.



Хлорбензол

Фенол

В феноле гидроксильная группа обладает более кислыми свойствами, чем в алифатических или ароматических спиртах; она легко взаимодействует с гидроксидом натрия, образуя соли. Фенолы могут подвергаться реакции окисления, восстановления и замещения, а также образовывать сложные и простые эфиры.

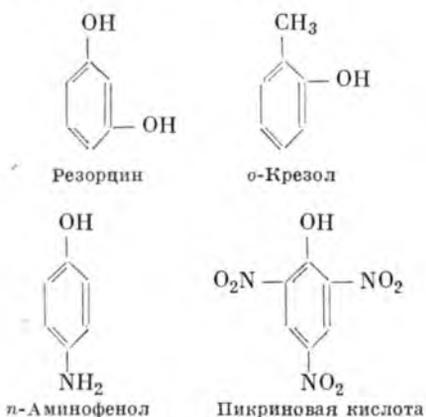
Важнейшие фенолы. Фенол — бесцветное кристаллическое вещество с характерным запахом. В воде фенол растворим очень незначительно, но очень легко растворяется в спирте, эфире и других органических растворителях. Он обладает сильным антисептическим действием, но при приеме внутрь оказывает отравляющее действие. Он очень едок и на коже оставляет волдыри и глубокие ожоги. Если он случайно попадает на кожу, его нужно немедленно смыть спиртом или эфиром.



Р и с. 191. Производные фенола используются в качестве дезинфицирующих средств.

Разбавленный раствор фенола (3%-ный) используется как эффективное дезинфицирующее средство (рис. 191) Большие количества фенола используются при получении синтетических смол и пластмасс типа фенол-формальдегида, а также при получении красителей, лекарств и взрывчатых веществ.

Ниже приведены формулы некоторых других важных фенолов, содержащих дополнительные группы OH или иные заместители:



Резорцин. Резорцин — представитель фенолов, содержащих две гидроксильные группы. Он может

быть получен путем перегонки природных смол или при щелочном плаве бензолдисульфокислоты. Резорцин используется для получения красителей и клеящих средств. Важным производным резорцина, в котором водород при четвертом углеродном атоме замещен гексильным радикалом (радикалом углеводорода гексана), является гексилрезорцин, применяемый в качестве эффективного противоглистного и бактерицидного средства.

Крезолы. Крезолы могут рассматриваться как метилзамещенные производные фенола или оксипроизводные толуола. Их получают из каменноугольной смолы; в промышленности обычно используется смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-крезолов. Крезолы — более эффективные и менее токсичные антисептики, чем фенол. Хорошо известное дезинфицирующее средство лизол представляет собой смесь крезолов в мыльном растворе. После того как было установлено, что введение в фенол метильной группы (в качестве боковой цепи) приводит к усилению его антисептических свойств, были проведены широкие исследования влияния длины боковой углеводородной цепи на

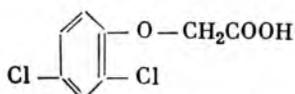
свойства соединений. Было найдено, что присоединенный к фенолу остаток гексана увеличивает антисептическое действие в несколько сот раз и что гексилрезорцин является одним из наиболее эффективных антисептиков. Крезолы содержатся в креозоте, широко используемом для предохранения древесины от гниения. Из смеси крезолов получают крезилфосфат (трикрезилфосфат), который используется в качестве пластификатора при производстве поливинилных пластиков; его добавляют к смазочным маслам и бензинам (для предотвращения преждевременного воспламенения горючей смеси и загорания свечей зажигания).

пара-Аминофенол. *n*-Аминофенол получают путем восстановления *n*-нитрофенола. Это соединение, так же как и его производные, очень чувствительно к окислению и благодаря этому свойству может быть использовано в качестве проявителя в фотографии. Имеющиеся в продаже фотографические проявители, такие, как метол и элон, представляют собой сульфаты *n*-метиламинофенола.

Пикриновая кислота. Производное фенола 2,4,6-тринитрофенол или пикриновую кислоту получают путем нагревания фенола со смесью серной и азотной кислот. Замещенные фенолы, в особенности те, которые содержат нитрогруппы, обладают более сильными кислотными свойствами, чем фенол; пикриновая кислота является довольно сильной кислотой. Пикриновая кислота, а также ее соли с металлами и аммонийная соль используются при производстве взрывчатых веществ. Пикриновая кислота — ярко желтое твердое вещество, которое наряду с другими красителями используется для окрашивания шерсти и шелка. Многочисленные продукты присоединения пикриновой кислоты используются для идентификации органических соединений, а также при определении составных частей крови в химических лабораториях клиник. Растворы пикриновой кислоты осаж-

дают белки; благодаря этому свойству они используются в лабораторной практике, а также при лечении ожогов. Производное пикриновой кислоты бутезинпикрат [ди(бутил-*n*-аминобензоат)тринитрофенол] применяется как обезболивающее средство при ожогах; действие этого препарата вызывает образование не растворимого защитного покрова из белковых тканей, предохраняющего обожженный участок.

Средство против сорняков (гербицид) 2,4-D представляет собой производное, содержащее атомы хлора в положениях 2 и 4 фенола, замещенного остатком уксусной кислоты.

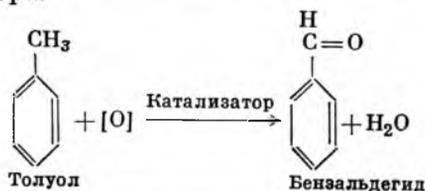


2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота

Это соединение уничтожает широколиственные растения, не принося вреда траве газонов.

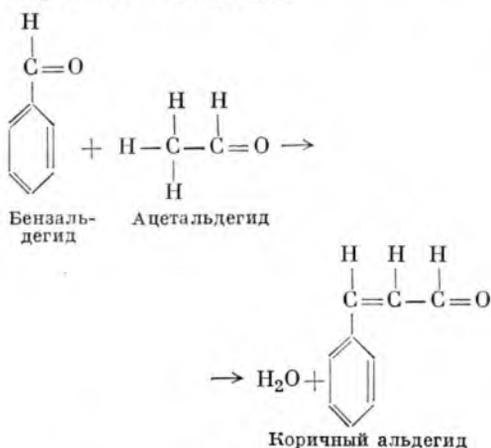
АЛЬДЕГИДЫ

В ароматических альдегидах группа СНО соединена с одним из углеродных атомов бензольного кольца или с атомом углерода боковой цепи. Простейший ароматический альдегид, бензальдегид, содержится в косточках горького миндаля; в свое время это соединение называлось горькоминдальным маслом. Синтетически он может быть получен несколькими способами. В промышленности бензальдегид обычно получают путем окисления толуола в присутствии соответствующего катализатора.



Бензальдегид вступает в большинство реакций, свойственных органическим соединениям. Он может быть окислен и восстановлен, может образовывать продукты присоединения и

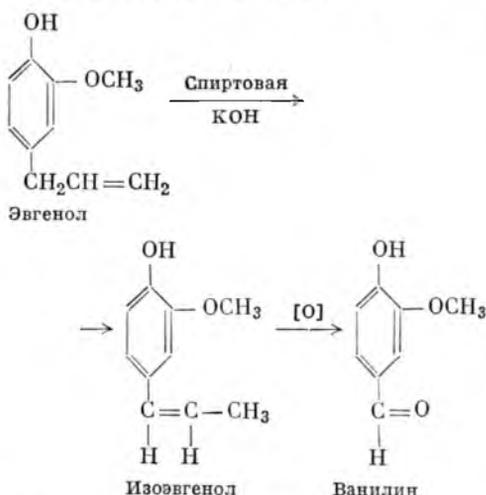
конденсации, а также может подвергаться реакции одновременного окисления и восстановления (реакция Канниццаро), образуя бензойную кислоту и бензиловый спирт, как это было описано выше. Альдольная конденсация бензальдегида и ацетальдегида проводится в разбавленном растворе натриевой щелочи и приводит к образованию ненасыщенного коричневого альдегида:



Бензальдегид — бесцветная маслянистая жидкость с приятным запахом, напоминающим запах миндаля. Его высокая реакционная способность делает его важным промежуточным соединением (полупродуктом) при производстве лекарств, красителей и других органических соединений. Его применяют также при получении парфюмерных и душистых веществ.

Коричный альдегид содержится в коричном масле, получаемом из коры коричневого дерева. Его полу-

чают путем альдольной конденсации из бензальдегида и ацетальдегида по описанной выше реакции. Он используется главным образом для получения душистых веществ.



Другой важный альдегид — ванилин — может быть получен путем экстрагирования стручков ванили; он встречается также в сахарной свекле, смолах и бальзамах. Ванилин может быть получен из производных фенола — эвгенола или гваякола. В эвгеноле при действии спиртового раствора KOH вначале происходит перегруппировка, приводящая к изоевгенолу, который далее окисляется в ванилин.

Затраты на синтез ванилина значительно меньше, чем расходы по выделению его из природного сырья; поэтому на практике используют почти исключительно синтетический продукт (рис. 192). Ванилин исполь-

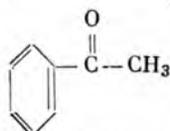


Рис. 192. Стручки ванили и кристаллы синтетического ванилина. Природная ваниль в значительной степени вытеснена синтетическим ванилином.

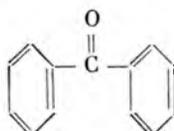
зается как душистое вещество во многих пищевых продуктах, таких, как кондитерские изделия — конфеты, пирожные и мороженое. Он применяется также при получении многих органических соединений. Нежелательные запахи красок, пластиков и резиновых изделий нейтрализуются запахом ванилина.

КЕТОНЫ

В ароматических кетонах присутствует характерная для кетонов группа $-\text{CO}-$; она может быть связана с ароматической и алифатической группами или же может находиться между двумя ароматическими группами. Эти два типа кетонов иллюстрируются приведенными ниже формулами двух наиболее важных ароматических кетонов — ацетофенона и бензофенона:

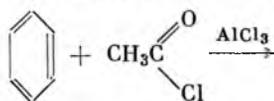


Ацетофенон

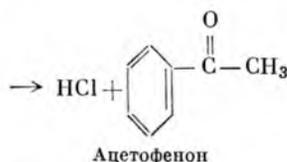


Бензофенон

Ацетофенон — бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом. Его получают по реакции между хлористым ацетилом и бензолом в присутствии хлористого алюминия; эта реакция называется синтезом Фриделя — Крафтса:



Бензол Хлористый ацетил



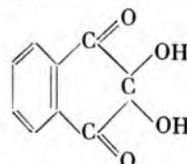
Ацетофенон

Синтез Фриделя — Крафтса приводит к получению кетонов при взаимодействии хлористого ацила с ароматическим углеводородом в присутствии хлористого алюминия. Ацетофенон используется как про-

межуточное соединение при получении других производных и при изготовлении парфюмерных препаратов. Если один из водородов при углеродном атоме, находящемся в конце боковой цепи, замещается на атом хлора, то образуется хлорацетофенон. Это соединение является лакризатором (слезоточивым веществом) и используется обычно как слезоточивый газ.

Бензофенон — бесцветное твердое вещество, обладающее характерным приятным запахом. Его получают обычно по реакции Фриделя — Крафтса при взаимодействии бензола и хлористого бензоила. Бензофенон применяют при производстве парфюмерных препаратов и мыл, а также для получения других соединений.

Важное значение имеет ароматический кетон нингидрин; он широко используется для идентификации аминокислот.

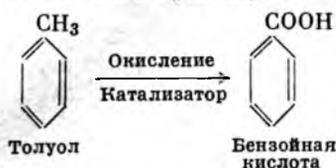
Нингидрин
(трикетогидринден гидрат)

Это соединение представляет собой редкий случай ароматического производного, в котором две гидроксильные группы расположены при одном углеродном атоме.

АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

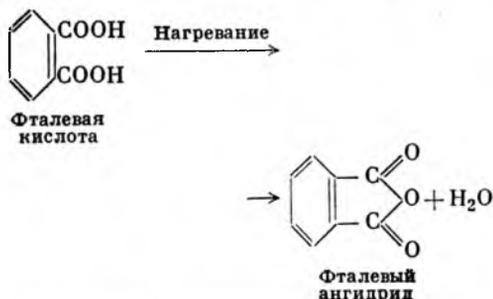
В класс ароматических кислот и их производных входят многие важные органические соединения. В этих кислотах карбоксильная группа ($-\text{COOH}$) может быть связана с атомом углерода бензольного кольца или боковой цепи. Бензойная кислота, которая является простейшей кислотой ароматического ряда, была выделена из бензойной смолы в XVI веке. Она может быть получена путем окисления толуола, бензилового спирта и бензальдегида (реакция Канниццаро) или путем

гидролиза бензотрихлорида:



Бензойная кислота — бесцветное твердое вещество, слабо растворимое в горячей воде и растворимое в органических растворителях. Она используется при синтезах органических соединений; натриевая соль бензойной кислоты применяется как антисептик и средство для консервирования пищевых продуктов.

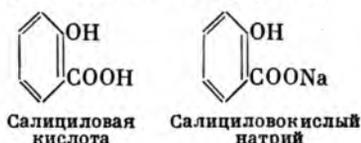
Другой тип ароматических кислот содержит две карбоксильные группы, связанные с бензольным кольцом. Наиболее важной кислотой этого типа является фталевая кислота (орто-изомер). При нагревании фталевой кислоты она превращается в ангидрид:



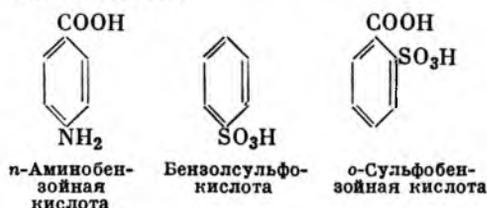
Фталевый ангидрид является весьма важным органическим соединением; в промышленности его получают обычно путем окисления ксилола или нафталина. Это соединение используется в больших количествах в качестве пластификатора для синтетического каучука и при изготовлении водоотталкивающих тканей с пропиткой глифталевого типа. Фталевый ангидрид используется также для производства антрахиновых красителей и антрахиноновой кислоты, которая в свою очередь находит применение при получении других типов красителей.

Из трех оксипроизводных бензойной кислоты наибольшее значение имеет орто-изомер, который носит

название салициловой кислоты. Натриевая соль салициловой кислоты широко применяется в медицине как жаропонижающее и противолихорадочное средство, а также при лечении ревматизма и артритов.

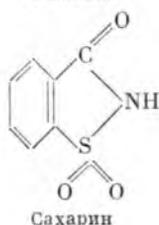
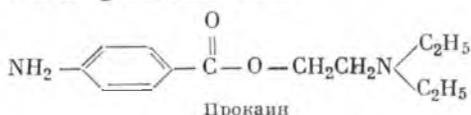


Важное значение имеют производные трех ароматических кислот — *para*-аминобензойной кислоты, бензолсульфокислоты и сульфобензойной кислоты.



para-Аминобензойная кислота относится к классу витаминов. Она необходима для нормального развития цыплят, крыс, мышей и бактерий. Однако до настоящего времени не доказано с определенностью, что она должна быть необходимой составной частью пищи человека. Некоторые производные этой кислоты используются как местное анестезирующее средство. Вероятно, наиболее важным из местных анестетиков — производных *n*-аминобензойной кислоты — является прокаин или новокаин. Ряд производных бензолсульфокислоты используется в качестве красителей, а также индикаторов, сладких веществ и антисептиков. Хлорами-Т, применяемый в качестве антисептика, представляет собой сульфокислоту, производное толуола. Фенолсульфонфталейн (фенол красный) — производное сульфобензойной кислоты и фенола; он применяется в качестве индикатора щелочности или кислотности среды (рН-индикатора), а также в качестве красителя при урологических анализах. Производное *o*-сульфобензойной кислоты сахарин в несколько

сот раз более сладок, чем сахара. Он используется как сладкое вещество в тех случаях, когда употребление сахара должно быть ограничено. Недавно было предложено использовать другое производное *o*-сульфобензойной кислоты, получившее название сахарила (рис. 193). Это сладкое вещество обладает свойствами, сходными с сахарином, и может применяться как в жидком, так и в твердом виде.



АРОМАТИЧЕСКИЕ СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Ароматические кислоты могут образовать неограниченное число ароматических сложных эфиров. Некоторые из этих эфиров обладают приятным вкусом и запахом, похожими на вкусы и запахи алифатических сложных эфиров (рис. 194). Благодаря этим свойствам сложные эфиры,



Рис. 193. Недавно разработан способ получения сахарила — сладкого вещества, не имеющего горького привкуса, характерного для сахарина.

например метилбензоат и метилсалицилат, используются при производстве парфюмерных средств и душистых веществ. Метилбензоат имеет запах свежескошенного сена.

Наиболее важное значение имеют сложные эфиры салициловой кислоты, образованные с участием уксусной кислоты. Ацетилсалициловая кислота, или аспирин, является хорошо известным жаропонижающим и болеутоляющим лекарственным средством, которым пользуются миллионы людей. Население Америки принимает в день более 21 т аспирина. Все большее число медицинских препаратов, содержащих аспирин в сочетании с другими фарма-



Рис. 194. В этой лаборатории собрано около 8000 душистых веществ. Запах многих из них обусловлен ароматическими сложными эфирами.

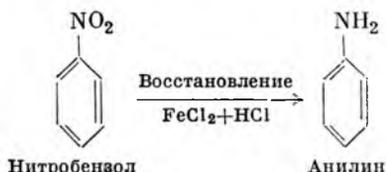
цветическими препаратами, используется как средство от головной боли, а также при ревматизме и артритах. Так, аспирин, принимаемый в сочетании с антацидом и буферными агентами, быстрее всасывается в кровь и вследствие этого скорее оказывает болеутоляющее действие.



Некоторые эфиры *para*-аминобензойной кислоты обладают свойствами местного анестетика. К ним относятся бутиловый эфир и диэтиламиноэтиловый эфир этой кислоты (бутезин и прокаин).

АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Ароматические соединения, содержащие аминогруппу $-NH_2$, носят название ароматических аминов. Как и в случае алифатических аминов, они могут быть первичными, вторичными и третичными. Простейший первичный ароматический амин — аминбензол обычно называют анилином. В промышленности анилин получают путем восстановления нитробензола или при действии аммиака на хлорбензол:

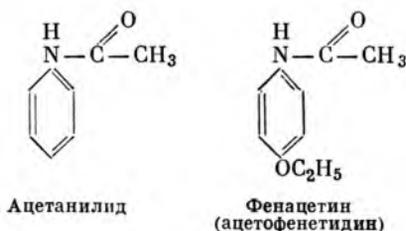


Анилин представляет собой бесцветную жидкость, слегка растворимую в воде и хорошо растворимую в органических растворителях. Анилин обладает характерным запахом;

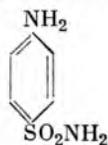
при стоянии он приобретает вначале красный, а затем коричневый цвет. В промышленности анилин используется для синтеза многих важных органических соединений, служащих красителями или полупродуктами при синтезе красителей, а также ускорителями вулканизации каучука, антиоксидантами и лекарственными препаратами.

Из анилина может быть получен ряд ароматических аминов, имеющих важное практическое значение. Например, из анилина и метилового спирта получают диметиланилин. Этот третичный амин используется в качестве полупродукта при синтезе красителей и при производстве взрывчатого вещества, известного под названием третил. В больших количествах получают также другие производные ароматических аминов, такие, как *n*-аминобензолсульфокислота и *n*-толуидин (*n*-аминотолуол). Они используются в качестве промежуточных продуктов при синтезе красителей.

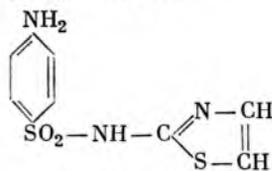
Ряд производных ароматических аминов обладает физиологической активностью и используется в качестве лекарственных препаратов. Одним из первых таких соединений, использовавшихся в качестве лекарственного средства, был ацетанилид, получаемый путем ацилирования анилина при действии уксусного ангидрида. Всего несколько лет назад он использовался в качестве жаропонижающего и болеутоляющего средства. Однако токсичность этого соединения заставила предпринять поиски сходных, но не токсичных соединений. Таким более сильным и менее токсичным средством оказался фенацетин, или ацетофенетидин, близкий по строению к ацетанилиду.



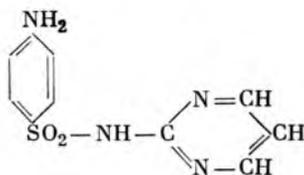
Сульфаниламид является соединением, лежащим в основе сульфамидных лекарственных препаратов; он также является производным ароматического амина. Это соединение может быть получено из анилина, но в промышленности его обычно получают из ацетанилида. В 1936 году было найдено, что сульфаниламид является эффективным средством при лечении заболеваний, вызываемых стрептококками, — пневмонии, родильной горячки, гонорреи и газовой гангрены. К сожалению, это лекарство лишь слабо растворимо в воде и имеет тенденцию выпадать в виде кристаллов из водных растворов. При приеме внутрь это лекарство всасывается в кровь и частично выделяется организмом в неизмененном виде, проходя при этом через почки. Если лекарство принимать в больших дозах и длительное время, то может наступить заболевание почек вследствие накопления в них кристаллов этого препарата. Возможны также и другие вредные последствия, в том числе метемоглобинемия; все это побудило исследователей к поискам менее токсичных препаратов. Такие соединения открыты, это сульфопиридин, сульфотиазол, сульфогуанидин и сульфодиазин.



Сульфаниламид



Сульфотиазол

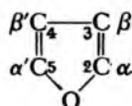
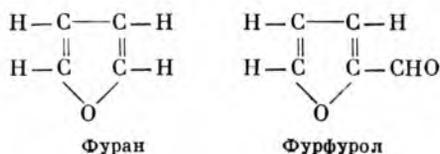


Сульфодиазин

Интенсивное исследование терапевтического действия сульфаниламидных препаратов, проведенное в течение десятилетия, последовавшего за открытием сульфаниламида, привело к синтезу ряда новых терапевтических средств. Новые препараты позволили добиться значительных успехов в лечении различных инфекционных заболеваний. К таким препаратам относится сульфодиазин; он менее токсичен, чем другие сульфамидные препараты, и в то же время весьма эффективен при лечении пневмонии и заболеваний, вызываемых стафилококками. В ходе исследований было также обнаружено, что некоторые сульфаниламидные препараты крайне слабо проникают через стенки кишечника и благодаря этому могут использоваться для антисептического воздействия на кишечник. Однако, находясь в кишечнике, эти лекарственные препараты нарушают синтез витамина К и витаминов группы В, таких, как л-аминобензойная кислота, биотин и фолиевая кислота; лечение сульфаниламидными препаратами может, таким образом, вызвать витаминную недостаточность.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ние фурана; одно из наиболее важных производных фурана α -альдегид, фурфурол. Положения в цикле при построении названия соединения нумеруются против часовой стрелки, начиная с гетероатома. В приведенном ниже фурановом цикле атомы углерода, связанные с кислородом, находятся в альфа-положении, а два других углеродных атома в бета-положении.



Как уже было указано выше, двумя основными типами органических соединений являются алифатические и циклические соединения. Если в состав циклических соединений входят циклы только из атомов углерода (как в бензоле и его производных), то такие соединения называются карбоциклическими. Если же в состав цикла входят не только атомы углерода, то такие соединения носят название гетероциклических. Наиболее часто в состав циклов входят атомы кислорода, азота и серы.

Кольцевая структура в молекуле гетероциклического соединения называется гетероциклическим ядром. В большинстве гетероциклических соединений ядро представляет собой пяти- или шестичленный цикл, в состав которого входят один или два элемента, помимо углерода. В данной главе рассмотрены примеры наиболее важных гетероциклических ядер и соответствующих производных.

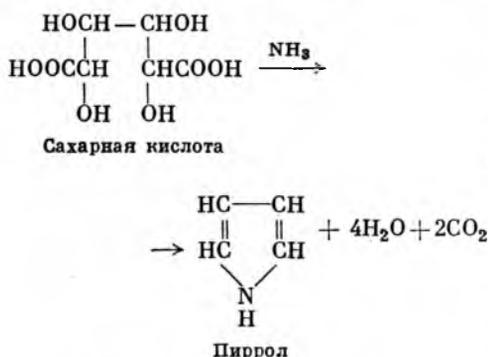
ПЯТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ

Многие гетероциклические соединения являются производными гетероциклических колец, состоящих из 4 атомов углерода и 1 атома кислорода. Такое кольцо носит назва-

Промышленное получение фурфурола основано на взаимодействии кислот и сахаров (пентоз), содержащихся в стержнях кукурузных початков, шелухе овса и в соломе. Кислота при этом оказывает дегидратирующее действие. Фурфурол — бесцветная жидкость с характерным запахом. Он взаимодействует с анилином, давая красное окрашивание; взаимодействие его с флороглюцином приводит к образованию темно-зеленого осадка. Эти цветные реакции могут быть использованы в качестве пробы на присутствие фурфурола и косвенным образом на сахара — пентозы. Фурфурол используется для получения большого числа близких ему по строению органических соединений. Большие количества этого соединения применяются в качестве растворителя при очистке смазочных масел. Он применяется также при получении фенольных смол и служит исходным сырьем в одном из методов производства нейлона. Фуриловый спирт является хорошим растворителем для синтетических смол и красителей, он применяется также в каче-

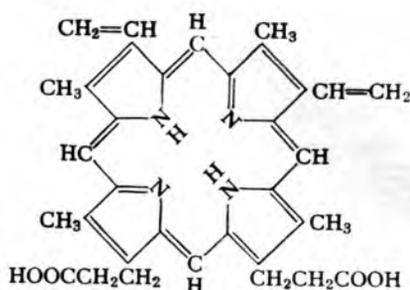
стве связующего средства при изготовлении литейных форм и при получении химически стойких труб и графитных ванн.

В другом важном пятичленном гетероциклическом соединении пирроле место атома кислорода занимает азот. Пиррол был впервые получен из тканей животных; синтетически его легко получить действием аммиака на дикарбоновую оксикислоту (сахарную кислоту):



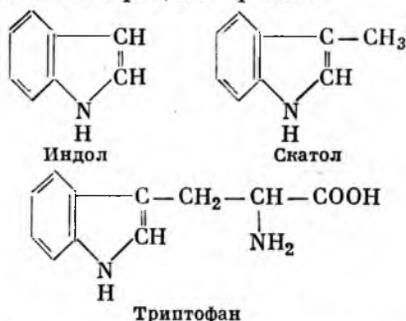
Пиррол — жидкость, при воздействии воздуха постепенно превращающаяся в темноокрашенную смолу. Ядра пиррола входят в молекулы многих важных соединений, встречающихся в природе, таких, как гемоглобин, хлорофилл, аминокислоты и алкалоидные лекарственные препараты.

Ядро пиррола составляет основную часть молекул порфиринов, присутствующих во многих природных пигментах. Строение порфирина весьма сходно с гемоглобином, а хлорофилл представляет собой протопорфирин. Атомы азота в порфирине могут образовывать связи с такими металлами, как железо, что приводит к образованию гема (составной части гемоглобина), и с магнием, что приводит к хлорофиллу. Цитохромы — ферменты, катализирующие процессы биологического окисления и восстановления, — также близки по строению к порфиринам; входящие в их состав группы во многом сходны с соответствующими группами гема.

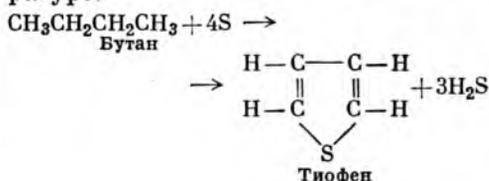


Протопорфирин

В гетероциклическом соединении другого типа, индоле, ядро пиррола сконденсировано с бензольным кольцом. Индол и его производные 3-метилиндола, называемый также скатолом, образуются при гниении белков в толстом кишечнике. Эти соединения и обуславливают специфический запах экскрементов. Одним из наиболее важных производных индола является аминокислота триптофан. Триптофан присутствует в большинстве белков; он должен быть существенной составной частью пищи животных в процессе роста.

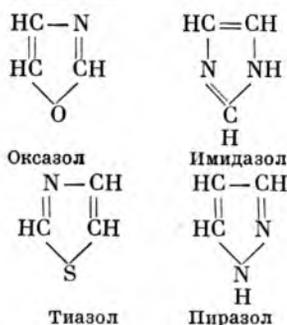


Тиофен — пятичленное гетероциклическое кольцо, в котором место кислорода или азота занимает сера. Это соединение присутствует в качестве примеси в бензоле, полученном из каменноугольной смолы. В промышленности его получают по реакции между бутаном и серой, происходящей при высокой температуре.

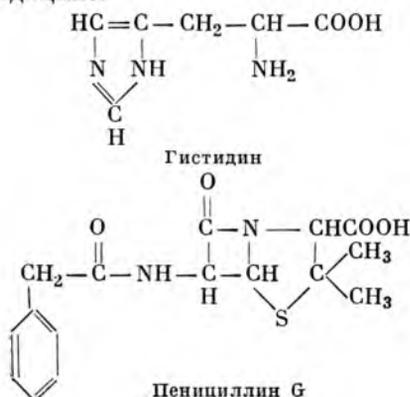


Известно много производных, которые могут быть получены из тиофена, однако ни одно из них до настоящего времени не нашло широкого промышленного применения.

Пятичленные циклы, содержащие два гетероатома. Существует ряд гетероциклов, содержащих два атома элементов, иных чем углерод. Оксазол, имидазол и тиазол сходны с фураном, пирролом и тиофеном; отличие между ними состоит в том, что в одном из положений кольца каждого из первых трех циклов находится атом азота. Пиразол сходен по строению с пирролом; второй атом азота в нем находится в положении 2.



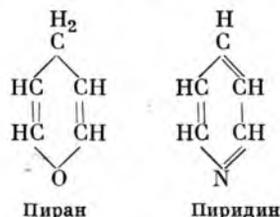
Кольцо имидазола входит в состав молекул таких важных соединений, как пурины (они будут рассмотрены позднее), и в состав аминокислоты гистидина, являющейся необходимой составной частью пищи животных. Кольцо тиазола входит в состав витамина тиамина и пенициллина — важнейшего антибиотика, широко используемого в медицине.



Синтез пенициллина V был осуществлен Джоном Шиханом (Массачусетский технологический институт) в 1957 году. Этот синтез увенчал продолжавшиеся в течение девяти лет исследования, направленные на получение такого рода антибиотиков. Удалось синтезировать несколько близких по структуре форм и исследовать их терапевтическое действие. В последнее время было установлено, что новый синтетический пенициллин простафлин — эффективное средство при лечении инфекционных заболеваний, вызываемых стафилококками. Он может употребляться внутрь, перорально.

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ЦИКЛЫ

Наиболее важные шестичленные циклы, содержащие один гетероатом, это пиран и пиридин:



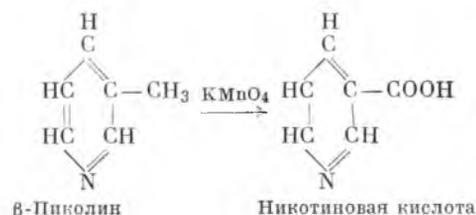
Кольцо пирана входит в состав антоцианидов — веществ, которые обуславливают окраску цветов, и ротафона, соединения растительного происхождения, которое применяется в качестве инсектицида. Бензопирановый цикл найден во многих растениях; он является также основным фрагментом молекулы α -токоферола. В особенности богато альфатокоферолом масло, выделенное из ростков пшеницы; альфа-токоферол носит название витамина E, он необходим для нормального роста и размножения животных.

Пиридин — хорошо известное гетероциклическое соединение, получаемое из каменноугольной смолы. Возросшая потребность в этом соединении привела в последние годы к разработке синтетических методов его получения. Это жидкость, обла-

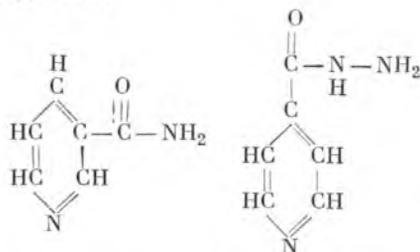


Рис. 195. При производстве дождевых плащей используются водоотталкивающие вещества, содержащие пиридин.

дающая характерным неприятным запахом и проявляющая свойства слабого основания; в ней хорошо растворяются как органические, так и неорганические соединения. Пиридин применяется при производстве таких фармацевтических средств, как сульфамидные препараты, антигистаминные препараты и стероиды. Его используют для денатурирования этилового спирта, в качестве ускорителя при производстве каучука и при получении водоотталкивающих веществ для текстильной промышленности (рис. 195). Метилпиридины носят название пиколинов; они могут быть окислены в соответствующие пиколиновые кислоты. Кислота, полученная при окислении бета-пиколина (3-метилпиридина), называется никотиновой кислотой.



Никотиновая кислота и ее амид входят в комплекс витаминов В. Если в пище отсутствуют эти соединения, то развивается заболевание, называемое пеллагрой. Никотинамид используется в организме для получения коэнзимов I и II, которые необходимы для нормального функционирования некоторых ферментов, обладающих дегидрогенизирующим действием. Гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид) является эффективным туберкулостатическим средством.

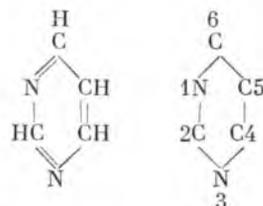


Никотинамид

Гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид)

Бензопиридин (хинолин) входит в состав каменноугольной смолы и алкалоидов группы хирина. Ряд лекарственных препаратов группы алкалоидов содержит в своем составе гетероциклическое ядро хинолина.

Шестичленные циклы с двумя гетероатомами. Существует три шестичленных цикла, в состав которых входят два атома азота. В пиридазине атомы азота находятся в положениях 1 и 2, в пиридине — в положениях 1 и 3 и в пиримидине — в положениях 1 и 4. Пиридин по своему значению далеко превосходит остальные гетероциклические системы.

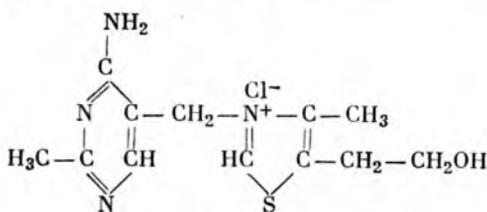


Пиридин

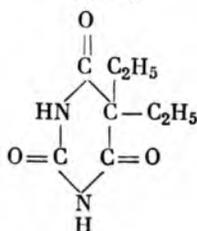
Ядро пиримидина

Производные пиридина входят в состав нуклеопротеинов — важнейших компонентов всех живых

клеток. Тримя наиболее важными производными пириимидина, входящими в состав нуклеопротеинов, являются цитозин (2-окси-6-аминопириимидин), урацил (2,6-диоксипириимидин) и тимин (2,6-диокси-5-метилпириимидин). Большое значение имеет также производное пириимидина барбитураты и тиамин или витамин В₁, в состав которого входит ядро пириимидина, соединенное с ядром тиазола.

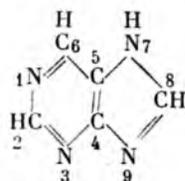


Тиамин

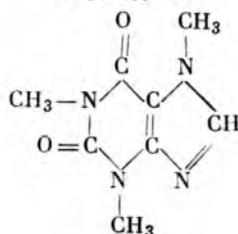


Барбитал

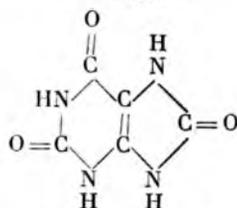
пириимидинового цикла, сконденсированного с кольцом имидазола; оно приведено ниже:



Ядро пурина



Кофеин



Мочевая кислота

Тиамин — одно из наиболее важных соединений, входящих в комплекс витамина В; отсутствие его в пище приводит к заболеванию, известному под названием бери-бери, и к полиневритам. Барбитал, называвшийся прежде вероналом, уже в течение 50 лет используется в качестве снотворного средства. С целью увеличения скорости действия препарата и устранения неприятного последствие было разработано получение ряда производных барбитала, к которым относятся, в частности, фенолбарбитал, амитал и секонал. В последние годы употребление барбитуратов в больших количествах стало настолько широко распространено, что были предприняты попытки контролировать их продажу населению.

К классу соединений, по строению сходных с пириимидином, относятся пурины. Ядро пуринов состоит из

Как в пуринах, так и в пириимидинах атомы кислорода связаны с атомами углерода, находящимися в положениях 2, 6 и 8 ядра; эти соединения могут существовать как в кето- (C = O), так и в енольной (C — OH) форме. Такое явление носит название кетоенольной таутомерии. Хотя эти соединения обычно изображаются как кетопроизводные, они могут существовать и в форме енола, в особенности в тех случаях, когда входят в состав нуклеиновых кислот и нуклеопротеинов.

Пурины, присутствующие в нуклеопротеидах, — это аденин (6-аминопурин) и гуанин (2-амино-6-оксипурин). Конечным продуктом метаболизма или окисления пуринов в организме является мочевая кислота, представляющая собой 2,6,8-триоксипурин. Мочевая кислота содержится в крови и выделяется из организма с мочой. При определенных условиях мочевая кислота может об-



Р и с. 196. Из этих стручков получают бобы какао. Из них производится шоколад, в котором содержатся пурины, в частности кофеин.

разовывать нерастворимые отложения, или камни, в почках или в мочевом пузыре, а также выпадать в виде кристаллов в суставах; последнее является причиной тяжелого заболевания, известного под названием подагра. Возбуждающие средства — теofilлин в чае и кофеин в чае и кофе — метилированные пурины.

Теofilлин применяют в качестве лекарства при некоторых сердечных заболеваниях, а также при бронхиальной астме. Он также входит в качестве компонента в драминах, применяющийся для предотвращения морской и воздушной болезни. Весьма сильное возбуждающее средство кофеин в относительно больших количествах попадает в организм с кофе, какао и другими возбуждающими напитками (рис. 196).

АЛКАЛОИДЫ

К алкалоидам принадлежат основные азотсодержащие вещества растений. Обычно алкалоиды представляют собой гетероциклические соединения, для которых характерно их весьма сильное физиологическое дей-

ствие на организм животных. Большинство алкалоидов — белые кристаллические вещества с горьким вкусом. Они разделяются на группы в зависимости от химической природы входящего в их состав гетероциклического ядра. В табл. 14 приведены некоторые важные алкалоиды, принадлежащие, согласно этой классификации, к разным группам. Типичными алкалоидами, в состав которых входит пиридиновое ядро, являются конинин и никотин. Конинин представляет собой активное

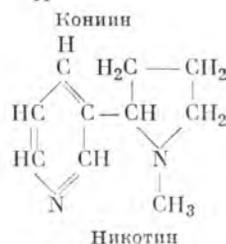
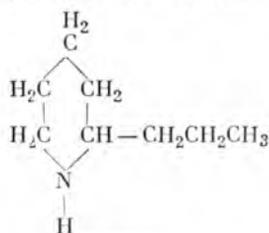
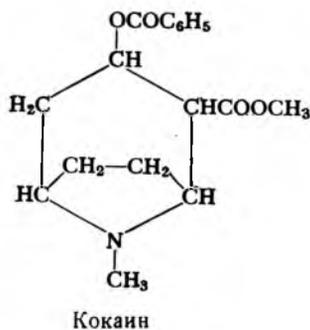
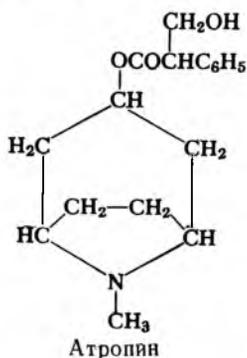


Таблица 14

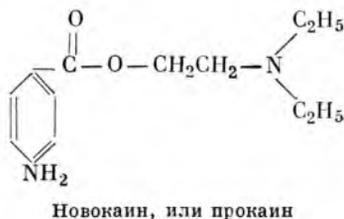
Наиболее важные алкалоиды

Название алкалоида	Гетероцикл	В каком растении содержится	Физиологическое действие и применение
Кониин	Пиридин		Яд
Никотин	Пиридин	Табак	Инсектицид
Атропин	Тропан	Белладонна	Вызывает расширение зрачков глаз
Кокаин	Тропан	Какао	Оказывает местное анестезирующее действие
Хинин	Хинолип	Хинное дерево (кора)	Антималярийное средство
Цинхонин	Хинолип	Хинное дерево (кора)	Противолихорадочное средство
Морфин	Пиперидин	Мак	Анальгетическое действие, наркотик
Кодеин	Пиперидин	Мак	Анальгетическое действие

начало ядовитого растения — болиголов, а никотин — алкалоид, содержащийся в табачных растениях. Никотин — маслянистая жидкость с резким запахом. Этот алкалоид в больших количествах используется для приготовления инсектицидов и опрыскивания растений (рис. 197). Его применяют также для уничтожения паразитов домашней птицы.



Наиболее важными представителями группы алкалоидов, содержащих гетероциклическое ядро тропана, являются атропин и кокаин. Атропин содержится в корнях ядовитого растения белладонны. Этот алкалоид широко применяется как средство, вызывающее расширение зрачка, что облегчает исследование глазного дна (рис. 198). Кокаин, получаемый из листьев дерева какао, ранее использовался для местной анестезии в зубоврачебной практике и при глазных заболеваниях. Он также оказывает стимулирующее действие на центральную нервную систему и повышает физическую выносливость организма. Это лекарство обладает токсическим действием — при постоянном его употреблении вырабатывается вредная привычка к нему как к наркотику, приводящая в конце концов к психическому расстройству. Теперь получено новое местное обезболивающее средство — прокаин, или новокаин, не оказывающее токсического действия.



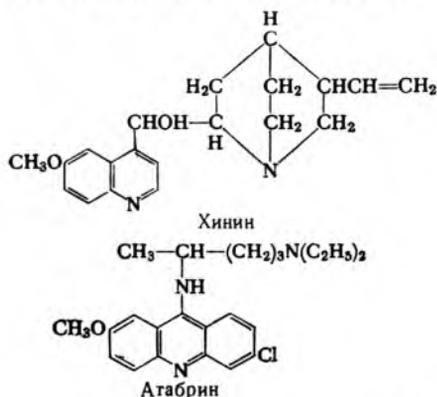


Р и с. 197. Для борьбы с сельскохозяйственными вредителями часто используются инсектициды, содержащие алкалоиды (например, никотин).



Р и с. 198. Введение в глаз капель раствора атропина.

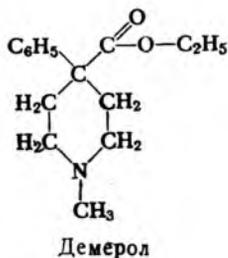
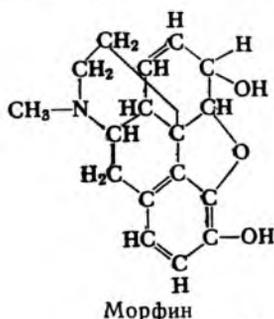
Хинин и цинхонин содержатся в коре хинного дерева. Хинин применяется в течение многих лет при лечении малярии; он обладает способностью отравлять паразитов, вызывающих малярию, не нанося вреда организму больного. Цинхонин — жаропонижающее средство, которое применяют при лихорадочном состоянии. Алкалоид атабрин обладает также противомаларийным действием, подобным действию хинина.



Атабрин широко применяется при лечении малярии.

Из опийного мака получают алкалоиды морфин и кодеин. Морфин обладает сложным химическим строением; в его молекулу входят фенантреновое и пиперидиновое ядра. Кодеин представляет собой метиловый эфир морфина. Морфин оказывает

успокаивающее действие на центральную нервную систему и применяется в качестве болеутоляющего средства. В больших дозах он действует как снотворное. Болеутоляющее действие кодеина слабее, чем морфина, но вместе с тем слабее и его токсичность. При постоянном использовании морфина и кодеина развивается болезненное влечение к их употреблению (наркомания). Заменителем морфина служит синтетическое соединение демерол; хотя его действие слабее действия морфина, однако и опасность привыкания к нему как к наркотику меньше.



В последнюю четверть века органическая химия достигла столь больших успехов, что они оказали воздействие на развитие всей промышленности. Производство высокооктанового бензина, реактивного топлива и огромного числа нефтяных продуктов сильно расширило возможности промышленности, так же как и синтез множества фармацевтических препаратов, лекарственных средств, витаминов и гормонов. Мы живем теперь в «век пластмасс», который выдвигает новые проблемы научного исследования и новые проблемы в промышленности. Из пластмасс изготавливается большое число промышленных изделий, ранее производимых из металла, древесины, каучука, кожи и керамики; изделия из пластика прочно вошли в быт населения. Чрезвычайно возросло использование пластика при изготовлении игрушек, предметов домашнего обихода, автомобилей, моторных лодок, самолетов, кухонной утвари, чемоданов, спортивных товаров и одежды; это особенно характерно для последних нескольких лет. Преимущества применения пластика несомненны, и это привело к тому, что они во все возрастающем масштабе используются в электротехнической промышленности, радио- и телевизионной промышленности, нефтехимической и пищевой индустрии, а также при производстве мебели.

Пластмассы относятся к классу соединений, которые химики называют полимерами. Полимер представляет собой органическое соединение с очень большим молекулярным весом, которое построено из большого числа периодически повторяющихся фрагментов. Эти структурные единицы полимеров носят название мономеров; свойства полимеров в большой степени зависят от химической природы и характера связей в мономере. Двумя наиболее важными полимерами, встречающимися в природе, являются целлюлоза и каучук. Обычно же пластики представляют собой синтетические полимеры, производимые в лабораториях из различных мономеров посредством катализируемых реакций. С химической точки зрения полимеры подразделяются на два основных типа: образующиеся из мономеров по реакциям присоединения и образующиеся по реакциям конденсации. Полимеры первого типа (аддитивные полимеры) образуются при взаимодействии ненасыщенных мономеров; при этом связи между мономерами создаются за счет раскрытия двойных связей. Это приводит к полимерам, являющимся многократным повторением мономерного фрагмента. Примерами таких соединений могут служить синтетический каучук (а также природный каучук) и полимеры поливинильного типа. При сополимеризации образуется класс аддитивных полимеров, в состав которых входят две или большее число различных структурных единиц мономеров.

Полимеры второго типа (конденсационные полимеры) образуются при химических реакциях между мономерами, содержащими по крайней мере две реакционноспособные группы. Мономерные структурные единицы могут при этом взаимодействовать с другими структурными единицами, образуя непрерывную цепь с высоким молекулярным весом. Вода или другие небольшие молекулы обычно прерывают эту реакцию. Примерами конденсационных полимеров

являются целлюлоза, найлон и пластмассы фенол-формальдегидного типа.

Другая классификация полимеров основана на их отношении к нагреванию. Если пластик состоит главным образом из длинных цепей, образованных из мономерных единиц, то при нагревании он может размягчаться и поддается, таким образом, отливке в любой желаемой форме. Такие полимеры известны под названием термопластиков. Если полимер состоит из цепей, образованных из мономеров, соединенных между собой поперечными связями, то такие полимеры не размягчаются при нагревании и изделия из них сохраняют свою первоначальную форму. Этот тип полимеров носит название терморезистивных пластиков.

ВАЖНЕЙШИЕ ПРИРОДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Перед тем как перейти к обсуждению реакций, лежащих в основе получения синтетических пластиков, целесообразно рассмотреть такие природные полимеры, как каучук, целлюлоза, крахмал и гликоген.

Каучук. По-видимому, каучук был впервые открыт коренным населени-

ем Центральной и Южной Америки. Они использовали его как водонепроницаемый материал, а также при играх, изготовляя из него эластичные шары. Образцы этого материала были завезены в Европу первооткрывателями Американского континента. Пристли обнаружил, что кусочки этого эластичного вещества удобны для стирания всего, что написано карандашом. Это хорошо известно учащимся, решающим задачи, рисующим или работающим над чертежами.

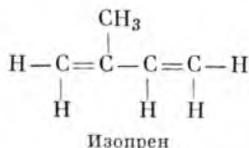
Хотя каучук может быть получен из млечного сока ряда растений, таких, как золотарник и одуванчик, его главным источником является латекс, добываемый из каучукового дерева. Родина этого дерева — Бразилия, однако с 1900 года оно широко культивируется на плантациях в юго-восточной Азии. Латекс представляет собой коллоидную суспензию каучука в воде, которую собирают с нижней части V-образных надрезов, наносимых на коре дерева (рис. 199). Каучук, находящийся в латексе, коагулирует при подкислении, и осажденное таким образом вещество скатывается в шары и листы, которые затем подвергаются окуриванию для предохранения от действия микроорганизмов.



Р и с. 199. Сбор природного латекса на каучуковых плантациях.

Во время второй мировой войны, когда источники снабжения США натуральным каучуком были отрезаны, развернулись исследования с целью нахождения других источников его получения. Были предприняты попытки использовать гвайиловый кустарник как источник для промышленного получения каучука. Этот кустарник произрастает в Мексике и на Юго-Западе Соединенных Штатов; в настоящее время изучается экономический эффект использования его для получения каучука. Гвайиловый каучук содержит большой процент смол и при смешении с другими каучуками обладает свойствами, необычными для природного каучука.

В ходе изучения свойств и состава каучука было приложено много усилий для точного определения его молекулярного веса. Были получены значения от 100 000 до 400 000. Когда вещество, состоящее из столь больших молекул, подвергается деструктивной перегонке, одним из основных продуктов оказывается углеводород изопрен (2-метил-1,3-бутадиен).



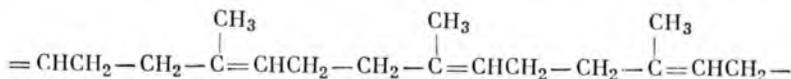
В 1910 году было установлено, что каучук представляет собой полимер изопрена. Химическое исследование привело к выводу, что одна двойная связь приходится на каждые 5 углеродных атомов, т. е. на каждую изопреновую единицу. Вследствие этого каучук может быть представлен как полимер, состоящий из изопреновых молекул (см. формулу такого полимера в нижней части страницы). Поскольку каждая молекула каучука может состоять из большого числа изопреновых единиц (от 1000 до 5000), нетрудно представить

себе, что эти молекулы имеют изогнутую форму и могут быть свернуты в кольца. Свойство эластичности непосредственно может быть связано с такой структурой каучука, поскольку при растяжении молекулы легко могут удлиниться во много раз благодаря разворачиванию образованных ими колец и складок.

Природный каучук относится к термопластикам; при нагревании он становится мягким и липким, а при охлаждении — твердым и ломким. В период до 1839 года эти его свойства вызвали много разочарований при попытках наладить производство резиновых плащей и других водонепроницаемых тканей. В ходе экспериментов, направленных на улучшение свойств каучука, Чарльз Гудьер случайно пролил смесь каучука и серы на горячую плиту (это случилось в 1839 году) и открыл, таким образом, процесс, названный им позднее вулканизацией.

Соответствующая разработка этого процесса привела не только к предотвращению размягчения и затвердевания каучука при изменении температуры в большом диапазоне, но и к увеличению эластичности и прочности получаемого материала. В химическом отношении вулканизация представляет собой реакцию серы с двойными связями молекулы каучука, которая приводит к образованию поперечных связей (мостиков) серы между соседними углеводородными цепями. Если содержание серы составляет около 2%, то получается мягкий каучук, увеличение же содержания серы до 30%, сопровождающееся интенсивным образованием поперечных связей, приводит к твердому каучуку.

В современной резиновой промышленности разработано много видов каучука, имеющих специальное назначение; продолжительные научные поиски привели к серьезному улучшению качества этих материа-





Р и с. 200. Сырой каучук размягчают перед изготовлением шин.

лов. С целью предотвращения реакции двойных связей каучука с кислородом воздуха широко используются антиоксиданты. Обработка антиоксидантами увеличивает время службы резиновых труб, перчаток, сосудов для горячей воды и других резиновых изделий. Обычная сажа и тонкоизмельченный порошок кремнезема, который носит название «белой сажи», используются для увеличения упругости, жесткости, сопротивления истиранию и сопротивления разрыву шин, производимых из резины (рис. 200 и 201).

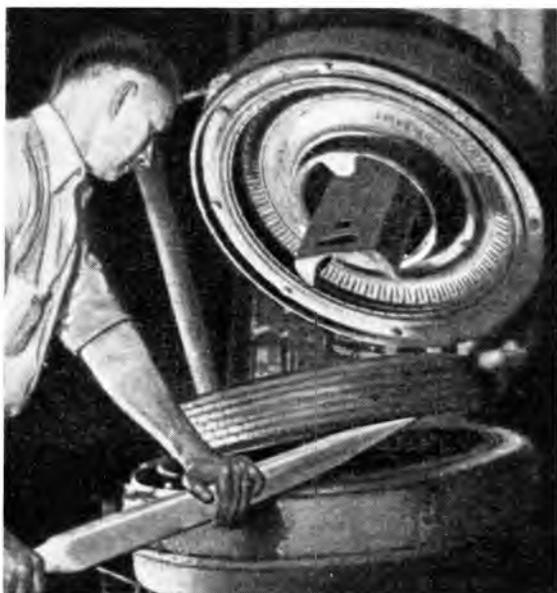
В последнее время исследования в резиновой промышленности были направлены на разработку методов вулканизации при действии гамма-излучения. При этом удается вулканизировать без помощи нагревания или вулканизирующих агентов не только изделия небольшого размера, но также большие автомобильные шины. В настоящее время высокая стоимость оборудования, необходимого для получения гамма-излучения большой мощности, препятствует широкому внедрению этих методов; однако в будущем увеличение сети атомных электростанций может сделать этот процесс выгодным в экономическом отношении.

Целлюлоза. Другим важным природным полимером является цел-

люлоза, о которой более подробно сказано в главе 27. Она представляет собой конденсационный полимер, состоящий из многократно повторенных молекул глюкозы, соединяющихся между собой в результате отщепления молекул воды. Глюкоза — производное многоатомного спирта, в состав которого входят шесть углеродных атомов; этот спирт будет рассмотрен более подробно в главе, посвященной углеводам. В чистом виде целлюлоза может быть получена из хлопка после удаления воскообразных веществ путем обработки органическими растворителями и из пектиновых веществ — путем обработки горячим однопроцентным раствором натриевой щелочи. Значение самой целлюлозы в качестве полимера меньше, чем значение ее сложных эфиров различного типа и других ее производных, которые могут быть получены из нее после ряда химических превращений. Эти производные рассмотрены в главе 27 и отчасти в разделе, посвященном синтетическим полимерам.

Крахмал и гликоген. Подобно целлюлозе, крахмал и гликоген — полимеры глюкозы, широко распространенные в природе. Целлюлоза входит в состав жестких или несущих структур растений. Она нерастворима в воде и в целом обладает свой-

Р и с. 201. Готовая шина вынимается из формы после вулканизации.

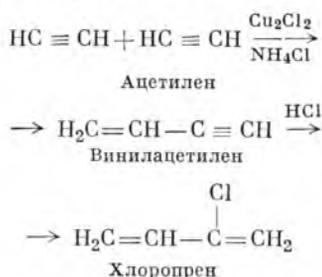


ствами, которые обуславливают ее роль в качестве предохраняющей твердой внешней оболочки растений. Крахмал же представляет собой вещество, в виде которого в растении откладываются про запас углеводы; он растворим в горячей воде и используется в качестве пищевого продукта. Гликоген сходен по своим свойствам с крахмалом; в виде гликогена откладываются про запас углеводы в организмах животных. Эти три полимера глюкозы рассмотрены в следующей главе.

СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУК

После того как было установлено, что изопрен — структурная единица природного каучука, многими химиками была изучена полимеризация изопрена и его гомологов. Было найдено, что натрий катализирует полимеризацию этих соединений и образующиеся продукты имеют свойства, сходные со свойствами каучука. Двумя основными препятствиями для промышленного производства синтетического каучука были относительно высокая стоимость синтетического каучука по сравнению с природным каучуком и более низкое качество синтетического продукта. Одним из

первых синтетических полимеров, который оказался способным выдержать конкуренцию с природным продуктом, был неопрен*. Несмотря на высокую цену при введении в производство в 1932 году, его благодаря лучшим свойствам стали применять для некоторых целей шире, чем природный каучук. Неопрен представляет собой полимер хлоропрена, синтезируемого из ацетилена по следующей схеме:



Первая стадия приведенного выше процесса была разработана Ньюландом в ходе его фундаментальных исследований по химии ацетилена, проведенных в Университете Нотр-Дам. Вторая стадия процесса была

* В 1932 г. впервые в мире синтетический каучук из спирта получил советский ученый С. В. Лебедев. — *Прим. ред.*

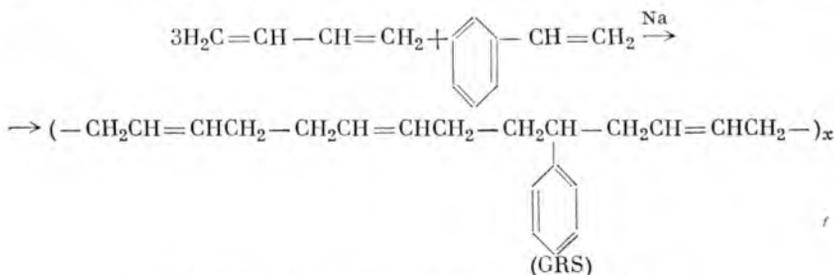
изучена Карозерсом — химиком, работавшим в компании Дюпон, который первым разработал экономически выгодный способ получения неопрена. Наиболее важным свойством неопрена является его устойчивость к нагреванию, свету, маслам и химическим воздействиям. Эта химическая инертность несомненно связана со строением полимера, возможно с тем обстоятельством, что в мономере метильная группа замещена на атом хлора. Поскольку стоимость неопрена почти в два раза больше, чем стоимость природного каучука, он используется только в тех случаях, когда имеет особое значение устойчивость к окислению, действию масел, смазочных средств и к химическим воздействиям.

В период второй мировой войны, когда США были отрезаны от источников природного каучука, производство различных синтетических каучуков очень быстро возросло. Изучались различные синтетические полимеры с точки зрения возможности организации их массового производства для удовлетворения предъявляемых войной потребностей в каучуке. В качестве основного продукта для массового производства был выбран каучук буна S, поскольку его цена относительно невелика, а свойства весьма сходны со свойствами природного каучука. Название «буна» образовано из первых слогов слов «бутадиен» и «натрий» (первоначально в качестве агента при полимеризации бутадиена использовался натрий).

Мономер бутадиен, близкий по строению к изопрену, полимеризуется при действии натрия и дает синте-

тический каучук. Однако этот полимер обладает некоторыми нежелательными свойствами; усилия, направленные к улучшению его качества, позволили установить, что сополимер, в состав которого входят три части бутадиена и одна часть стирола (при полимеризации под действием натрия), обладает свойствами прекрасного заменителя каучука. Позднее было найдено, что вместо полимеризации под действием натрия можно проводить полимеризацию в водных растворах с использованием мыл и смол в качестве эмульгирующих агентов. Один из продуктов, производство которого было разработано в ходе исследований буна S, получил название «холодного каучука» (резины, вулканизированной при низкой температуре), поскольку он является полимером, получение которого проводится при температуре 5°. Введение этого продукта в состав материала, служащего для получения автомобильных шин, позволяет улучшить их качество.

В настоящее время синтетический каучук, состоящий из 80% бутадиена и 20% стирола, широко используется при производстве автомобильных шин и резиновых изделий. Соплимер изобутилена и небольших количеств бутадиена и изопрена называется бутилкаучуком (GRS). Этот каучук устойчив к окислению и практически непроницаем для газов, что делает его отличным материалом для производства внутрикамерных труб. Соплимер бутадиена и акрилонитрила получил название буна N или GRN. Этот тип синтетического каучука непригоден для производства шин, однако его устойчивость



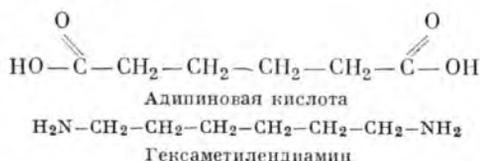
Получение синтетического каучука буна S (GRS)

к растворяющему действию бензина и масел делает его очень удобным материалом для применения во многих областях промышленности. В настоящее время около половины общего производства каучука в США приходится на долю синтетического продукта и составляет приблизительно 1 500 000 *t* в год.

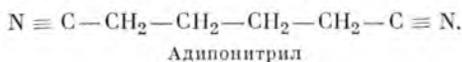
ПОЛИМЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Найлон. Приблизительно в то же время (1942 г.), когда были отрезаны источники получения природного каучука, в США прекратились также поставки шелка. Это немедленно привело к увеличению производства искусственного шелка (района), из природного полимера — целлюлозы. Многие предметы женской одежды начали изготавливаться из искусственного шелка, оказавшегося вполне удовлетворительным заменителем натурального. Однако трикотажные и чулочные изделия из искусственного шелка по своему внешнему виду и эластичности уступали изделиям из натурального шелка. Проблема производства трикотажных изделий была решена с освоением производства найлона, которое в США было начато в исследовательских лабораториях компании Дюпон под руководством Карозерса, с именем которого связано, как отмечалось выше, освоение производства неопрена.

В химическом отношении найлон представляет собой продукт полимеризации адипиновой кислоты (дикарбоновой кислоты с цепью из шести углеродных атомов) и гексаметилендиамина, соединения, в основе которого лежит неразветвленная цепь из шести углеродных атомов с двумя аминогруппами, по одной на каждом конце цепи.

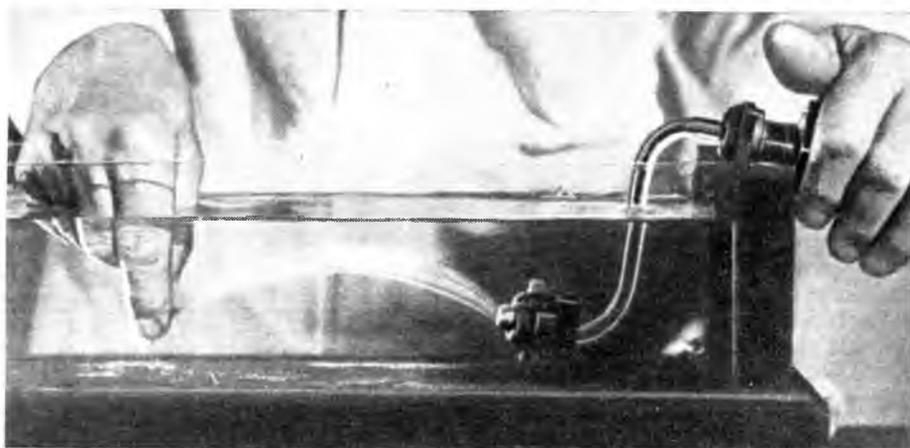


Взаимодействие этих двух соединений приводит к соли гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, которая при нагревании полимеризуется, образуя найлон (его формула приведена ниже). Эта реакция является примером конденсационной полимеризации, поскольку при образовании каждого фрагмента полимера отщепляется молекула воды. Адипиновую кислоту получают из циклогексанола, который в свою очередь производится из фенола. Гексаметилендиамин получают путем восстановления адипонитрила.



Адипонитрил может быть получен из адипиновой кислоты или синтезирован из фурфурола, а также из ацетилена.

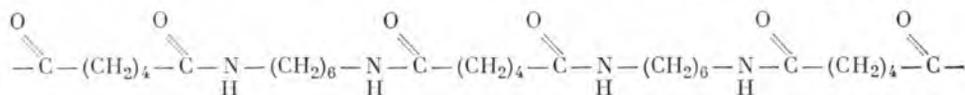
Найлон называют полиамидным полимером, поскольку в нем два мономера, содержащие каждый по 6 углеродных атомов, соединены амидными связями. Этот полимер часто называют также найлоном 66, поскольку каждая из его составных частей содержит шесть углеродных атомов. Найлон 610 содержит в своем составе гексаметилендиамин и себациновую кислоту, а найлон 6 производится из капролактама. Эти виды полимеров также производятся в больших количествах. Все они нерастворимы в воде и в большинстве органических растворителей, однако растворяются в муравьиной кислоте и фенолах. Одиночные нити найлона получают путем продавливания расплавленной массы через очень маленькие отверстия (сопла) или путем прокачивания раствора полимера через фильтр в бак для коагулирования, в котором образуется волокно (рис. 202). Фильтра имеет вид насадки для разбрызгивания воды в душе; она изготавливается из платины и имеет большое количество очень маленьких отверстий. Образующиеся тонкие нити скручиваются и заплетаются в волокна. Полученные таким образом волокна прочнее и эластичнее шелка. Их толщина может быть



Р и с. 202. В процессе получения синтетическое волокно выдавливается через фильеру в раствор, вызывающий коагуляцию.

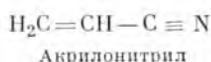
различной соответственно назначению, а идет это волокно как для производства тяжелых канатов, так и для изготовления тончайших чулок. Найлон используется как заменитель шелка, хлопка, шерсти, каучука, кожи и при производстве столь большого числа изделий, что трудно даже перечислить все возможности его применения. Из найлона делаются различные по форме отливки специального назначения, он используется для изготовления шестеренок, подшипников, частей стиральных машин, автомобильных фар и пр.

Другие полимеры. В последние годы разработано производство целого ряда синтетических волокон, которые получают либо из таких природных полимеров, как целлюлоза и

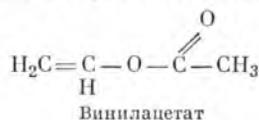


Найлон

неволокнистые белки, либо из полимеров акрилонитрила и винилацетата. Акрилонитрил часто используют как сомономер при производстве синтетического каучука и пластиков.



Полимер акрилонитрила растворяется в N-метилформамиде и может быть спряден в волокно; таким образом получают синтетическое волокно орлон (синтетическое акриловое волокно). Изделия из орлона устойчивы к воздействию погодных условий; из орлона шьется самая различная верхняя одежда. Винион — другой полимер, устойчивый к действию непогоды и к воздействию большинства химических агентов. Он представляет собой сополимер винилацетата и хлористого винила:



Синтетическое волокно производят также из полиэфира, образующегося

при взаимодействии терефталевой кислоты и этиленгликоля. Этот полимер называется дакроном (синтетическое волокно из полиэтилентерефталата). Волокно из дакрона отличается большой прочностью, оно добавляется к волокну, применяемому для изготовления канатов и рыболовных сетей.

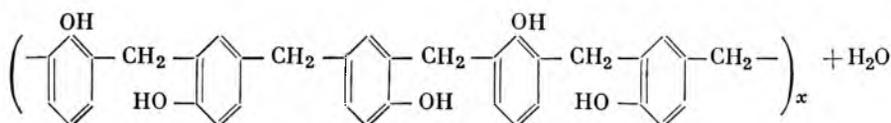
СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ ПЛАСТМАСС И ПЛАСТИКОВ

Полимеры фенол-формальдегидного типа. Фенол-формальдегидные полимеры, вероятно, одними из первых нашли себе применение. О получении такого полимера было сообщено в 1872 году, а его промышленное производство началось в 1909 году. Эта пластмасса получила название бакелита по имени химика Бекленда, который разработал способ ее получения.

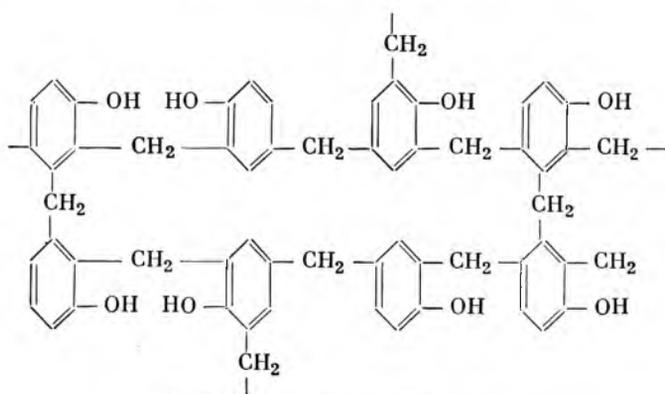
При нагревании фенола и формальдегида в присутствии основания образуется линейный полимер, называемый резолом. Это соединение может быть подвергнуто дальнейшей обработке одним из двух приведенных ниже способов. Он может быть вылит в форму и нагрет для завершения полимеризации и образования поперечных связей или он может быть охлажден, измельчен в порошок и подвергнут формованию с добавкой опилок и других наполнителей. Образующийся в конечном счете полимер обладает сложным строением, включающим поперечные связи, как это изображено на приведенной ниже схеме:

Бакелит — один из конденсационных полимеров; он обладает также свойствами термореактивного пластика. Продукт, получаемый в результате непосредственного формования, — хрупкое, стеклообразное вещество, легко поддающееся обработке. Более прочный пластик образуется в том случае, если резол смешивают с наполнителями и подвергают формованию под давлением. Из бакелита производится огромное число небольших по размеру деталей для электротехнической и радиопромышленности. Значительное количество этого пластика используется как связующее средство при производстве фанеры.

В качестве других примеров пластмасс и синтетических смол, образующихся путем конденсационной полимеризации, могут служить мочевино-формальдегидные пластмассы и глифталевые смолы. Пластики мочевино-формальдегидного типа обладают термореактивными свойствами. Они могут формоваться под давлением по методу, сходному с тем, который используется в случае бакелита. Эти смолы бесцветны и могут быть поэтому окрашены в различные цвета, что позволяет придавать изделиям более приятный внешний вид,



Линейный полимер, или резол



Фенол-формальдегидный полимер



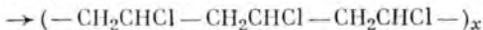
Р и с. 203. Лабораторные сосуды из полиэтилена получили широкое распространение вследствие того, что они не бьются, имеют малый вес и устойчивы к химическим воздействиям.

чем в случае изделий из бакелита. Большие количества этого полимера используются при производстве фанеры. Глифталевые смолы представляют собой полимеры, образующиеся из глицерина и фталевого ангидрида; в них образуется множество поперечных связей. Они используются почти исключительно в качестве материала для покрытий, поскольку создают очень прочную эластичную пленку, весьма устойчивую к воздействию погодных условий.

Полимеры поливинильного типа. При получении пластиков поливинильного типа происходит конденсация путем присоединения; при этом не отщепляется никаких простых молекул. Одним из простейших типов поливинильных пластиков является полимер, образующийся из хлористого винила. Винилхлорид получают из хлористого этилена или из ацетилену; его полимеризация осуществляется в присутствии перекиси.



Хлористый винил



Полимер хлористого винила

Этот полимер представляет собой жесткую хрупкую смолу, которая может быть пластифицирована путем добавления крезилфосфата или бутилфталата, что приводит к прочному резиноподобному стойкому к внешним воздействиям материалу, известному под названиями корозил, геон и тигон. Пластик сходного типа может быть получен при сополимеризации хлористого винила и винилацетата. Эти поливинильные полимеры применяются при производстве граммпластинок, шлангов, покрытий для электрических кабелей и пенопластов. Полимер, называемый винилитом, может быть отформован в листы или пленку, расплавлен и использован для получения синтетического волокна виниона.

Пластик поливинильного типа, который называется полиэтиленом, получают, подвергая жидкий этилен действию высоких давлений и температур. Образующийся при этом полимер химически инертен и очень устойчив как к действию сильных кислот, включая фтористоводородную, так и к воздействию оснований, а также многих органических растворителей. Из полиэтилена путем прессования изготавливают бутылочки для кремов и косметики, многочисленные предметы домашнего обихода и лабораторные бутылки и прочее оборудование (рис. 203). Его получают также в виде пленки и в виде листов. Полиэтилен — один из наиболее важных промышленных пластиков. Облучение этого полимера гамма-лучами приводит к увеличению числа поперечных связей между цепями и дает в результате более термостойкий продукт.

В последнее время полиэтилен, обладающий высокой плотностью, начал производиться по методу, не требующему применения высоких давлений. При изготовлении изделий из этого полимера используется способ выдувания. Лабораторное оборудование, изготовленное из этого пластика, более термостойко, чем обычный полиэтилен. Пластик сходного строения, полипропилен, обладает весьма ценными свойствами, позво-

Р и с. 204. Пленка из полипропилена (Кордит 1500) дешевле, чем целлофан, и не становится хрупкой при старении.

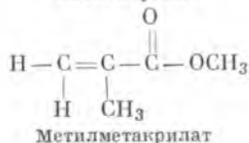
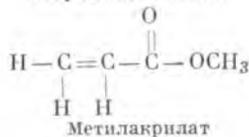
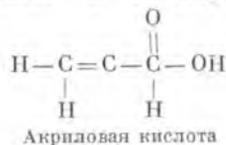


ляющими использовать его для изготовления пленок и материала, пригодного для выдувания изделий из расплавленного материала. Его получают также в виде нитей и используют при производстве искусственного волокна. Новая полипропиленовая пленка «кордит 1500», которая может наноситься в расплавленном виде, вероятно, в скором времени вытеснит целлофан в качестве упаковочного средства (рис. 204). Полипропилен вдвое дешевле целлофана, он более прочен и не становится хрупким со временем.

Если все четыре атома водорода в молекуле этилена заместить на фтор, то образуется молекула соединения, называемого тетрафторэтиленом. Это соединение способно полимеризоваться, давая продукт, сходный с полиэтиленом. В состав этого полимера, называемого тефлоном, входят цепи, состоящие из групп $-\text{CF}_2-$. Этот пластик чрезвычайно устойчив к нагреванию, действию химических агентов и растворителей; он может подвергаться прессованию, формованию и машинной обработке. Тефлон используется при производстве электротехнического оборудования,

служит изоляцией проводов и кабелей и применяется при производстве лабораторного и промышленного оборудования в тех случаях, когда необходимо получить химически стойкие изделия. В настоящее время тефлон дорог (более чем в 10 раз дороже полиэтилена), и это является препятствием для его широкого использования в промышленности.

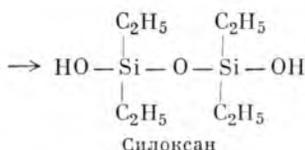
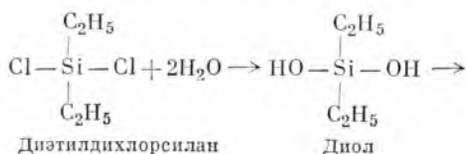
Наиболее интересными и важными винильными полимерами являются полиакриловые смолы. Они представляют собой продукты полимеризации таких сложных эфиров, как метилакрилат и метилметакрилат:



Полимеризация метилметакрилата приводит к образованию прозрачного пластика, который может использоваться вместо стекла. Для этого полимера используются традиционные названия люцит, плексиглас и перспекс. Он может быть отформован в виде прочных гибких листов, более прозрачных, чем стекло, и использован для изготовления прозрачных изделий. Этот полимер соперничает с нейлоном в отношении многообразия применений; кроме того, он удовлетворяет давно ощущавшуюся потребность в прозрачном заменителе стекла. В последние годы широкое распространение получило использование мельчайших частиц метилметакрилатных полимеров для улучшения структуры почвы. Соплимер метилметакрилата и стирола обладает очень ценными механическими свойствами и сохраняет их при повышенных температурах.

Полимеры, содержащие кремний. Кремний — очень интересный элемент, широко распространенный в природе в виде SiO_2 (песка); он — основная составная часть обычного стекла. Цепи из атомов кремния обнаруживают свойства, сходные со свойствами цепей, состоящих из атомов углерода, поэтому были предприняты попытки заменить в полимерах атомы углерода на атомы кремния. Химики предсказывали, что такое замещение должно оказаться возможным, поскольку кремний в периодической системе следует непосредственно за углеродом.

Четыреххлористый кремний может взаимодействовать как с алкильными, так и с арильными группами, образуя большое число алкил- или арилхлорсиланов. Соединения такого типа могут быть гидролизованы с образованием диолов, которые легко теряют воду, образуя силоксаны:



Вначале полагали, что строение силоксанов соответствует кетонам, и называли их поэтому силиконами; это название обычно давалось полимерам силоксанового типа. Полимеры типа алкил- и арилсилоксанов производились в промышленном масштабе начиная приблизительно с 1940 года и получили название силиконовых пластиков. Силиконы могут быть получены в виде масел, смазочных средств или резиноподобных твердых веществ; свойства силиконов зависят от числа поперечных связей в полимере.

Силиконы находят самое различное применение. Так, масла силоксанового типа остаются жидкими при очень низкой температуре и не обнаруживают заметного изменения вязкости в широком диапазоне температур. Все силиконы обладают водоотталкивающими свойствами; эти пластики устойчивы при относительно высоких температурах. Поверхностные покрытия на их основе обеспечивают водонепроницаемость. При силоксановой электроизоляции электромоторы могут работать при высоких температурах. Силиконовый каучук нечувствителен к изменению температуры и сохраняет эластичность при гораздо более жестких условиях, чем натуральный каучук. Смазочные масла на основе этого полимера более устойчивы к химическому воздействию и изменению температуры.

В последний период значительный рост производства силиконов позволил расширить применение этих соединений в промышленности. Характерным применением силиконов является использование их как водоотталкивающих средств для бетонных и кирпичных конструкций, для придания водонепроницаемости коже и тканям и для уменьшения образования пен в нефтехимической промыш-

ленности и пищевой индустрии. Силиконовая смазка обеспечивает легкое отделение изделий от форм в чугунолитейном производстве, при отливках из каучука, при изготовлении стекла и формовании изделий из пластмасс. Интенсивные исследования по разработке силиконовых каучуков привели к созданию материалов с необычными свойствами. Например, прозрачный силиконовый каучук, используемый как прокладка в безопасных стеклах для реактивных самолетов, остается прозрачным и устойчивым к механическим воз-

действиям даже при температуре 180° . В последнее время освоено производство жидкого полимера трифторпропилметилполисилоксана. Он обладает всеми ценными свойствами силикона и одновременно отличным смазывающим свойством при высоких и низких температурах. Эти свойства делают его чрезвычайно ценным смазочным средством для ракет и управляемых снарядов. Значение силиконов в будущем трудно представить даже исследователям, занимающимся вопросами их промышленного применения.

3

ОСНОВЫ
БИОХИМИИ

В предыдущих разделах было рассмотрено строение, химические свойства и реакции неорганических и органических соединений. Во всех случаях, когда это было возможно, рассматривалось то значение, которое имеют те или иные элементы и их соединения для биологических систем. В основном, однако, обращалось внимание на реакции, имеющие лабораторное или промышленное значение. Теперь, изучив основы неорганической и органической химии, можно перейти к рассмотрению следующего важного раздела — биохимии. Здесь химия излагается применительно к растительному и животному миру, причем особое внимание уделяется тем химическим реакциям, которые протекают в организме человека. В первых главах этого раздела рассматривается органическая химия углеводов, липидов и белков. Эти соединения не только представляют собой три главных типа пищевых веществ, но являются также и основными составными частями организма.

В первой главе рассмотрены углеводы, имеющие наиболее простое химическое строение. К этому классу соединений относятся простые сахара, крахмал и клетчатка. Простые сахара — глюкоза, фруктоза и сахароза — содержатся во многих фруктах и овощах. Углеводы в виде крахмала откладываются растениями

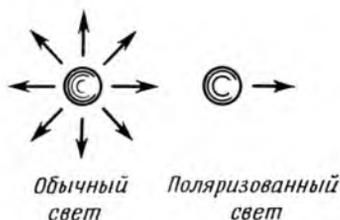
в запас, а целлюлоза служит для формирования основных структур деревьев и растений, придающих им устойчивость. Из углеводов состоит около 75% твердого вещества растений.

ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Для изучения состава, свойств и реакций углеводов необходимо знать, что такое оптическая активность. Оптической активностью обладают многие органические молекулы, включая и углеводы. Любое оптически активное соединение вращает плоскость поляризованного света. Обычный свет можно представить себе как лучистую энергию, распространяющуюся во все стороны в форме волнового движения, колебания в котором происходят под прямым углом к направлению луча света. Если представить себе, что луч света перпендикулярен плоскости страницы и проходит через нее, то направление колебаний можно представить так, как расположены спицы в колесе, лежащем в данной плоскости (рис. 205). Некоторые минералы, например исландский шпат и турмалин, пропускают через свои кристаллы свет, колебания которого происходят только в одной плоскости. Когда обычный свет пройдет через призму Николя, состоящую из двух склеенных кристаллов турмалина, то в световом луче сохранятся колебания только в одном направлении, в одной плоскости; такой свет называют плоскополяризованным или просто поляризованным светом (рис. 205).

Растворы углеводов проявляют свойство оптического вращения — при прохождении через такие растворы плоскость поляризации света поворачивается. Величину такого отклонения, или угол вращения, определяют с помощью прибора, который называется поляриметром. Схема простейшего поляриметра показана на рис. 206.

Две призмы Николя в приборе устанавливаются так, чтобы свет



Р и с. 205. Схема, изображающая лучи обычного и плоскополяризованного света.

легко проходил через них, равномерно освещая поле зрения. Затем между двумя призмами Николя помещают цилиндрическую кювету, содержащую раствор оптически активного вещества. Поскольку раствор вращает плоскость поляризованного света, луч уже не пройдет через вторую призму Николя и поле зрения станет темным. Тогда поворачивают эту призму-анализатор до тех пор, пока поле зрения опять не станет равномерно освещенным; отсчитывая число градусов, на которое повернута призма, находят величину угла вращения. Вещество, которое вращает плоскость поляризованного света вправо, называют правовращающим, а вращающее свет влево — левовращающим.

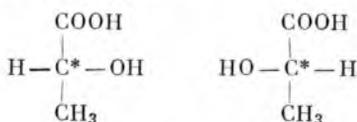
Для стандартизации экспериментальной работы с поляриметром принят термин «удельное вращение». Удельным вращением $[\alpha]_D^{20}$ вещества называют вращение в угловых градусах, вызываемое колонкой раствора, имеющей длину, равную 1 дециметру, при концентрации его, равной 1 грамму в 1 миллилитре. Выражение $[\alpha]_D^{20}$ обозначает удельное вращение при 20° для поляризованного света, соответствующего длине

волны натриевой линии D . Свет, испускаемый натрием, является монохроматическим светом одной длины волны, соответствующей линии D в желтой части спектра. Величину удельного вращения можно рассчитать по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha/lc$$

где α — найденная величина вращения в градусах, l — длина трубки в дециметрах, c — концентрация раствора в граммах на 1 мл. Если удельное вращение сахара известно, то, применяя это уравнение, легко определить концентрацию его в растворе.

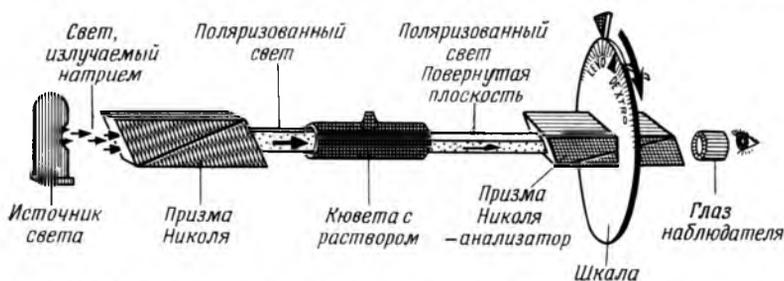
Вант Гофф и Ле Бель, независимо друг от друга, разработали теорию, объясняющую основную причину оптической активности соединений. Они высказали мысль, что оптическая активность соединения вызывается наличием асимметрического атома углерода. Асимметрический атом углерода — это такой атом, к которому присоединены четыре различные группы. В простом соединении — молочной кислоте — содержится один асимметрический углеродный атом, который в приведенной ниже структурной формуле отмечен звездочкой:



D-Молочная кислота

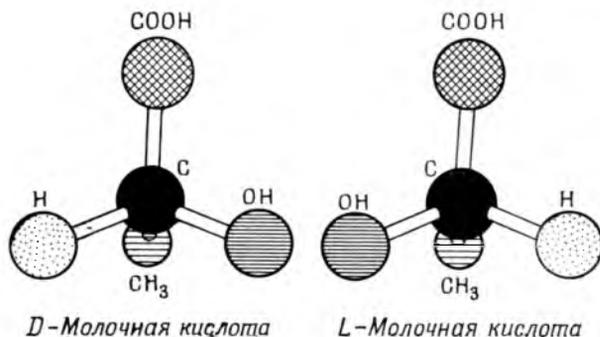
L-Молочная кислота

D- и *L*-формы молочной кислоты являются зеркальным отображением одна другой и вращают плоскость поляризованного света с одинаковой



Р и с. 206. Схематическое изображение важнейших частей поляриметра.

Р и с. 207. Пространственное расположение группировок, соединенных с асимметрическим углеродным атомом *D*- и *L*-форм молочной кислоты.



интенсивностью, но в противоположных направлениях. Молекулярная модель, построенная так, как это показано на рис. 207, помогает понять причину оптической активности. На модели центральный шарик представляет собой асимметрический атом углерода, с которым соединены четыре других шарика, изображающие атом водорода, гидроксильную, метильную и карбоксильную группы. Эта модель делает наглядной асимметрию углеродного атома, а также тот факт, что *D*- и *L*-формы молочной кислоты не совпадают при попытках совмещения их друг с другом и являются поэтому самостоятельными соединениями. Оптическая активность молочной кислоты, полученной из разных природных источников, различна. Например, молочная кислота, участвующая в сокращении мышечной ткани организма, является правовращающей формой, в то время как из продуктов брожения тростникового сахара получают левовращающую форму. Молочная кислота, образующаяся при скисании молока, состоит из смеси одинаковых количеств *D*- и *L*-форм и не вращает плоскости поляризованного света. Вообще при синтезировании того или иного оптически активного соединения в лабораторных условиях получают смесь равных количеств правовращающей и левовращающей форм. Такая смесь называется рацемической.

В дальнейшем при изучении природных оптически активных соединений — углеводов и аминокислот будет показано, что оптическая фор-

ма, а отсюда и строение тесно связаны с физиологической активностью этих веществ.

СОСТАВ

Углеводы состоят из углерода, водорода и кислорода, причем водород и кислород обычно присутствуют в соотношении 2:1, т. е. в том же соотношении, как и в воде. Название «углеводы» (что значит гидраты углерода) появилось благодаря такому соотношению между количествами водорода и кислорода. Однако этот термин может ввести в заблуждение, так как воды, как таковой, в углеводе не существует. Согласно классическому определению углеводов, они являются соединениями С, Н и О, в которых Н и О находятся в той же пропорции, что и в воде. Но некоторые соединения, например уксусная кислота $C_2H_4O_2$ и молочная кислота $C_3H_6O_3$, подходят под это определение, однако указанные кислоты не являются углеводами. С другой стороны, такой углевод, как рамноза $C_5H_{12}O_5$, данному определению не соответствует. Углеводы в настоящее время определяют как производные многоатомных спиртов, содержащих альдегидную или кетонную группу. Сахар, содержащий альдегидную группу, называется альдозой, а сахар, содержащий кетонную группу, — кетозой.

КЛАССИФИКАЦИЯ

Простейшие углеводы известны под названием моносахаридов или простых сахаров. Моносахариды пред-

ставляют собой многоатомные спирты с нормальной цепью и классифицируются по числу атомов углерода в цепи. Сахар с двумя углеродными атомами называют биозой, с тремя — триозой, с четырьмя — тетрозой, с пятью — пентозой, с шестью — гексозой. Окончание «оза» обозначает сахар. Вещество, получающееся в результате соединения двух моносахаридов с выделением молекулы воды, называется дисахаридом. Соединение трех моносахаридов приводит к образованию трисахаридов; общим названием для углеводов, состоящих из 2—5 моносахаридов, служит название олигосахариды. Полимеры, состоящие из нескольких моносахаридов, называются полисахаридами.

Углеводы, имеющие важное физиологическое значение, можно классифицировать следующим образом:

I. Моносахариды

Пентозы — $C_5H_{10}O_5$

Альдозы — арабиноза
ксилоза
рибоза

Гексозы — $C_6H_{12}O_6$

Альдозы — глюкоза
галактоза

Кетозы — фруктоза

II. Дисахариды — $C_{12}H_{22}O_{12}$

Сахароза (глюкоза + фруктоза)

Мальтоза (глюкоза + глюкоза)

Лактоза (глюкоза + галактоза)

III. Полисахариды

Гексозаны

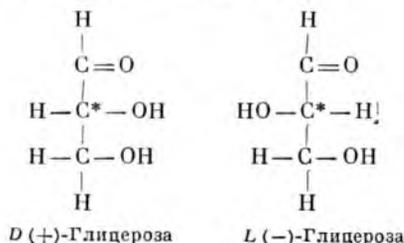
Глюкозаны — крахмал
гликоген
декстрин
целлюлоза

Триозы. В лаборатории с триозами обычно не сталкиваются, но они играют большую роль в обмене веществ, происходящем в мышечных тканях. Триозы являются простейшими моносахаридами. Установление строения простого сахара может быть легко показано на примере триоз. Они образуются из многоатомного спирта глицерина. Окисле-

ние его концевых углеродных атомов приводит к образованию альдозы — сахара, известного под названием глицероза; при окислении центрального углерода образуется кетотриоза — диоксиацетон:



Из формулы глицерозы видно, что в молекуле имеется один асимметрический атом углерода. Поэтому данный сахар может существовать в двух формах: одна из них вращает плоскость поляризации света вправо, другая — влево. Первоначально эти формы обозначали буквами *d* и *l* соответственно для правого и левого направления вращения плоскости поляризации. В современной терминологии заглавными буквами *D* и *L* обозначают структурные особенности молекул, а знаками (+) и (–) — направление вращения ими плоскости поляризации света.



Все моносахариды с гидроксильной группой, расположенной вправо от углеродного атома, ближайшего к первичной спиртовой группе, при-

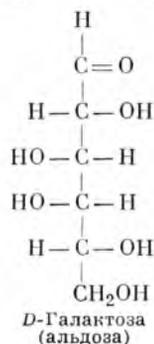
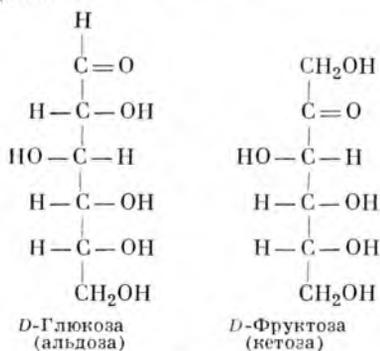
надлежат к ряду *D*-глицерозы и называются *D*-сахарами. Аналогичным образом, если гидроксильная группа при углеродном атоме, ближайшем к первичной спиртовой группе, расположена слева, то такой сахар принадлежит к ряду *L*-глицерозы и называется *L*-сахаром. Направление вращения плоскости поляризации света нельзя заранее определить по структурной формуле, его следует определить экспериментально; сахара, вращающие вправо, обозначают знаком (+), а вращающие влево — знаком (—).

Сахар триоза имеет только 2 изомера, так как в молекуле имеется только один асимметрический углеродный атом. При увеличении числа асимметрических атомов углерода повышается и число возможных изомеров сахара. Например, пентоза имеет три асимметрических атома углерода и может образовать 8 изомеров; гексозы содержат четыре асимметрических атома углерода и способны существовать в виде 16 разных изомеров.

Пентозы. Пентозы — сахара, в молекуле которых содержится пять атомов углерода, из них три атома асимметрические. Пентозы встречаются в природе в виде полисахаридов и могут быть получены из них путем гидролиза в присутствии кислот. Арабиноза получена из аравийской камеди и из камеди вишневого дерева. Ксилоза получена гидролизом древесины, стержней кукурузных початков и соломы. Рибоза и дезоксирибоза входят в состав нуклеиновых кислот, являющихся важными компонентами цитоплазмы и ядра клеток.

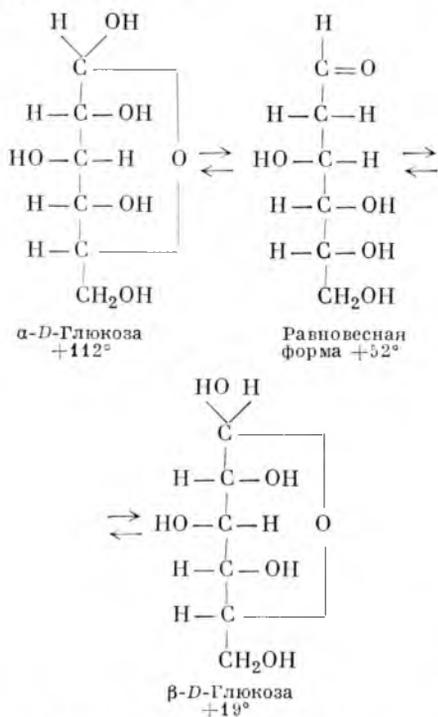
Гексозы. Моносахариды гексозы, несомненно, наиболее важны в пищевом и физиологическом отношении. Большая часть углеводов, содержащихся в пищевых продуктах, состоит из гексоз (в виде моносахаридов, дисахаридов и полисахаридов). Гексозы, обычно присутствующие в пищевых продуктах, — это глюкоза, фруктоза и галактоза. Все

эти три моносахарида являются *D*-сахарами, в молекулах которых гидроксильная группа, ближайшая к первичной спиртовой группе, расположена вправо. Фруктоза — сахар типа кетозы, а два другие — типа альдозы.



Хотя глюкоза и галактоза имеют альдегидную структуру, эта форма не объясняет все реакции, в которые они вступают. Например, глюкоза не дает реакции на свободную альдегидную группу; обнаружено также, что при стоянии раствора глюкозы его удельное вращение изменяется. Свежеприготовленные растворы кристаллической глюкозы часто имеют удельное вращение, достигающее $+112^\circ$, в то время как у глюкозы, полученной путем кристаллизации из пиридина, удельное вращение составляет всего лишь $+19^\circ$. При стоянии обоих этих растворов удельное вращение изменяется до тех пор, пока не достигается равновесная величина, равная $+52^\circ$. Такое изменение вращения называется мутаротацией. Удельное вращение органического соединения связано с его структурой, так же как и его точка плавления.

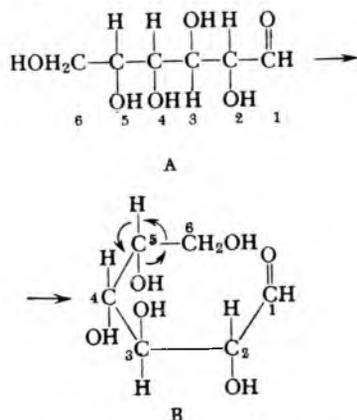
ния, точка кипения и другие свойства. Поэтому можно было предполагать, что глюкоза существует в виде двух разных изомеров, и такое предположение впоследствии подтвердилось; объясняется это существованием структуры, обладающей кислородным мостиком.



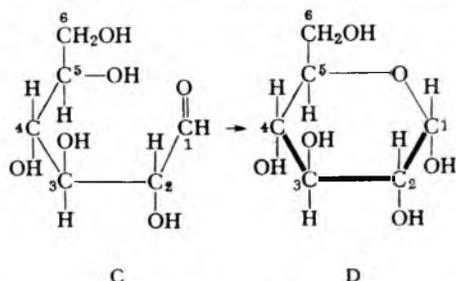
Из приведенных формул глюкозы можно видеть, что свободные альдегидные группы в молекуле отсутствуют, α -изомер содержит гидроксильную группу у первого атома углерода вправо от него, а у β -изомера — влево. Наличие таких циклических структур с кислородным мостиком и явление мутаротации свойственно всем альдогексозам. Так как в их структуре содержится дополнительный асимметрический атом углерода, то число возможных изомеров удваивается.

Циклические формулы с кислородными мостиками глюкозы и других моносахаридов более точно отражают их химическое строение, чем формулы с открытой цепью. Еще более точную картину пространственного расположения атомов углерода и

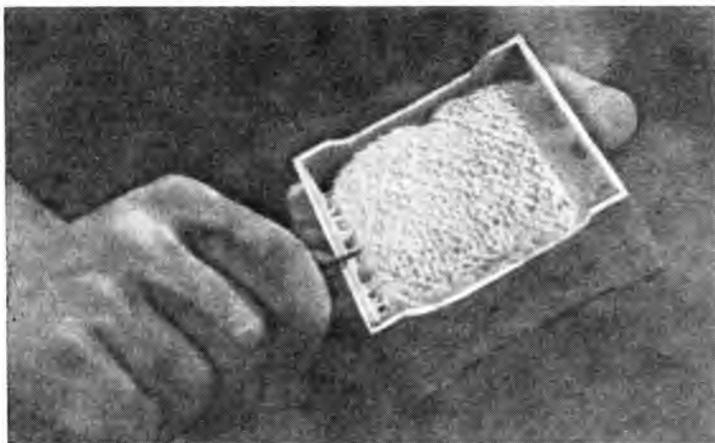
атомов кислорода в цикле получают, основываясь на высказанном Хеуорзом предположении, согласно которому сахара можно рассматривать как производные гетероциклических колец пирана и фурана. Связь между циклической структурой с кислородным мостиком глюкозы и глюкопиранозой Хеуорза можно лучше всего понять, написав формулу глюкозы так, как это показано ниже на схеме А:



Цепь изгибается и происходит вращение группы вокруг углерода 5 (схема В), причем первичная спиртовая группа (углерод 6) занимает определенное положение по отношению к другим группам (схема С). Далее, между альдегидной группой (углерод 1) и ОН-группой при углероде 5 возникает кислородный мостик, что приводит к образованию α -D-глюкопиранозы (схема D):



Жирные линии представляют собой основание пространственной модели, где 5 углеродов и 1 кислород расположены в одной плоскости, перпендикулярной плоскости рисунка.



Р и с. 209. Сладкий вкус меда обусловлен фруктозой.

основано на кислотном гидролизе кукурузного крахмала. Таким же путем получают и кукурузный сироп — он содержит, кроме глюкозы, мальтозу и декстрины. Кукурузный сироп как источник углеводов в детской пище добавляется к коровьему молоку. Глюкозу, являющуюся нормальным сахаром крови, часто вводят внутривенно тем больным, которые не могут принимать пищу через рот.

Фруктоза. Это единственный важный представитель кето-сахаров. Фруктозу называют также фруктовым сахаром, или левулезой. Она наряду с глюкозой присутствует во фруктах и меде (рис. 209). Это самый сладкий из известных сахаров. Его сладость вдвое превосходит сладость глюкозы и в пять раз — галактозы. Фруктоза, обычно получаемая путем кислотного гидролиза полисахарида инулина, является составной частью дисахарида сахарозы или тростникового сахара.

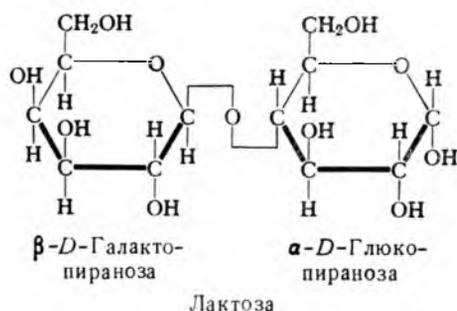
Галактоза. В природных условиях этот сахар в свободном виде не встречается, он входит в состав дисахарида лактозы. Полисахарид галактозы агар-агар применяется в бактериологии в качестве культуральной среды. Галактоза содержится в мозге и нервной ткани животных организмов.

Манноза. Манноза входит в состав полисахаридов маннозанов; в свободном виде в природе она не встречается. Маннозаны есть в семенах некоторых растений, известных под названием «растительная слоночья кость», из которых делают пуговицы. Как продукт питания манноза не имеет того значения, как глюкоза, фруктоза и галактоза, однако она обнаружена в белках животных.

ДИСАХАРИДЫ

Дисахарид состоит из двух моносахаридов, при соединении которых происходит выделение молекулы воды. Связывание всегда происходит между альдегидной группой одного сахара и гидроксильной или кетонной группой другого. Раствор Бенедикта восстанавливается только теми дисахаридами, которые имеют альдегидную или кетонную группу, не участвующую в образовании связи между двумя сахарами. Такой дисахарид, как сахароза, у которой два моносахарида соединены связью между альдегидной группой глюкозы и кетонной группой фруктозы, не восстанавливает раствор Бенедикта. Однако дисахарид мальтоза, у которой связаны альдегидная группа одного моносахарида и гидроксильная группа другого, легко восстанавливает раствор Бенедикта. Вообще

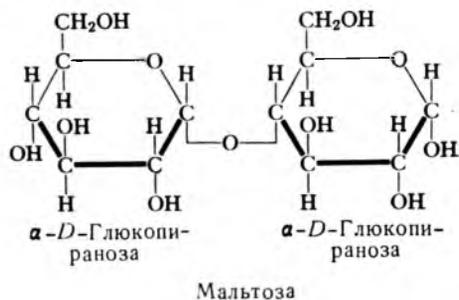
потенциальные альдегидные группы не участвуют.



Так как их молекулы очень велики, то при растворении в химических растворителях они образуют коллоидные растворы.

Существуют полисахариды, состоящие из пентоз или гексоз, и так называемые смешанные полисахариды. Наибольшее значение имеют полисахариды, состоящие из гексозы и называющиеся гексозанами, или более точно — глюкозанами. При объединении двух молекул гексозы в дисахарид выделяется молекула воды; поэтому полисахарид, состоящий из гексоз, можно представить формулой $(C_6H_{10}O_5)_x$. Индекс x указывает число молекул гексоз в полисахариде. Количество остатков глюкозы в полисахаридах вследствие сложности их молекул пока еще точно не известно.

Мальтоза. Мальтоза находится в прорастающих семенах. Ее часто называют солодовым сахаром, поскольку получают путем гидролиза крахмала ферментами, присутствующими в солоде. Она также образуется в организме животного в процессе пищеварения при действии ферментов на крахмал. В промышленности ее получают путем частичного кислотного гидролиза крахмала при производстве кукурузной патоки. Мальтоза восстанавливает раствор Бенедикта и сбраживается дрожжами. При гидролизе она образует две молекулы глюкозы:



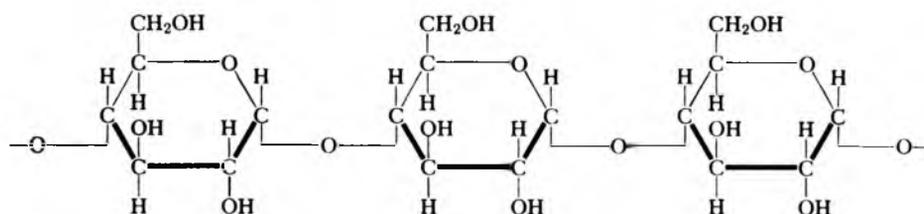
Крахмал. Крахмал — полисахарид, наиболее важный по своей пищевой ценности. Он состоит из остатков глюкозы и представляет собой ту форму, в виде которой углеводы откладываются про запас в растениях. Он состоит из полисахаридов двух типов: амилозы, содержащей глюкозные остатки, соединенные в прямую цепь, и амилопектина, в котором эти цепи разветвлены. Таким образом крахмал представляет собой полимер глюкозы.

В амилозе молекулы глюкозы обычно присутствуют в виде глюкопиранозных остатков, как это видно из формулы, приведенной на стр. 300. Молекулярный вес амилозы около 50 000, а амилопектина — около 300 000. Ответвления в глюкозной цепи амилопектина имеются приблизительно через каждые 24—30 глюкозных молекул.

В клетках растений крахмал находится в виде мелких зерен. Зерна покрыты слоем амилопектина, который должен быть разрушен для того, чтобы крахмал, смешиваясь с водой, смог образовать коллоидный раствор. Этот внешний слой разрушается в процессе приготовления пищи, после чего крахмал более легко переваривается. Крахмал не восстанавливает

ПОЛИСАХАРИДЫ

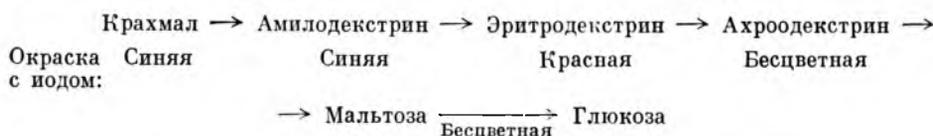
Полисахариды — сложные углеводы, состоящие из многих молекул моносахаридов, поэтому их молекулярный вес очень высок. Они во многом отличаются от простых сахаров — не восстанавливают раствор Бенедикта, не обладают сладким вкусом и обычно нерастворимы в воде.



Амилоза

раствор Бенедикта и не сбраживается дрожжами.

При кислотном и ферментативном гидролизе крахмала он расщепляется на ряд промежуточных соединений, состоящих из меньшего числа глюкозных остатков. Продуктом его полного гидролиза является свободная молекула глюкозы. Характерная реакция крахмала — образование при действии иода соединения, окрашенного в синий цвет. Эту пробу часто используют для прослеживания за процессом гидролиза крахмала, так как по мере уменьшения его молекулярного веса синяя окраска переходит в красную и ослабевает, пока наконец смесь не становится бесцветной:



Декстрины. Декстрины найдены в прорастающих семенах, но обычно их получают путем частичного гидролиза крахмала. Декстрины, полученные из амилозы, имеют прямые цепи из молекул глюкозы, а полученные из амилопектина — разветвленные. Более крупные разветвленные цепи молекул дают красное окрашивание с иодом и называются эритродекстринами. Они растворимы в воде и обладают сладковатым вкусом. Большие количества декстринов используются в производстве клеящих веществ, так как при смачивании водой они образуют растворы клея.

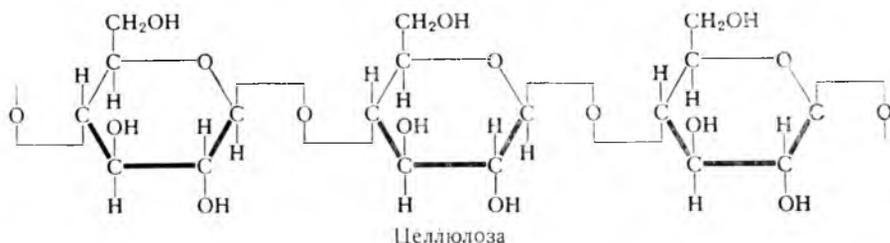
Гликоген. Запасы углеводов в животном организме находятся в виде

гликогена; его часто называют животным крахмалом. Он найден в печени и мышечной ткани. Растворим в воде, не восстанавливает раствор Бенедикта, с иодом дает вишневое окрашивание. Молекула гликогена, так же как и молекула амилопектина, представляет собой разветвленную цепь, состоящую из молекул глюкозы, причем разветвления расположены через меньшие промежутки. Его молекулярный вес превышает молекулярный вес амилопектина, изменяясь в пределах от 1 000 000 до 5 000 000. Гидролизуясь в животном организме, он образует глюкозу, что помогает поддерживать в крови нормальное содержание сахара.

Целлюлоза. Целлюлоза — полисахарид, присутствующий в опорных структурах растений. Это полимер, состоящий из молекул глюкозы, расположенных в виде прямой цепи, подобно тому как это было приведено в формуле амилозы. Основное различие заключается в связи, соединяющей молекулы глюкозы. У амилозы эта связь 1,4 α, как у мальтозы, тогда как целлюлоза имеет связь 1,4 β, подобную связи целлобиозы. Полисахарид с мальтозным типом структуры способен гидролизироваться ферментами и может служить источником пищевого углевода; наоборот, полисахарид с целлобиозным строением нерастворим в воде, не восстанавливает раствора Бенедикта и не

поддается действию ферментов, присутствующих в пищеварительном тракте человека. Молекулярный вес целлюлозы 150 000—1 000 000. Структурные целлюлозы приводятся ниже:

это нитроцеллюлоза, содержащая около 13% азота; она используется в производстве бездымного пороха и взрывчатых веществ. Другая форма нитроцеллюлозы — пироксилин, ко-



Путем химической обработки целлюлозы получают промышленно важные продукты. Например, хлопок (рис. 211), представляющий собой почти чистую целлюлозу, при обработке под давлением концентрированным раствором едкого натра приобретает шелковый блеск; прочность его при этом повышается. Этот процесс, называемый мерсеризацией, дает возможность получать мерсеризованный хлопок, в больших количествах применяемый в производстве хлопчатобумажных тканей. При обработке хлопка азотной кислотой он превращается в нитроцеллюлозу — сложный эфир, используемый в промышленности. Нитроклетчатка —

торый может быть превращен в целлулоид, кинолентку, искусственную кожу, а также в лаки для отделки автомобилей. При обработке целлюлозы уксусным ангидридом получается ацетилцеллюлоза, представляющая собой термопластический полимер. Этот материал находит применение в производстве безопасной кинолентки, пластмасс, ацетилцеллюлозного волокна или пряжи. Из нее делают пленку для упаковки пищевых продуктов, а также для прокладки между листами стекла при изготовлении небьющегося стекла. Ацетилцеллюлоза, растворенная в легучем растворителе, используется в качестве лака для ногтей. Искус-

Р и с. 211. Поле хлопчатника, готового к уборке.



ственный шелк получают обработкой целлюлозы едким натром и сероуглеродом; чтобы получить волокно, образующийся раствор продавливают через мелкие отверстия в разбавленную серную кислоту. Подобным же образом получают целлофан. Наряду с перечисленными сложными эфирами целлюлозы все большее значение приобретают и некоторые другие сложные эфиры, примером которых могут служить метилцеллюлоза, этилцеллюлоза и карбоксиметилцеллюлоза. Метилцеллюлозы применяются для шпихтования и отделки текстиля, для приготовления паст, а также в косметической промышленности. Свойства этилцеллюлозы делают ее особенно ценной в производстве пластиков, покрытий и пленок. Она растворяется в органических растворителях, но весьма устойчива к действию щелочей. Карбоксиметилцеллюлозу используют также в качестве защитного коллоида, для обработки текстиля и как компонент в производстве синтетических детергентов.

ЛИПИДЫ

Один из трех важнейших типов пищевых веществ — жиры — относится к группе соединений, в которую входят, в частности, воскá. Эти соединения не растворяются в воде. Общее название таких веществ — липиды. В них присутствуют молекулы жирных кислот и их производных; они растворимы в ацетоне, спирте, эфире и хлороформе. Липиды — важная составная часть практически всех растительных и животных клеток. В организме человека значительное количество их содержится в клеточных мембранах, а также в мозговых и нервных тканях. При экстракции тканей животных горячими растворителями жиров всегда получают смесь липидов. Как пищевые продукты жиры дают организму особенно много энергии; запас энергии в них, их калорийность почти вдвое превышают запас энергии, калорийность углеводов или белков. Хорошо упитанный организм может откладывать жир про запас, в качестве резервного источника энергии.

В химическом отношении липиды состоят из пяти основных элементов: углерода, водорода, кислорода и, в некоторых случаях, азота и фосфора. В настоящее время еще нет общепринятого метода классификации липидов. Иногда их разделяют на простые липиды, сложные липиды и сте-

рины, но более удобна следующая классификация липидов:

жиры — сложные эфиры жирных кислот и глицерина;

воскá — сложные эфиры жирных кислот и других спиртов (не глицерина);

фосфолипиды — замещенные жиры содержащие наряду с жирными кислотами и глицерином фосфорную кислоту, азотистое соединение и другие компоненты;

гликолипиды — соединения, содержащие жирную кислоту, углеводов и сложный аминоспирт;

стерины — циклические спирты с высоким молекулярным весом.

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Поскольку все жиры являются сложными эфирами глицерина и жирных кислот, удобнее сначала рассмотреть их состав и свойства, а затем перейти к изучению липидов. Хотя жирные кислоты и не являются липидами, иногда их считают производными липидов на том основании, что они входят в состав всех указанных выше типов соединений, за исключением стеринов. Жирные кислоты, встречающиеся в природе, почти всегда имеют четное число углеродных атомов в молекуле. Обычно это органические кислоты с прямой цепью, они могут быть насыщенными и ненасыщенными. В табл. 15 приведены некоторые наиболее важные жирные кислоты, входящие в состав природных жиров.

Все насыщенные жирные кислоты, от простейших до каприновой кислоты включительно, при комнатной температуре представляют собой жидкости. Из насыщенных жирных кислот наибольшее значение имеют пальмитиновая и стеариновая. Они входят в состав большинства жиров растительного и животного происхождения (рис. 212).

В состав масел обычно входят ненасыщенные жирные кислоты. Наиболее распространенной ненасыщенной жирной кислотой является олеиновая кислота, содержащая одну



Р и с. 212. Масло пальмовых семян является богатым источником жира и жирных кислот.

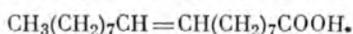
Таблица 15

Некоторые наиболее важные жирные кислоты, входящие в состав природных жиров

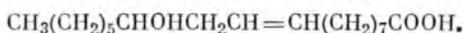
Название кислоты	Формула	Число атомов углерода	Вещества, содержащие кислоту
1. Насыщенные			
Масляная	C_3H_7COOH	4	Коровье масло
Капроновая	$C_5H_{11}COOH$	6	Коровье масло
Каприловая	$C_7H_{15}COOH$	8	Кокосовое масло
Каприновая	$C_9H_{19}COOH$	10	Масло ядра кокосового ореха
Лауриновая	$C_{11}H_{23}COOH$	12	Кокосовое масло
Миристиновая	$C_{13}H_{27}COOH$	14	Масло мускатного ореха
Пальмитиновая	$C_{15}H_{31}COOH$	16	Животные и растительные жиры
Стеариновая	$C_{17}H_{35}COOH$	18	Животные и растительные жиры
Арахидовая	$C_{19}H_{39}COOH$	20	Арахисовое масло
2. Ненасыщенные			
Олеопальмитиновая (1-)*	$C_{15}H_{29}COOH$	16	Коровье масло
Олеиновая (1-)	$C_{17}H_{33}COOH$	18	Оливковое масло
Линолевая (2-)	$C_{17}H_{31}COOH$	18	Льняное масло
Линоленовая (3-)	$C_{17}H_{29}COOH$	18	Льняное масло
3. Окси			
Рицинолевая (1-)	$C_{17}H_{32}ONCOOH$	18	Масло клещевины
4. Циклические			
Хаульмугровая	$C_{17}H_{31}COOH$	18	Хаульмугровое масло

* Число двойных связей.

двойную связь. Ее формула может быть записана следующим образом:

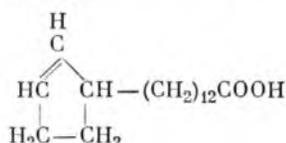


В касторовом масле обнаружена рициноленовая кислота — ненасыщенная жирная кислота, содержащая гидроксильную группу:



Соли рициноленовой кислоты иногда применяют для обезвреживания содержимого кишечника при колитах.

Хаульмуговая кислота представляет собой циклическую жирную кислоту, обнаруженную в хаульмуговом масле:

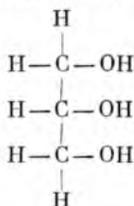


Это масло и этиловый эфир этой жирной кислоты раньше применяли для лечения проказы; в настоящее время для этой цели с большим успехом используют другие терапевтические средства.

В пищевых жирах животного и растительного происхождения чаще всего встречаются пальмитиновая, стеариновая и олеиновая жирные кислоты.

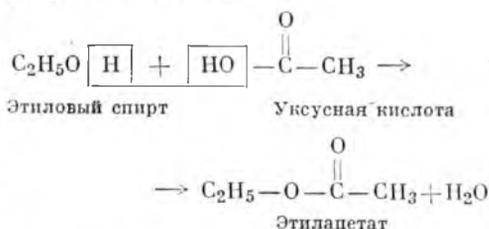
ГЛИЦЕРИН

Обычной составной частью всех жиров и масел является многоатомный спирт глицерин, формула которого приводится ниже:



Гидроксильные группы глицерина легко вступают в реакцию с органическими кислотами, давая сложные эфиры. Образование сложных эфиров можно показать на примере реакции

гидроксильной группы этилового спирта и карбоксильной группы уксусной кислоты:



В этом и в следующем уравнениях карбоксильная группа жирной кислоты изображена повернутой в сторону гидроксильной группы спирта. Это сделано с целью сближения двух реагирующих групп, чтобы нагляднее показать выделение одной молекулы воды при образовании сложноэфирной связи. Опыты, проведенные со спиртом, содержащим изотоп кислорода O^{18} , показали, что при получении сложного эфира молекула воды образуется из водорода OH-группы спирта и гидроксильной группы карбоксильной группы. Глицерин, имеющий три гидроксильные группы, может образовывать с жирными кислотами тройной сложный эфир.

ЖИРЫ

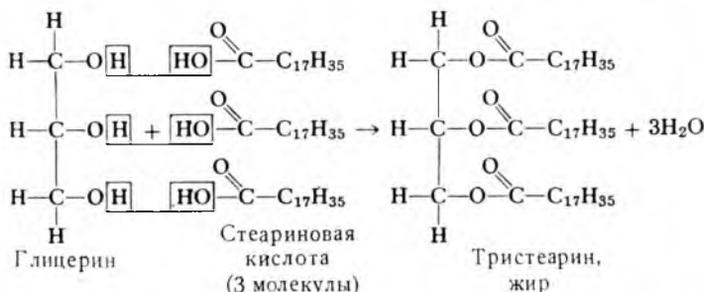
По своему химическому строению жиры — сложные эфиры жирных кислот и глицерина. Это соединение трех молекул жирной кислоты с одной молекулой глицерина (см. ниже).

Тристеарин называют простым глицеридом, так как все остатки жирных кислот в молекуле жира одинаковые. В качестве примеров простых глицеридов можно привести также трипальмитин и триолеин. Однако у большинства естественных жиров в состав молекулы входят разные жирные кислоты. Такие жиры называют смешанными глицеридами; они могут содержать и насыщенные, и ненасыщенные жирные кислоты.

Как жиры, так и масла являются сложными эфирами жирных кислот и глицерина. Основное различие между жирами и маслами заключается в том, что масла характери-

зуются относительно высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот. Наиболее распространенные насыщенные жирные кислоты представляют собой твердые вещества, поэтому и жиры при комнатной температуре твердые в противоположность жидким маслам. Однако жир, содержащий жирную кислоту с короткой цепью, может и при комнатной температуре оставаться жидкостью.

Большая часть животных жиров — это глицериды, содержащие насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты. Поскольку в них преобладают насыщенные жирные кислоты, эти жиры при комнатной температуре твердые.



Жир рогатого скота, бараний жир, свиное сало и сливочное масло — важнейшие животные жиры. Жир сливочного масла отличается от других животных жиров относительно высоким содержанием в нем жирных кислот с короткой цепью.

Глицериды растительного происхождения обычно являются маслами, а не жирами. Для растительных масел, таких, как оливковое, кукурузное, хлопковое и льняное, характерно высокое содержание олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. Кокосовое масло, подобно сливочному маслу, содержит относительно много жирных кислот с короткой цепью.

Кроме той роли, которую жиры и масла играют как пищевые продукты, а также как компоненты протоплазмы и тканей организма, они имеют большое значение и для многих производственных процессов.

Производство мыла, красок, лака, клеенки, линолеума, типографских красок, косметических масел, помады и кремов — вот несколько областей промышленного применения жиров и масел.

ВОСКА

Воска представляют собой простые липиды, являющиеся сложными эфирами жирных кислот и высокомолекулярных спиртов. Жирные кислоты, такие, как миристиновая, пальмитиновая и карнаубовая, соединяются со спиртами, имеющими от 12 до 30 атомов углерода. Обычными, распространенными в природе восками являются пчелиный воск,

ланолин, спермацет и карнаубский воск. Из пчелиного воска строятся пчелиные соты. Ланолин — наиболее важный воск, находящий применение в медицине: он широко используется при изготовлении различных мазей, пластырей и кремов. Спермацет, выделяемый из жира кашалота, применяют в косметике, при изготовлении ряда лекарств, в производстве свечей. Из карнаубского воска (получаемого из карнаубской пальмы) производят мастику для натирки полов, полировки автомобилей и мебели.

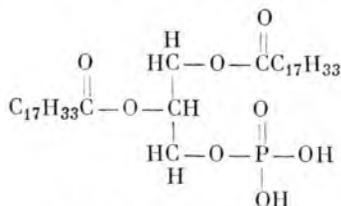
С простыми липидами не имеют ничего общего парафиновый воск, вазелин и смазочные масла, представляющие собой смесь углеводов.

ФОСФОЛИПИДЫ

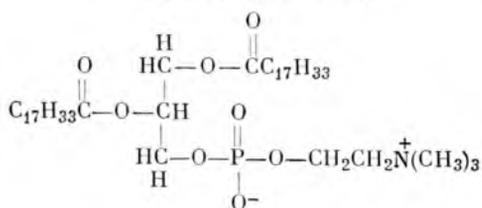
Фосфолипиды, или фосфатиды, найдены во всех животных и растительных клетках. В их состав входят

глицерин, жирные кислоты, фосфорная кислота и азотистое соединение, или инозит. Они являются сложными эфирами фосфатидной кислоты и холина, этаноламина, серина или инозита.

Фосфатидилхолин, или лецитин. Лецитины — сложные эфиры фосфатидной кислоты и холина:

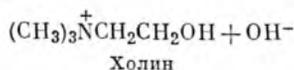


L-α-Фосфатидная кислота



α-Лецитин

В данной формуле жирную кислоту располагают влево от центрального, или β, атома, чтобы указать на оптическую активность соединения и на наличие асимметрического углеродного атома. Встречающиеся в природе фосфатиды имеют L-форму, в их состав могут входить по меньшей мере пять разных жирных кислот. Формула также показывает, что лецитин существует в диссоциированном состоянии, поскольку фосфорная кислота — довольно сильная кислота, а холин — сильное основание. Холин представляет собой четвертичное аммониевое основание, щелочность которого в водном растворе такая же, как KOH. Поэтому обычно холин изображают в ионной форме:

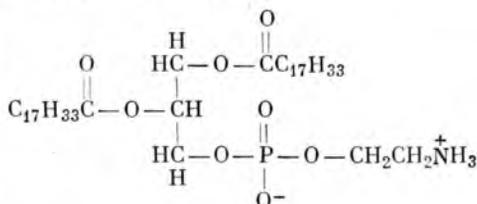


Лецитины входят в состав нервной ткани мозга, яичного желтка. В физиологическом отношении они

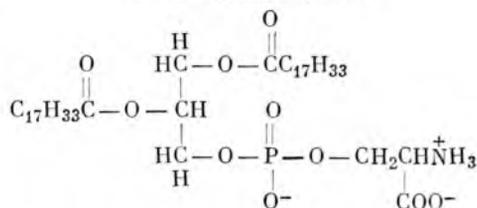
играют важную роль в переносе жиров из одной ткани в другую и существенно важны как компоненты протоплазмы всех клеток организма. В промышленности лецитин получают из соевых бобов; он находит широкое применение в качестве эмульгирующего агента. Большие количества лецитина используются в производстве шоколадных конфет, маргарина, лекарств и авиационного бензина.

При удалении путем гидролиза олеиновой кислоты, находящейся в молекуле лецитина, образуется соединение, которое называют лизолецитином. При его внутривенной инъекции происходит распад красных кровяных телец, или гемолиз. В змеином яде кобры содержится фермент, способный превращать лецитины в лизолецитины; именно этим и объясняется смертельное действие укуса кобр. Токсическое действие укусов некоторых насекомых и пауков обусловлено той же причиной.

Фосфатидилэтанолamines, или кефалины. Кефалины находятся в ткани мозга и в основном представляют собой смеси фосфатидилэтанолamina и фосфатидилсерина:



Фосфатидилэтаноламин

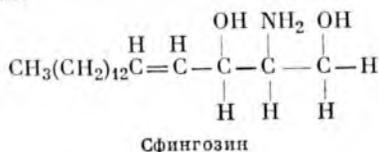


Фосфатидилсерин

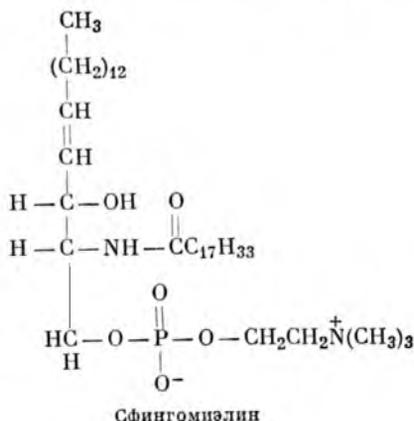
Кефалины влияют на процесс свертывания крови и вследствие этого являются важными компонентами организма.

Другие типы фосфолипидов, близких лецитинам, носят название фосфатидилинозитов и плазмалогенов; это производные фосфатидилэтанол-амина. Подобные соединения найдены в тканях мозга, сердца и печени, но в настоящее время они еще недостаточно хорошо изучены.

Сфингомиэлины. В химическом отношении сфингомиэлины отличаются от лецитинов и кефалинов. В их состав входят: жирная кислота, холин и сложный аминоспирт — сфингозин:



Строение сфингомиэлина можно представить следующим образом:



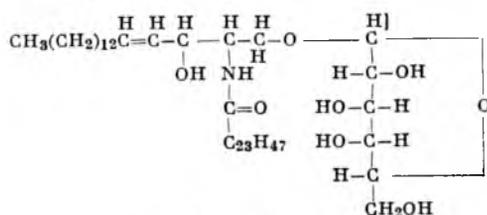
Сфингомиэлины в больших количествах находятся в тканях мозга и нервов; они важные компоненты протоплазмы.

ГЛЮКОЛИПИДЫ

Глюколипиды — это сложные липиды, содержащие тот или иной углевод.

Цереброзиды. Подобные липиды часто называют цереброзидами, так как они находятся в мозгу и в нервной ткани. В их состав входят: углевод, сфингозин и жирная кислота.

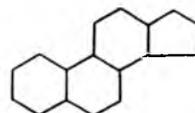
Представителями цереброзидов могут служить следующие четыре соединения, содержащие разные жирные кислоты: *керазин* — лигноцериновую кислоту ($\text{C}_{23}\text{H}_{47}\text{COOH}$), *френозин* — оксилигноцериновую кислоту, *нервоин* — ненасыщенную лигноцериновую кислоту с одной двойной связью (нервоновую кислоту), *окси-нервоин* — оксипроизводное нервоновой кислоты. В этих липидах обычно содержится углевод галактоза и лишь в некоторых случаях — глюкоза. Ниже приводится формула типичного цереброзида — керазина:



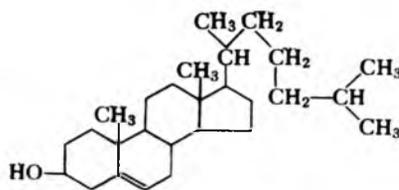
Цереброзид (керазин)

СТЕРИНЫ

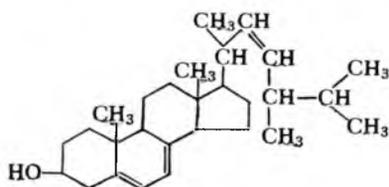
Стеринами называются высокомолекулярные циклические спирты, широко представленные во всех живых клетках. Наиболее распространен спирт холестерин, которым богато вещество головного мозга, нервные ткани, а также желчные камни. Холестерин и другие стерины — производные циклопентанофенантронового ядра, называемого также стеринным ядром.



Ядро стерина



Холестерин

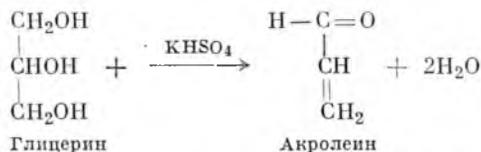


Эргостерин

Эргостерин — важный растительный стерин, отличающийся от холестерина наличием двух дополнительных двойных связей и одной дополнительной метильной группы. При облучении эргостерина ультрафиолетовыми лучами образуется смесь стериннов. Один из них, называемый кальциферолом, обладает свойствами витамина D и применяется в лечебных целях. Кальциферол называют также дризолом, а его раствор в масле — виостеролом. Другие физиологически важные вещества, содержащие стеринное ядро, — соли желчной кислоты, половые гормоны и аденокортикотропные гормоны.

РЕАКЦИИ ЖИРОВ

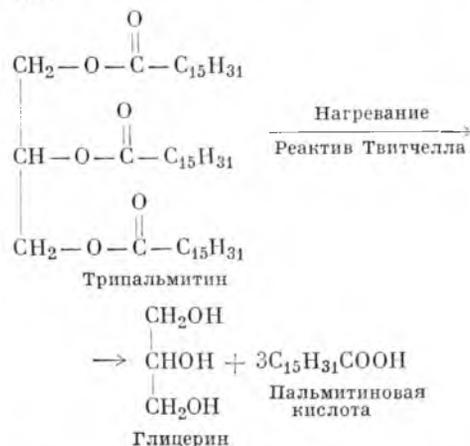
Глицериновая компонента. При нагревании глицерина или жидкости, содержащей глицерин, в присутствии обезвоживающего агента образуется акролеин, обладающий весьма едким запахом (иногда он появляется при поджаривании мяса вследствие распада глицерина, содержащегося в жире).



Образование акролеина часто служит подтверждением присутствия жиров, поскольку все жиры при нагревании выделяют глицерин.

Гидролиз. Жиры под действием кислот, щелочей, перегретого пара или фермента липазы гидролизуются с образованием свободных жирных кислот и глицерина. При гидролизе жира он распадается на глицерин и жирные кислоты; при этом к его

молекуле присоединяются 3 молекулы воды (эти три молекулы отщепились при образовании сложноэфирных связей трех молекул жирных кислот с одной молекулой глицерина, в результате чего и образовалась молекула жира). В промышленности жиры служат дешевым источником глицерина, необходимого в производстве взрывчатых и лекарственных веществ. Для получения глицерина жир гидролизуют перегретым паром и реактивом Твитчелла, содержащим нафталин, олеиновую и серную кислоты. Преимущество метода заключается в том, что он позволяет легко отделить глицерин от жирных кислот.



Гидролиз жира щелочами называется омылением; при этом образуются глицерин и соли жирных кислот, которые называют мылами. В лабораторных условиях жиры обычно гидролизуют спиртовым раствором щелочи. В горячем спирте жиры растворяются лучше, поэтому реакция протекает быстрее.

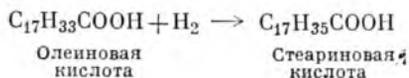
Прогоркание. Многие жиры при стоянии на воздухе в условиях обычной температуры прогорают, приобретают неприятный запах и вкус. Различают два типа прогоркания — гидролитическое и окислительное. Гидролитические изменения в жире происходят под действием ферментов или микроорганизмов, приводя к образованию свободных жирных кислот. Если эти кислоты обладают ко-

роткой цепью (например, если образуется масляная кислота), то жиры приобретают прогорклый запах и вкус. Этот тип прогоркания характерен для коровьего масла.

Наиболее распространен окислительный тип прогоркания. Окисление молекулы жира приводит к образованию ряда альдегидов и кетонс с короткой цепью, которые также имеют неприятный вкус и запах. Для этого процесса необходимо присутствие кислорода воздуха. Повышение температуры, свет, влажность и воздух ускоряют процесс. Предотвращение прогоркания ярда и растительного комбиджира, применяемых в производстве печенья, кондитерских изделий и других пищевых продуктов, в течение долгого времени оставалось важной проблемой. В этом отношении большую помощь оказали современные способы упаковки, но еще больший вклад в решение этой проблемы внесло применение антиоксидантов. Эти соединения обычно являются фенолами (хинонами, токоферолом и катехинами), они замедляют окисление жиров. Большая часть растительных комбиджиров, поступающих в продажу, и некоторые сорта ярда не прогорают благодаря присутствию в них антиоксидантов.

Гидрогенизация. Уже отмечалось, что масла и жиры различаются по

числу ненасыщенных жирных кислот в молекуле. Растительные масла можно превратить в твердые жиры путем присоединения водорода к двойным связям ненасыщенных жирных кислот. В качестве примера можно привести превращение олеиновой кислоты в стеариновую при действии водорода:



Этот процесс с успехом применяется в промышленности для приготовления из таких растительных масел, как, например, хлопковое масло, заменителей ярда и комбиджиров. Для получения жира с желаемой консистенцией следует своевременно прервать процесс гидрогенизации, так как полное насыщение приводит к образованию ломкого продукта. Получающиеся при гидрогенизации и поступающие в продажу жиры содержат приблизительно 20—25% насыщенных жирных кислот, 65—70% олеиновой кислоты и 5—10% линолевой кислоты.

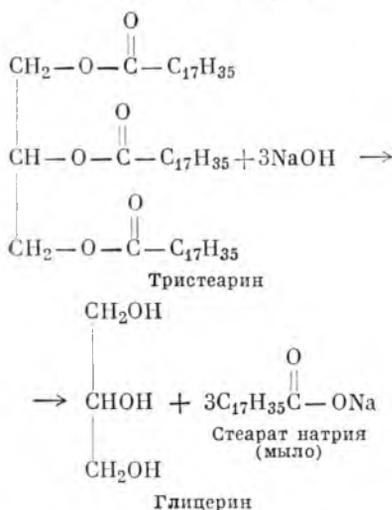
МЫЛА

Образование мыла происходит в процессе омыления, или щелочного гидролиза, жира (рис. 213). Мыло представляет собой соли жирных



Р и с. 213. Ленты из мыла, которые используются для приготовления мыльной стружки или брусков мыла.

кислот. Омыление жира можно представить следующим образом:



Натриевые соли жирных кислот называют твердыми мылами, калиевые соли — жидкими мылами. Обычное кусковое мыло, которое употребляется в хозяйстве, — это натриевое мыло. Желтое стиральное мыло содержит канифоль, которая повышает растворимость мыла и его способность образовывать пену. Она действует отчасти как моющее средство. Белое стиральное мыло в виде кусков, стружки или порошка содержит силикат натрия и вещества, смягчающие воду, например углекислый натрий или фосфат натрия. Настой зеленого мыла, обычно используемый в больницах, представляет собой раствор калийного мыла в спирте. При добавлении натриевого мыла к жесткой воде находящиеся в ней кальциевые и магниевые соли замещают натрий, образуя нерастворимые кальциевые и магниевые мыла. Мыльные сгустки, обычно получающиеся в жесткой воде, представляют собой именно такие нерастворимые мыла.

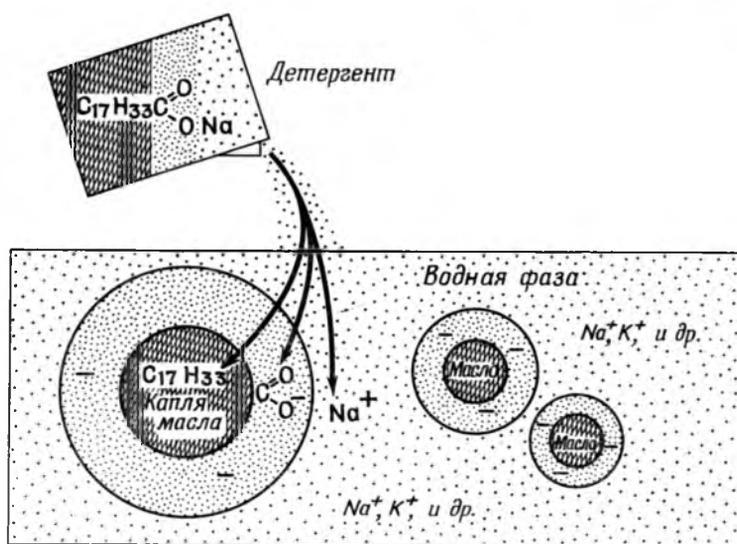
Все виды мыла обладают слабыми антисептическими свойствами; при тщательном мытье рук мылом и водой с кожи удаляются бактерии. Этим пользуются врачи и медицинские сестры, когда они моют руки, готовясь к операции. Антисептические



Р и с. 214. Применение новейших детергентов на фабрике-прачечной.

свойства мыла иногда усиливают, добавляя к нему соединения ртути или фенол. К детским присыпкам из талька прибавляют обладающее антисептическими свойствами нерастворимое мыло — стеарат цинка.

Моющие средства (детергенты). В продаже появились моющие средства, заменители мыла, представляющие собой смесь натриевых солей лаурилового и цетилового эфиров серной кислоты. Эти соединения можно использовать и в жесткой воде, так как они не образуют нерастворимых соединений с кальцием и магнием. Их используют в качестве главного компонента таких заменителей мыла, как дрефт, дрин, оксидол, вел и тайд, а также часто применяют для стирки шелковых и шерстяных тканей; они не обладают сильными щелочными свойствами и поэтому не повреждают тканей. Натриевую соль лаурилсерной кислоты используют также в качестве моющего и дезинфицирующего агента в зубных порошках и пастах. Близкие к ней по составу вещества применяют в производстве моющих средств прирума и ластерфома. Заменители мыла, содержащие соединения, близкие к гардинолу, известны под названием детергентов и эмульгирующих агентов. Усиленные поиски новых детергентов и эмульгирующих агентов привели к обнаружению несколь-



Р и с. 215. Схема, показывающая стабилизацию мылом или детергентом водно-масляной эмульсии.

ких сотен различных веществ, обладающих почти всеми желаемыми свойствами (рис. 214). В настоящее время ежегодно продаются миллионы тонн детергентов, причем только синтетических детергентов, носящих название «синдеты», продается в четыре раза больше, чем мыла.

В главе, посвященной коллоидам, было показано, что мыла и детергенты представляют собой эмульгирующие вещества, превращающие смесь масла и воды в устойчивую эмульсию. Моющая способность мыла и детергентов зависит от их эмульгирующих свойств, а также от их способности понижать поверхностное натяжение. Благодаря эмульгированию находящихся на коже или на одежде жира и масла, впитывающих в себя грязь, удается удалить жир и грязь водой. Способность мыла и детергентов дестабилизировать или стабилизировать масляно-водную эмульсию называют «детергенцией».

Это свойство иллюстрируется схемой, приведенной на рис. 215.

Углеводородная часть молекулы мыла, или «хвост», имеет тенденцию растворяться в капле масла, в то время как карбоксильная группа, или «голова», сильно притягивается к водной фазе. Вследствие этого каждая капля масла получает отрицательный заряд и стремится оттолкнуться от других капель масла, что приводит к образованию устойчивой эмульсии. Молекулы детергента имеют гидрофильную группу, подобную карбоксильной группе, и углеводородную цепь. В зависимости от природы и заряда гидрофильной группы различают анионные и катионные детергенты. Кроме того, свойства мыла или детергента изменяются в зависимости от природы противоположно заряженного иона, свободно перемещающегося в водной среде.

БЕЛКИ

Из трех основных типов пищевых продуктов белки являются наиболее сложными органическими соединениями. Они были названы Мульдером в 1839 году протеинами (от греческого слова «*proteios*» — «самое главное»). Он дал это название группе азотсодержащих веществ, которые, как он считал, являются основными компонентами протоплазмы. Действительно, белки — основные компоненты всех клеток и тканей организма; они присутствуют также во всех находящихся в нем жидкостях, за исключением желчи и мочи. Белки должны также составлять важнейшую составную часть пищи, поскольку они необходимы для построения тканей организма, ферментов, некоторых гормонов и белков крови.

В клетках растений белки синтезируются посредством процесса, начинающегося с фотосинтеза, из углекислоты, воды, нитратов, сульфатов и фосфатов. Сложный процесс синтеза белков до сих пор еще полностью не выяснен. Животные способны синтезировать из неорганических веществ лишь весьма ограниченное количество белка; главным источником пищевого белка для них являются растения или мясо других животных.

Белки необходимы организму как для образования новых, так и для

поддержания уже имеющихся тканей; кроме того, они служат источником энергии. Для того чтобы белки могли быть использованы в качестве источника энергии, они должны подвергнуться расщеплению путем окисления на такие простые вещества, как вода, углекислота, сульфаты, фосфаты и простые азотистые соединения, которые затем выводятся из организма. Такие же продукты образуются в разлагающихся веществах растительного или животного происхождения. Простые азотистые соединения — аминокислоты и мочевины превращаются в аммиак, нитриты и нитраты. Развивающиеся растения используют затем эти неорганические соединения для синтеза новых белков.

ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ СОСТАВ

Все встречающиеся в природе белки содержат пять элементов — углерод, водород, кислород, азот и серу. Содержание серы подвержено большим колебаниям, например в желатине ее содержание составляет 0,2%, а в инсулине — 3,4%.

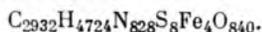
В некоторых специфических белках содержатся в значительных количествах другие элементы, такие, как фосфор, иод и железо. Казеин, основной белок молока, содержит фосфор — элемент, имеющий первостепенное значение в питании детей, особенно младенческого возраста. Иод содержится в значительном количестве в белке щитовидной железы; он находится также в губках и кораллах. Гемоглобин крови — белок, необходимый для процесса дыхания, — содержит железо. Элементарный состав большинства белков почти одинаков; среднее содержание в них пяти элементов следующее:

<i>Элемент</i>	<i>Среднее содержание, %</i>
Углерод	53
Водород	7
Кислород	23
Азот	16
Серa	1

Относительно высокое содержание азота служит отличительным признаком белков.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС

Белковые молекулы очень велики; об этом можно судить по приведенной ниже приблизительной формуле оксигемоглобина:



Таким образом, молекулярный вес оксигемоглобина равен приблизительно 68 000. Молекулярный вес обычного яичного белка — альбумина — составляет около 34 500. Вообще же молекулярные веса белковых молекул колеблются в пределах от 34 500 до 50 000 000. Можно легко представить себе, насколько велик размер белковых молекул, сравнив его с молекулярным весом жира, например, трипальмитина, равным 807, глюкозы, равным 180, и неорганической соли, например хлористого натрия, равным 58,5 (рис. 216).

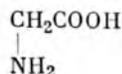
ГИДРОЛИЗ

Белковые молекулы не только очень велики, но и чрезвычайно сложны. Как и другие сложные молекулы, их можно путем гидролиза

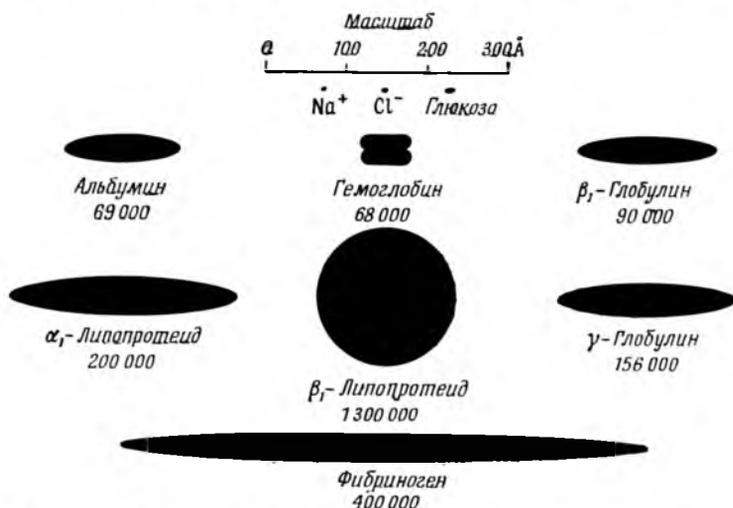
расщепить на более простые молекулы, установить строение которых уже сравнительно нетрудно. Обычно для гидролиза белков применяют кислоты (HCl и H₂SO₄), основания (NaOH) и ферменты (протеазы). Более простые молекулы, образующиеся в результате полного гидролиза белка, носят название аминокислот. Аминокислоты часто называют «кирпичиками», используемыми для построения белковой молекулы. Из белков выделено около 23 разных аминокислот.

АМИНОКИСЛОТЫ

Прежде чем рассматривать свойства и реакции белков, целесообразно ознакомиться с отдельными аминокислотами. Аминокислота — это органическая кислота, содержащая аминогруппу. Если в уксусной кислоте, CH₃COOH, заменить аминогруппой водород у углеродного атома, ближайшего к карбоксильной группе, то получится простейшая аминокислота глицин:

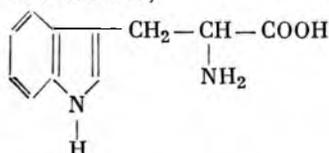
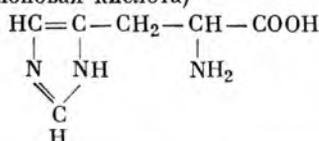


Химическое название этой аминокислоты — аминокислота уксусная.



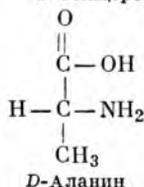
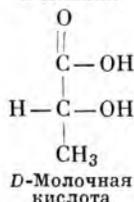
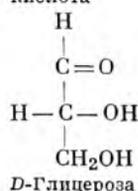
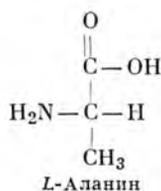
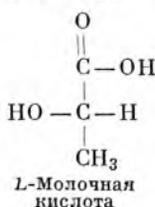
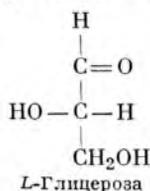
Р и с. 216. Соотношение размеров молекул различных белков.

III. Гетероциклические аминокислоты

Триптофан (α -амино- β -индолпропионовая кислота)Гистидин (α -амино- β -имидазолилпропионовая кислота)

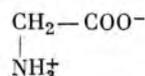
В вышеприведенной классификации сначала дается тривиальное название аминокислоты, а затем более сложное, химическое название. Эти формулы еще раз подчеркивают сказанное выше о сложности химического строения белковой молекулы.

Оптическая активность аминокислот. Все аминокислоты, за исключением глицина, содержат в своей молекуле асимметрический углеродный атом. Поэтому они могут существовать в *D*- или *L*-форме. На примере аланина, простейшей оптически активной аминокислоты, можно показать строение его *D*- и *L*-форм и сравнить их со строением *D*- и *L*-форм глицерозы и молочной кислоты:

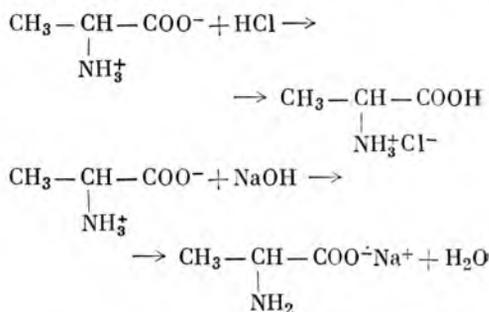


Все природные аминокислоты имеют *L*-конфигурацию и в зависимости от вращения ими плоскости поляризованного света их обозначают *L*(+) или *L*(-).

Амфотерные свойства аминокислот. Аминокислоты функционируют и как слабые кислоты, и как слабые основания, так как они содержат по меньшей мере одну карбоксильную и одну аминную группы. Вещества, которые в водных растворах функционируют как кислоты и как щелочи, называются амфотерными. Примером таких соединений может служить глицин, у которого в водном растворе и кислотная и основная группы образуют биполярные ионы, или цвиттер-ионы:



Молекула глицина электрически нейтральна, так как содержит одинаковое число положительных и отрицательных ионов. Поэтому цвиттер-ионная форма глицина является изоэлектрической; величина рН, при которой цвиттер-ион не передвигается в электрическом поле, называется изоэлектрической точкой. Амфотерные соединения способны реагировать как с кислотами, так и с основаниями, образуя различные соли, что можно проследить на примере реакций цвиттер-ионной формы аминокислоты:

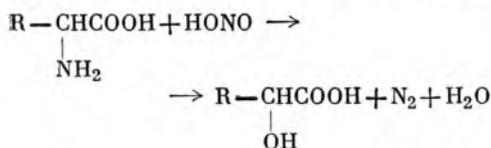


Эти уравнения показывают, что при присоединении к изоэлектрической молекуле H^+ происходит увеличение положительного заряда (NH_3^+), так как кислота подавляет

ионизацию карбоксильной группы. Наоборот, добавление к изоэлектрической молекуле щелочи приводит к повышению отрицательного заряда (COO^-), так как щелочь подавляет ионизацию аминогруппы. Белки состоят из аминокислот и также являются амфотерными веществами, обладающими специфическими изоэлектрическими точками и способными нейтрализовать как кислоты, так и основания. Именно это свойство белков определяет их буферное действие в крови и в других жидкостях организма.

Реакции аминокислот. Свойство аминокислот ионизироваться в слабых щелочах и в слабой кислоте, а также присутствие в них амино- и карбоксильных групп дают основание предполагать, что их молекулы обладают высокой реакционной способностью. Многие из обычных реакций органической химии можно применить к аминокислотам. Для того чтобы лучше понять строение белков, рассмотрим реакции аминогрупп.

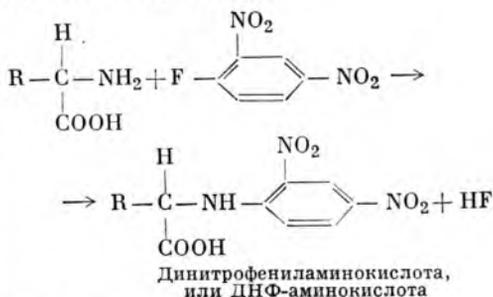
Реакция с азотистой кислотой. Эта реакция положена в основу проверенного временем метода Ван-Слейка для определения свободных первичных аминогрупп:



Газообразный азот, освобождающийся при реакции, собирают и измеряют его объем. Поскольку половина выделяющегося азота образуется из аминокислоты, можно определить число свободных аминогрупп.

Реакция с 1-фтор-2,4-динитробензолом (ФДНБ). Это соединение, называемое также реактивом Сенгера, реагирует со свободной аминогруппой аминокислоты, образуя окрашенную в желтый цвет динитрофениламино кислоту, или

ДНФ-аминокислоту:

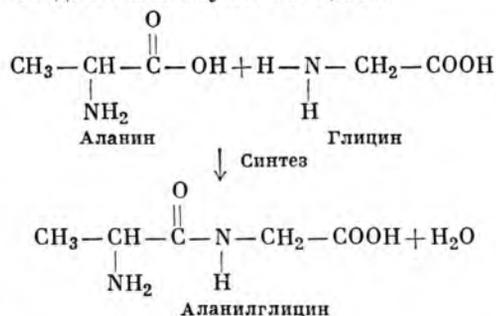


Эта реакция оказалась очень важной для определения строения белков, так как реактив вступает в реакцию лишь со свободной аминогруппой концевой аминокислоты в белке, что позволяет идентифицировать концевую аминокислоту в его структуре.

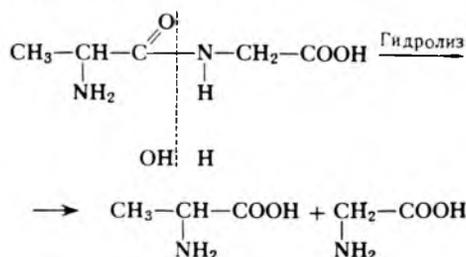
СТРОЕНИЕ БЕЛКА

Как уже говорилось, при гидролизе белка образуются α -аминокислоты. Для того чтобы узнать строение белковой молекулы, надо выяснить, каким образом аминокислоты соединяются друг с другом при образовании больших молекул. Для объяснения структуры белка был выдвинут ряд сложных теорий. Согласно наиболее обоснованной теории Эмиля Фишера, аминокислоты соединяются пептидной связью.

Пептидную связь можно охарактеризовать как связь между карбоксильной группой одной аминокислоты и аминогруппой другой аминокислоты, образующуюся при выделении одной молекулы воды. Этот тип связи показан ниже на примере соединения одной молекулы аланина и одной молекулы глицина:



Образующееся в результате этого синтеза соединение — аланилглицин — носит название дипептида. При соединении трех аминокислот образуется трипептид, а соединение из нескольких аминокислот, соединенных пептидными связями, называют полипептидом. Так как при образовании полипептида каждая аминокислота, соединяясь с двумя другими аминокислотами, теряет молекулу воды, то остающуюся часть аминокислоты называют аминокислотным остатком. Белки можно рассматривать как сложные полипептиды. При воздействии кислот, щелочей и некоторых ферментов пептидная связь в белках разрывается; при этом происходит присоединение воды, которая была выделена при образовании этой связи. Приведенный выше дипептид легко гидролизуется при добавлении воды, образуя аланин и глицин:

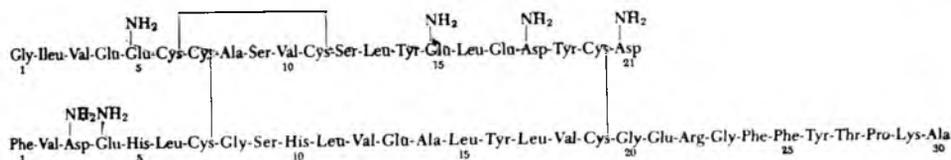


До 1950 года считали, что выяснение всех возможных сочетаний из 23 разных аминокислот при молекулярном весе белка в пределах от 34 500 до 50 000 000 лежит за пределом возможного. Однако Сенгеру и его сотрудникам удалось, используя вновь разработанные хроматографические методы разделения и идентификации аминокислот, разделить белок инсулин путем гидролиза на более мелкие фрагменты и идентифицировать аминокислоты каждого из них.

Хроматография. Хроматография на бумаге и на колонках — сравнительно новый метод, помогающий химикам идентифицировать состав сложных смесей, например аминокислот. Подробное описание этой

методики выходит за пределы данной книги, но для того чтобы понять, каким образом разрешается задача определения строения белка, необходимо ознакомиться с основами этой методики. Полоску фильтровальной бумаги укрепляют вертикально в закрытом стеклянном цилиндре, нижний ее конец опускают в смесь воды и органического растворителя — бутилового спирта, фенола или коллидина; смесь воды и органического растворителя при этом движется вверх по бумаге. Если над уровнем растворителя на бумагу нанести в виде маленького пятнышка смесь аминокислот, то на них будут воздействовать при движении вверх по бумаге и водная фаза и фаза органического растворителя; каждая аминокислота будет передвигаться с растворителем до определенного места на бумаге, которое зависит от многих факторов, включая рН, температуру, концентрацию растворителей и длительность хроматографирования. Величиной R_f называют то расстояние, на которое передвинулась данная аминокислота относительно расстояния, на которое передвинулся фронт растворителя. Аминокислоты, находящиеся в гидролизате белка или полипептидного фрагмента, можно разделить при надлежащем подборе условий хроматографирования и растворителей. Во многих случаях можно добиться лучшего разделения повторной обработкой того же листа бумаги — для этого его высушивают, поворачивают на 90 градусов по отношению к направлению первого разделения и пропускают другие растворители.

Разработано также много методов для хроматографирования аминокислот посредством пропускания их через колонки из целлюлозного порошка, крахмала или ионообменной смолы; получающиеся растворы собирают, применяя коллектор фракций, который состоит из сотен пробирок для отбора проб. В отдельных пробирках определяют содержание в них аминокислоты и, установив соответствующие условия, разделяют эту



Р и с. 217. Последовательность расположения аминокислот в бычьем инсулине.

смесь, пропуская через колонку и получая по одной аминокислоте в пробирке.

РАСШИФРОВКА СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ИНСУЛИНА СЭНГЕРОМ

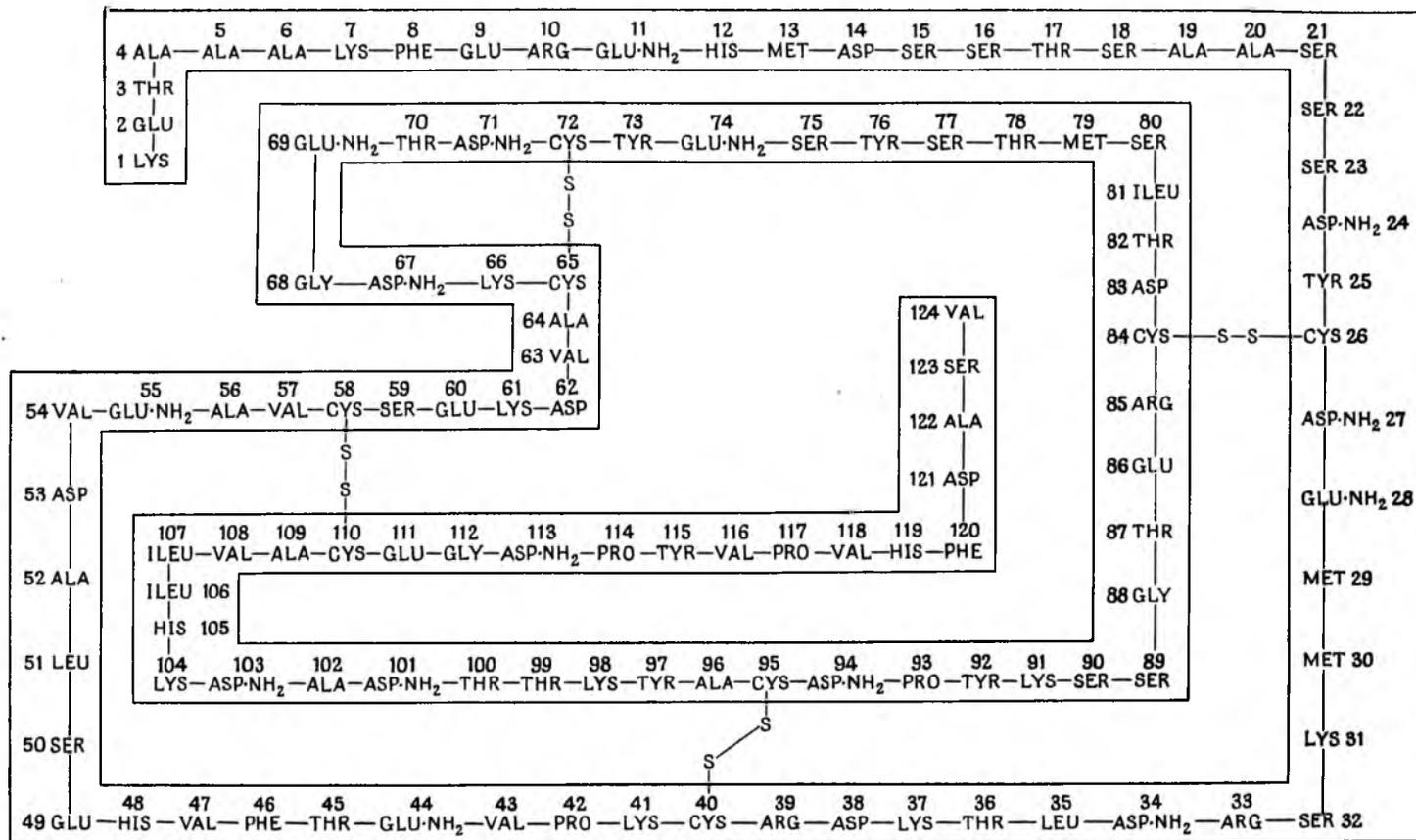
Успехи в разработке методов изучения белков, в особенности хроматографического метода, позволили Сэнгеру установить строение инсулина. Этому способствовала также обнаруженная им реакция, о которой говорилось выше; динитрофенильная группа (ДНФ) способна присоединяться к свободным аминокислотам с образованием желтого соединения. ДНФ-группа остается присоединенной к аминокислотному остатку даже после гидролиза, который проводят с целью расщепления пептидов; это дает возможность идентифицировать концевой остаток аминокислоты. Применяв ДНФ-метод, Сэнгер первым показал, что молекула инсулина состоит из двух цепочек, которые удерживаются одна около другой дисульфидными (S — S) связями остатков цистина. Эти связи можно разрушить мягким окислением. Таким способом были получены обе ненарушенные цепочки; было доказано, что в одной из них содержится 21 аминокислота, а в другой — 30. Каждая цепочка была подвергнута кислотному гидролизу с образованием небольших фрагментов, аминокислоты которых были определены хроматографически. Концевые аминокислоты каждого фрагмента были идентифицированы ДНФ-методом. Постепенно расщепляя цепочки на множество мелких пептидов и определяя содержащиеся в них аминокислоты и последовательность их расположения, Сэнгеру пу-

тем чрезвычайно кропотливой работы удалось установить точное расположение аминокислотных остатков во всех частях молекулы инсулина. Трудной заключительной задачей явилось определение расположения спаренных полуцистиновых остатков, которые соединяют обе цепи. Было обнаружено, что одна дисульфидная связь расположена в более короткой цепочке, а две другие удерживают обе цепочки одну около другой так, как это показано на рис. 217.

Структура рибонуклеазы. После того как Сэнгер разработал методы определения последовательности расположения аминокислот в белковой молекуле, другие исследователи также приступили к изучению более крупных молекул белка. Мур и Штейн и их сотрудники в 1960 году определили строение фермента рибонуклеазы. Этот белок с молекулярным весом 13 700 содержит 124 аминокислотных остатка в одной цепочке. Свернутая кольцом цепочка соединена в четырех местах дисульфидными группами цистина так, как это показано на рис. 218. Последовательность аминокислот была определена и для некоторых полипептидов, обладающих свойствами гормонов; был изучен также белок вируса табачной мозаики, содержащий 158 аминокислотных остатков.

КЛАССИФИКАЦИЯ БЕЛКОВ

Белки обычно разделяют по их химическому составу на три основные группы. Белки, образующие при гидролизе только аминокислоты или их производные, называются простыми. Эти белки, далее, различают в соответствии с их растворимостью.



Р и с. 218. Последовательность расположения аминокислот в рибонуклеазе.

Р и с. 219. Свойства альбуминов волос, ногтей и кожи обеспечивают выполнение ими функции защитных покровов.



Простые белки, соединенные с небелковым веществом, называются сложными белками. Сложные белки классифицируют и называют по характеру их небелкового компонента. В некоторых классификациях белков фигурирует также группа, называемая «производные белков». Сюда относятся белки, не встречающиеся в природе, которые могут рассматриваться как продукты распада, образующиеся при действии ферментов, химических реагентов и различных физических факторов на простые или сложные белки. В процессе обширных исследований белков сообщалось о таком большом числе белковых производных, что попытка их классифицировать привела бы только к излишним затруднениям. Поэтому в приводимой ниже классификации производные белков опущены.

Простые белки. Протамины. Протамины обладают наиболее простым строением. Они растворимы в воде, слабых кислотах и в слабом растворе аммиака, не свертываются при нагревании, имеют сильную щелочную реакцию. Примеры протаминов — сальмин и стурин в сперме рыб.

Гистоны. Строение гистонов также простое. Они растворимы в воде и в слабой кислоте, но нерас-

творимы в слабом растворе аммиака; не свертываются при нагревании. Их называют слабощелочными белками, поскольку в их молекуле преобладают основные аминокислоты. Пример гистонов — глобин гемоглобина и гистон зубной железы.

Альбумины. Альбумины растворимы в воде, свертываются при нагревании. Типичные альбумины — альбумин яичного белка, лактальбумин молока и альбумин сыворотки крови.

Глобулины. Глобулины нерастворимы в воде, но растворяются в слабых солевых растворах (например, в 5%-ном растворе хлористого натрия); свертываются при нагревании. Примерами глобулинов могут служить глобулин сыворотки крови и лактальбумин молока.

Глутелины. Глутелины нерастворимы в воде и в разбавленных солевых растворах, но растворяются в слабых кислотах и щелочах; свертываются при нагревании. Примеры глутелинов — глутенин пшеницы, оризенин риса.

Проламины. Проламины растворяются в 70—80%-ном спирте, но нерастворимы в воде и в абсолютном спирте. Типичные проламины — глиадин пшеницы и зеин кукурузы.

Протеиноиды. Протеиноиды нерастворимы в перечислявшихся выше белковых растворителях, они растворяются только при гидролизе. Примеры протеиноидов — эластин сухожилий, кератин рога, пера, ногтей и волос (рис. 219).

Сложные белки. Нуклеопротеиды. Нуклеопротеиды состоят из белка, обладающего основными свойствами, связанного с нуклеиновой кислотой. Они находятся в ядрах живых клеток, а также в большом количестве в железистых тканях.

Фосфопротеиды. Фосфопротеиды — белки, связанные с фосфорной кислотой; примером их служат: казеин молока и вителлин яичного желтка.

Глюкопротеиды. Глюкопротеид — это соединение белка и углевода. Типичный пример — муцин слюны и мукоиды сухожилий и хрящей.

Хромопротеиды. Хромопротеиды состоят из белка и небелкового окрашенного соединения. Примеры — гемоглобин крови и меланин волос и перьев.

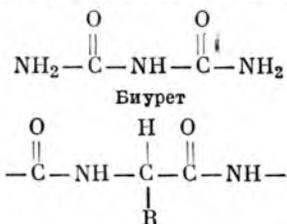
Липопротеиды. Липопротеиды являются соединением белков и жирных кислот или жиров. Примеры — липопротеидные комплексы сыворотки и мозговой ткани.

РЕАКЦИИ ОКРАШИВАНИЯ БЕЛКОВ

Реакции окрашивания белков зависят от присутствия в их молекуле определенных химических связей или специфических аминокислот. Эти реакции часто используются для прослеживания за ходом гидролиза белка, а также для обнаружения определенных аминокислот.

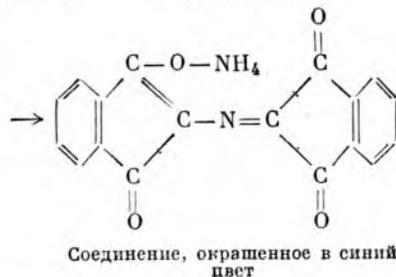
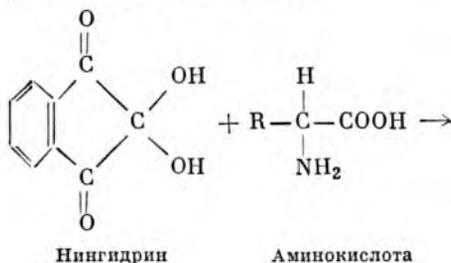
Биуретовая реакция. При добавлении нескольких капель очень слабого раствора сернистой меди к сильнощелочному раствору белка появляется фиолетовое окрашивание. Это основная реакция на белки; ее

дают также пептиды, которые содержат две и более пептидные связи. Биурет образуется при нагревании мочевины, его строение аналогично пептидному строению белков:



Пептидное строение белков

Нингидриновая реакция. Нингидрин реагирует со свободными аминокислотами, пептидами и белками, вызывая синее окрашивание. Это широко применяющаяся реакция на белки; она характерна для любого белка, содержащего по меньшей мере одну свободную аминогруппу и одну свободную карбоксильную группу. Происходящая при этом химическая реакция очень сложна, поэтому здесь приводятся только формулы ее исходных соединений и окрашенного в синий цвет продукта реакции; промежуточные реакции не приводятся.



Ксантопротеиновая реакция. Концентрированная азотная кислота взаимодействует с белками, причем образуется желтое окрашивание, ко-

торое при добавлении щелочи превращается в оранжевое. Эта реакция происходит вследствие нитрования ароматических колец в тирозине, фенилаланине и триптофана. Желтые пятна, которые появляются на коже под влиянием азотной кислоты, — это также результат положительной ксантопротеиновой реакции.

Миллонова реакция. При нагревании раствора белка с миллоновым реактивом (смесь азотнокислой закисной и окисной ртути в азотной кислоте) появляется красное окрашивание. Эту реакцию дают фенолы; она специфична для тирозина и белков, содержащих тирозин.

Реакция Гопкинса. Раствор белка смешивают с глиоксиловой кислотой ($\text{CHO} - \text{COOH}$) и осторожно помещают его слой на поверхности концентрированной серной кислоты. При этом на границе жидкостей появляется фиолетовое кольцо. Реакция зависит от наличия в белковой молекуле индольных группировок; она специфична для триптофана и белков, содержащих триптофан.

Реакция выделения неокисленной серы. При кипячении с концентрированным раствором щелочи серосодержащей аминокислоты, например цистина или белка, в состав которого входит эта аминокислота, образуется Na_2S . При добавлении уксуснокислого свинца выпадает черный осадок PbS .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ

Часто возникает необходимость знать содержание белка в различных пищевых продуктах и биологических материалах. В таких случаях белок определяется по содержанию азота. Среднее содержание азота в белках составляет 16%; поэтому количество белка в том или ином веществе можно рассчитать, умножив найденное содержание азота на множитель $100/16 = 6,25$. Например, если какой-либо пищевой продукт содержит 2% азота, то содержание в

этом продукте белка будет равно $2 \times 6,25$, или 12,5%.

Определение азота трудоемко и требует особого оборудования, поэтому для количественного определения белка был разработан ряд колориметрических методов. В тех случаях, когда необходимо определить общее содержание белка во многих образцах, обычно применяют методы, в основу которых положены биуретовая и нингидриновая реакции.

ОСАЖДЕНИЕ БЕЛКОВ

Одной из наиболее важных особенностей белков является их способность легко осаждаться при добавлении определенных реагентов. Многие нормальные функции в организме сводятся в основном к реакциям осаждения; таковы, например, процессы свертывания крови и выпадения в осадок казеина под действием ренина при пищеварении. Реагенты, которые, попадая в организм, осаждают белок, вызывают заметный токсический эффект, поскольку животные ткани состоят главным образом из белков. Бактерии, также состоящие в основном из белка, при обработке их соответствующими осадителями погибают. Таким же образом действуют многие распространенные яды и обеззараживающие вещества.

Реакции осаждения белков используются в клинических и аналитических лабораториях для идентификации и разделения компонентов белка. Эти реакции применяют также для приготовления свободных от белков фильтратов, что необходимо для определения небелковых компонентов крови.

Основные сведения о наиболее распространенных методах осаждения белков приводятся в последующих разделах.

Коагуляция при нагревании. При нагревании растворов большинства белков последние становятся нерастворимыми и осаждаются, образуя коагулированный белок. Многие бел-

ки пищевых продуктов при приготовлении пищи коагулируют. Коагулируют при нагревании яичный белок, тканевые белки и белки бактерий. При массовом исследовании на белок образцов мочи их нагревают в пробирках; если белок присутствует, то при этом он выпадает в осадок.

Осаждение спиртом. Спирт вызывает коагуляцию всех белков, за исключением проламинов. Так как 70%-ный раствор спирта эффективно проникает в бактерии и убивает их, его широко применяют для стерилизации кожи. 95%-ный спирт в этом отношении не эффективен, поскольку он вызывает лишь коагуляцию поверхности бактерий, но их не уничтожает.

Осаждение концентрированными неорганическими кислотами. Белки осаждаются из их растворов концентрированными кислотами — соляной, серной и азотной. Казеин, например, осаждается из молока в виде творога под действием соляной кислоты желудочного сока. Реакцию на кольцо Геллера используют при клиническом анализе мочи на белок. Эта реакция основана на осаждении любого присутствующего белка при добавлении концентрированной азотной кислоты.

Осаждение белков солями тяжелых металлов. Соли тяжелых металлов, такие, как хлорная ртуть и азотно-кислое серебро, осаждают белки. Эти соли используются как дезинфицирующие средства; при приеме внутрь они токсичны. В случаях отравления тяжелыми металлами пострадавшему дают в качестве противоядия белковый раствор — яичный белок или молоко. Образовавшийся осадок нужно удалить с помощью рвотного, пока белок не успел подвергнуться перевариванию, в процессе которого тяжелый металл освободится и будет вредно воздействовать на тканевые белки. Серебряную соль, а именно аргирол, применяют как полоскание при инфекции в области носа

и глотки; азотнокислое серебро используют для прижигания ран, а в виде слабого раствора вводят новорожденным младенцам в глаза для предотвращения гонорейной инфекции.

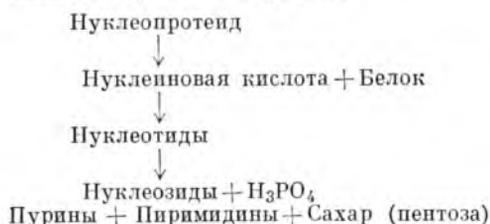
Осаждение «алкалоидными» реактивами. Обычные «алкалоидные» реактивы, осаждающие белки из растворов, — дубильная, пикриновая и вольфрамовая кислоты. Дубильную и пикриновую кислоты иногда применяют при лечении ожогов. Сильно обожженную поверхность кожи обрызгивают раствором одной из этих кислот; в результате осаждается белок, который образует защитный слой. Он препятствует проникновению воздуха в пораженную ткань и предотвращает потерю воды. В случае необходимости при лечении сильных ожогов в качестве источника дубильной кислоты можно использовать крепкий чай. При лечении ожогов используются и многие другие терапевтические средства, новейшее из которых пенициллин. Однако и в настоящее время для этого все еще используют значительные количества препаратов дубильной и пикриновой кислот.

Для определения в крови различных важных для клинического диагноза компонентов необходимо сначала осадить из крови белки; с этой целью часто используют вольфрамовую, фосфорновольфрамовую и трихлоруксусную кислоты.

Осаждение путем высаливания. Большая часть белков нерастворима в насыщенном растворе соли, например сульфата аммония. Если необходимо выделить белок из раствора без заметного изменения его химической природы или свойств, то белковый раствор насыщают $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, и тогда белок осаждается. После фильтрования избыток $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ обычно удаляют из раствора диализом. Такой процесс высаливания находит широкое применение при выделении биологически активных белков.

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И НУКЛЕОПРОТЕИДЫ

Нуклеопротеиды относятся к сложным белкам; они состоят из нуклеиновых кислот, связанных с белком, обладающим основными свойствами. Ранее полагали, что нуклеиновые кислоты — это соединения простого строения с небольшим молекулярным весом, присоединенные к большой молекуле белка, для которого характерно содержание основных аминокислот. В настоящее время известно, что нуклеиновые кислоты обладают огромным молекулярным весом и сложным строением; известно также, что эти кислоты играют первостепенную роль в живых клетках, особенно в их ядрах. Химик, перед которым стоит задача изучить строение сложной макромолекулы, в первую очередь прибегает к гидролизу, позволяющему разделить ее на более простые фрагменты. Постепенный гидролиз нуклеопротеида можно представить следующим образом:

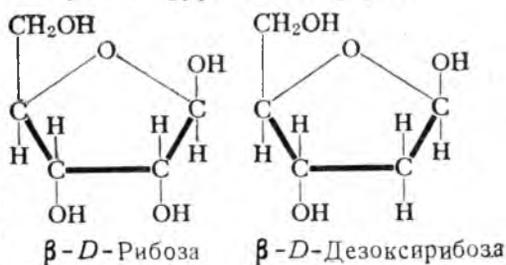


Таким образом, компонентами нуклеиновых кислот являются фосфорная кислота, сахар и смесь пуринов

и пиримидинов. Для того чтобы понять строение этих сложных молекул, следует в первую очередь рассмотреть отдельные продукты гидролиза нуклеиновых кислот.

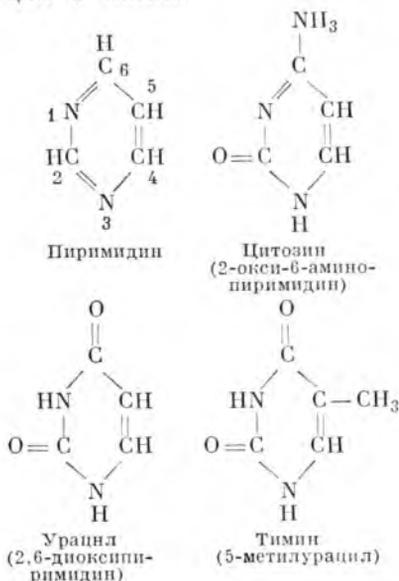
САХАРА (ПЕНТОЗЫ)

В течение многих лет материалом для получения нуклеиновых кислот служили главным образом дрожжи и зубная железа. При гидролизе дрожжевой нуклеиновой кислоты получается *D*-рибоза, в то время как в зубной железе содержится *D*-2-дезоксиррибоза. Обе пентозы присутствуют в фуранозной форме:



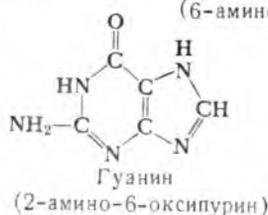
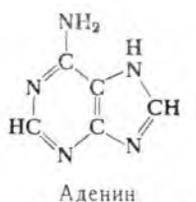
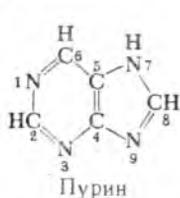
ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

В главе 25 было рассмотрено строение гетероциклических колец, в том числе и пиримидинового ядра. В нуклеиновых кислотах найдены пиримидиновые основания цитозин, урацил и тимин:



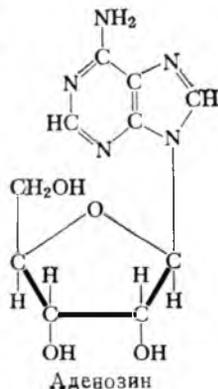
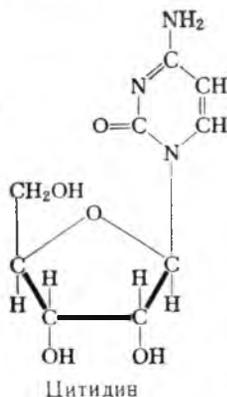
ПУРИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

Ранее было также рассмотрено (гл. 25) и другое важное гетероциклическое ядро — пурин. Пурины аденин и гуанин содержатся как в дрожжевой нуклеиновой кислоте, так и в нуклеиновой кислоте из зубной железы:



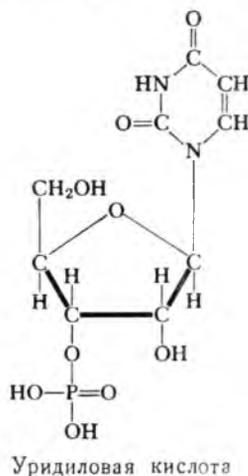
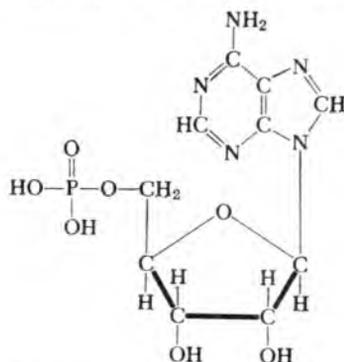
НУКЛЕОЗИДЫ

Соединения, в которых пуриновое или пиримидиновое основание связано с *D*-рибозой или *D*-2-деоксирибозой, получили название нуклеозидов. Оба компонента связаны посредством атома азота основания (положение 3 у пиримидинового, 9 — у пуринового) с углеродом 1 сахара пентозы. Важные представители нуклеозидов — цитидин и аденозин:



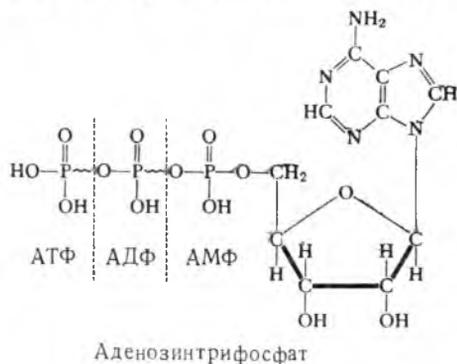
НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеозиды, присоединяя через эфирную связь с гидроксильной группой пентозы одну молекулу фосфорной кислоты, образуют нуклеотиды. Дрожжевая нуклеиновая кислота содержит четыре мононуклеотида: адениловую, гуаниловую, цитидиловую и уридилловую кислоты. О строении этих соединений можно судить по приведенным ниже формулам адениловой и уридилловой кислот; эти кислоты играют первостепенную роль в мышечном обмене веществ, а также в процессах усвоения углеводов:



Наряду с нуклеотидами, входящими в состав молекул нуклеиновых кислот дрожжей и зубной железы, некоторые нуклеотиды и их производные встречаются в тканях в сво-

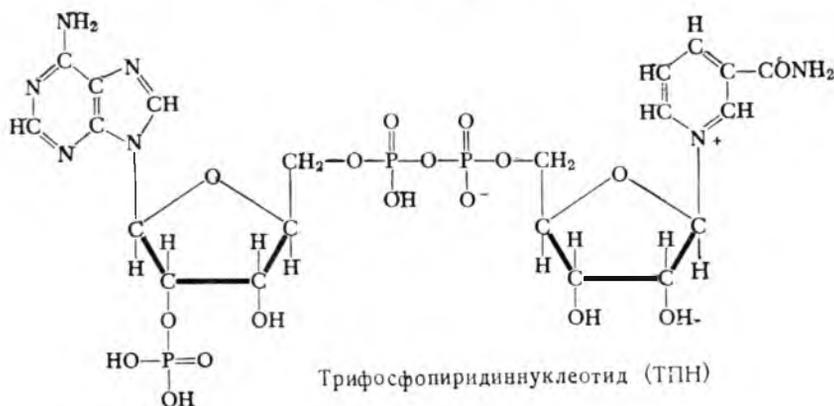
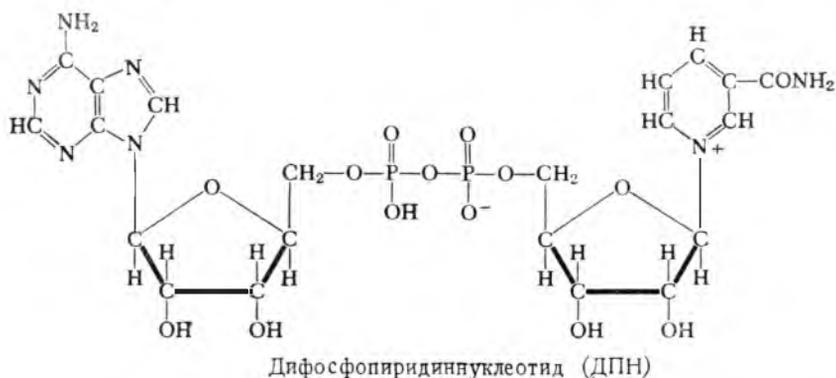
бодном состоянии; они играют исключительно важную роль в обмене веществ. Так, адениловая кислота (АК), которая называется также аденизинмонофосфатом (АМФ), присутствует в мышечной ткани. Адениловая кислота может присоединять еще один или два остатка фосфорной кислоты, образуя при этом дифосфат (аденизиндифосфат, АДФ) или трифосфат (аденизинтрифосфат, АТФ). В этих двух соединениях имеются



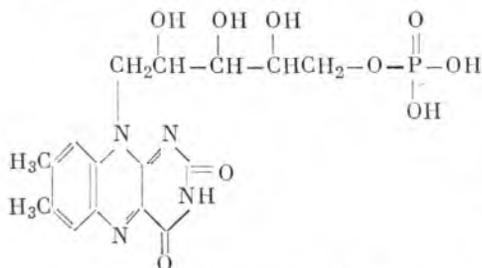
чрезвычайно богатые энергией фосфатные связи, благодаря которым эти соединения и являются участниками реакций обмена веществ.

Пиридиновые нуклеотиды необходимы для осуществления ряда окислительно-восстановительных реакций. Они состоят из двух молекул нуклеотида, соединенных двумя молекулами фосфорной кислоты. Представители таких соединений: дифосфопиридиннуклеотид (ДПН) и трифосфопиридиннуклеотид (ТПН):

Эти соединения чаще всего называют ДПН и ТПН, однако Комитет по номенклатуре недавно предложил ряд новых названий и сокращений. Указанные выше соединения получили названия никотинамиддинуклеотидов. Например, дифосфопиридиннуклеотид теперь называют никотинамидадениндинуклеотид, или НАД, а трифосфопиридиннуклеотид — никотинамидадениндинуклеотидфосфат, или НАДФ.



В биологических окислительно-восстановительных реакциях принимают участие также нуклеотиды, содержащие желтый пигмент флавин. Два наиболее важных флавинонуклеотида — это флавинонуклеотид (ФМН) и флавинадениндинуклеотид (ФАД). Один из витаминов, рибофлавин (витамин В₂), является неотъемлемой частью молекул этих соединений.



Флавинонуклеотид (ФМН)

Другие нуклеотиды могут образовывать моно-, ди- и трифосфатные производные; эти соединения рассматриваются при изложении процессов обмена веществ.

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

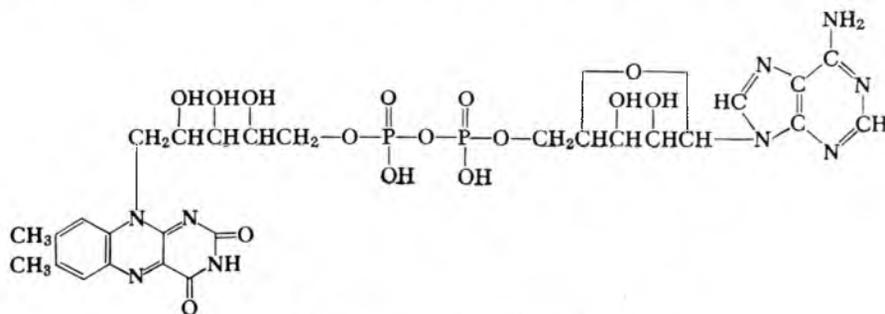
В ходе предшествующего изложения уже были рассмотрены нуклеиновые кислоты дрожжей и зубной железы. Здесь следует напомнить еще раз, что в дрожжевой нуклеиновой кислоте присутствует *D*-рибоза, а в нуклеиновой кислоте зубной железы *D*-2-дезоксирибоза. Поскольку эти нуклеиновые кислоты найдены и в других объектах, их стали называть рибонуклеиновой кислотой (РНК) и

дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК). При полном гидролизе этих нуклеиновых кислот получены следующие компоненты:

РНК	ДНК
Аденин	Аденин
Гуанин	Гуанин
Цитозин	Цитозин
Урацил	Тимин
<i>D</i> -Рибоза	<i>D</i> -2-дезоксирибоза
Фосфорная кислота	Фосфорная кислота

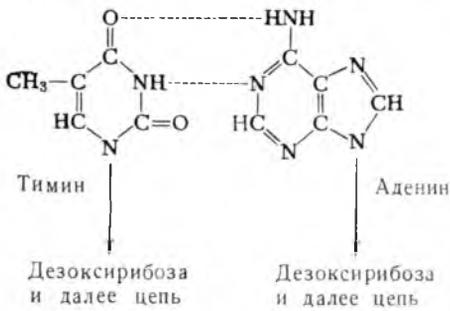
Было показано, что молекула ДНК состоит из цепочек отдельных нуклеотидов, соединенных между собой остатками фосфорной кислоты у третьего углеродного атома одной молекулы сахара и у пятого углеродного атома следующей молекулы сахара. Часть цепочки, содержащая 4 нуклеотида ДНК, приведена ниже; однако нуклеотиды могут быть расположены в цепочке и в другом порядке. Связь 3,5 между двумя молекулами дезоксирибозы характерна для ДНК; эта связь также преобладает и в РНК.

Физико-химическими методами, например методом дифракции рентгеновских лучей, было показано, что молекула ДНК состоит из двух нуклеотидных цепочек, образующих спиральную структуру, причем длина молекулы значительно превышает ее диаметр. Уотсон и Крик полагают, что две нуклеотидные цепочки расположены в противоположных направлениях, так, что аденин одной из них соединен с тиминном другой водородными связями, а гуанин одной цепочки связан водородными связями с цитозином другой. Водородные связи образуются между кето-

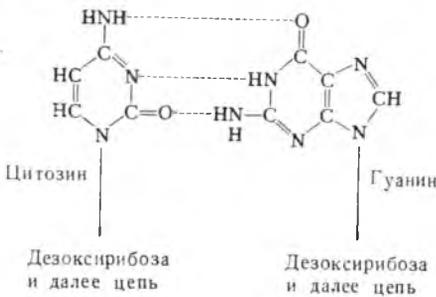


Флавинадениндинуклеотид (ФАД)

и аминогруппами пуриновых или пиримидиновых оснований:



Тимин первой цепочки соединен двумя водородными связями с аденином второй, а цитозин первой цепочки присоединен к гуанину второй цепочки тремя водородными связями:



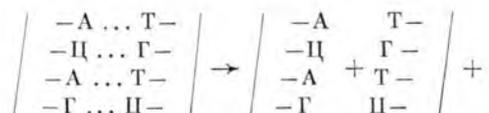
БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

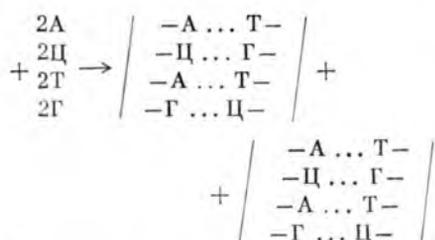
Вначале предполагали, что распространение РНК ограничивается растительными тканями, поскольку ее находили только в дрожжах. ДНК из зубной железы считали представителем нуклеиновых кислот животных тканей. После того как были разработаны более точные методы определения, РНК и ДНК были найдены в клетках практически всех типов. Оказалось, что ДНК содержится только в ядрах клеток, главным образом в хромосомах, в то время как РНК присутствует и в цитоплазме, и в ядре.

В связи с проблемами генетики весьма важное значение имеет тот факт, что количество ДНК в каждом клеточном ядре для данного вида постоянно. Было также обнаружено, что число генов в клеточ-

ном ядре точно соответствует числу молекул ДНК. Однако в клеточных ядрах спермы находится только половина количества ДНК, содержащегося в соматических клеточных ядрах. Так как ядра спермы содержат только один набор хромосом, в то время как в соматических клеточных ядрах имеется два таких набора, то отсюда ясно, что содержание ДНК в клеточных ядрах тесно связано с числом присутствующих хромосом. В клетках, содержащих больше двух наборов хромосом, наблюдается соответствующее увеличение количества ДНК. Все имеющиеся данные показывают, что ДНК — неотъемлемая часть хромосом, непосредственно связанная с наследственными процессами, и что именно она является носителем кода генетической информации, управляющего развитием организма. Если каждый ген в хромосоме состоит из одной молекулы ДНК и ген передает дочерним клеткам какое-либо специфическое свойство, то ДНК должна представлять собой кодирующее устройство, подобное записи на магнитной ленте, вводимой в счетную машину. Так, четыре буквы, обозначающие пуриновые или пиримидиновые основания, становятся кодом; для передачи генетической информации необходима определенная последовательность этих четырех букв.

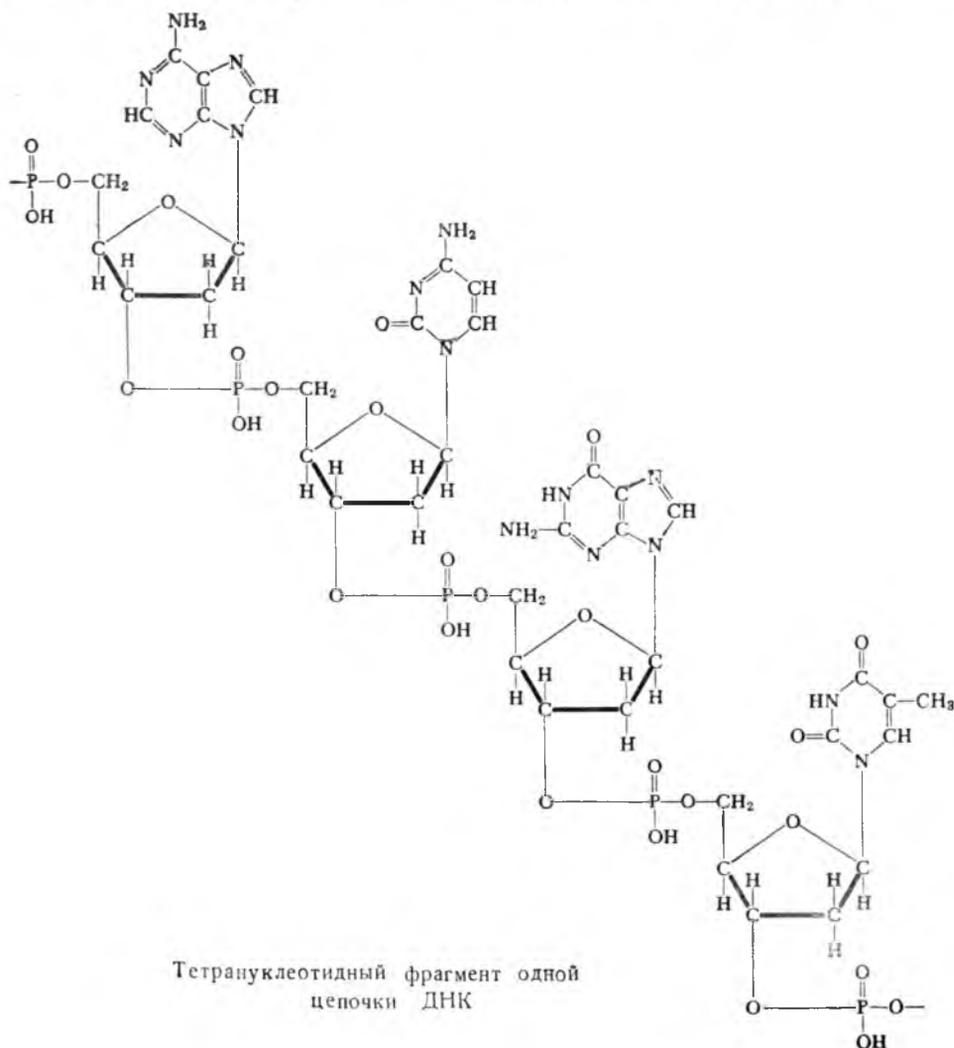
При редупликации клеточных ядер, происходящей при делении клеток, двойная спираль может как бы «расплетаться» и каждая из исходных цепочек может служить матрицей для синтеза другой цепочки. При изложении вопроса о строении ДНК мы указывали, что аденин может соединяться только с тимином, а гуанин — только с цитозином. Эту гипотезу, которую можно представить так, как показано ниже, подтверждают экспериментальные данные:





Лабораторными опытами показано, что чистые препараты ДНК из одних видов бактерий или из бактериофага, добавленные к другим видам бактерий, служат матрицей, заставляющей воспринимать клетки развиваться свойства бактерий-доноров. Вполне возможно, что размножение

вирусов внутри клеток происходит таким же образом. Например, вирус полиомиелита типа I, полученный в кристаллическом виде, содержит РНК, которая служит матрицей при заражении клеток вирусом этого типа. Есть данные, говорящие о том, что РНК функционирует как матрица для синтеза специфических клеточных белков, главным образом в цитоплазме клеток. Между ДНК ядра и РНК цитоплазмы существует тесная связь, так как одна цепочка ДНК и одна цепочка РНК могут обвиться одна вокруг другой, образуя двойную спираль, и таким путем влиять на матрицу РНК.



ФЕРМЕНТЫ

За последнее десятилетие наибольшие успехи в биохимии были достигнуты при изучении механизмов реакций, протекающих в клетках и тканях организма под воздействием ферментов. Теперь уже нельзя подчеркивать только роль ферментов в пищеварении и игнорировать множество реакций, катализируемых ферментами, протекающих в клетке при дыхании, обмене веществ и синтетических процессах. Для того чтобы реакции в организме протекали со скоростью, соизмеримой с жизненными процессами, каждое химическое изменение должно происходить при действии одного или ряда ферментов. Считают, что в одной клетке находится до 1000 отдельных ферментов. Если это так, то в настоящее время положено лишь начало изучению ферментных систем организма. Однако благодаря трудам многих биохимиков познания в этой области значительно расширились, хотя многое остается еще невыясненным.

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФЕРМЕНТОВ

Ферменты всегда рассматривают как катализаторы; их часто сравнивают с неорганическими катализаторами, такими, как платина и никель. Последние широко применяются в процессах, протекающих при

высокой температуре, высоком давлении и в благоприятных химических условиях. Но лишь немногие из этих факторов имеются в тех случаях, когда в ткани, при температуре организма и рН, свойственном его жидкостям, протекают реакции с участием фермента. Первоначально считали, что ферменты представляют собой органические катализаторы, образующиеся в живых клетках, но для своего действия не нуждающиеся в этих клетках. В настоящее время механизм действия ферментов оказался настолько сложным, что стало затруднительно дать им точное определение; наиболее правильным является следующее: ферменты — это белки с каталитическими свойствами, обуславливающими их способность к специфическому активированию. В настоящее время общепринято представление о белковой природе ферментов. Методы очистки, кристаллизации и инактивирования ферментов точно такие же, как и методы, применяемые при получении очищенных препаратов белков. Например, сильное нагревание, обработка спиртом, солями тяжелых металлов и концентрированными неорганическими кислотами вызывает коагуляцию или осаждение белков; эти же воздействия приводят к инактивированию фермента.

Давать названия многим вновь описанным специфическим ферментам стало весьма затруднительно. Первоначально их называли в зависимости или от источника их получения, или по методу их выделения. По мере увеличения количества известных ферментов их стали называть более упорядоченно, добавляя окончание «аза» к корню наименования субстрата. Субстрат фермента — это соединение или же тип вещества, на которое действует фермент. Например, сахараза катализирует процесс гидролиза сахарозы, липаза — фермент, который гидролизует липиды, уреаза — фермент, расщепляющий мочевины. Эта система использована и при выборе названий для таких ферментов, как протеазы, оксидазы

и гидролазы. Открытие за последние несколько лет значительного числа ферментных механизмов привело к появлению в номенклатуре многих сложных названий субстратов и ферментов. Разрешение этой проблемы было поручено Комиссии по ферментам Международного биохимического общества, члены которой в течение шести лет изучали систему номенклатуры; доклад Комиссии был опубликован в 1961 году. Комиссия не сочла целесообразным устранение всех общепринятых названий, но рекомендовала использовать для одного фермента два названия: первое — тривиальное, общепринятое или подчеркивающее особенность действия фермента; другое название должно быть образовано путем добавления окончания «аза» к точному химическому названию субстрата. Комиссия также разработала систему числовых обозначений, охватывающую все ферменты, включая еще неоткрытые. Каждое число, характеризующее фермент, состоит из четырех цифр, которые четко обозначают: основной тип фермента, природу химической группы, на которую действует фермент, тип связи, которую он расщепляет, а также тип акцептора, участвующего в окислительной или восстановительной реакции. В данной книге используются тривиальные названия, а также названия, получаемые добавлением окончания «аза» к наименованию субстрата.

Очистка и активность ферментов. Неочищенные ферментные экстракты из тканей или из клеток получают путем размалывания на мельницах из металла или между притертыми стеклянными поверхностями, а также при действии чередующихся замораживания и оттаивания, ультразвука или же посредством процесса автолиза. Из экстрактов ферменты выделяют осаждением так, как это делают при выделении белков, путем адсорбции на понообменных смолах, электрофорезом и экстракцией различными растворителями. Первым ферментом, полученным в кристаллической форме, была уреа-

за. Она была выделена Самнером в 1926 году. С тех пор в кристаллическом виде получено около 75 других ферментов.

При очистке ферментов и выделении их в кристаллическом состоянии сила их действия, естественно, увеличивается. Активность фермента, или единицу фермента, определяют как то количество его, которое при заданных условиях катализирует превращение одного микромоля субстрата в минуту. Микромоль — это одна миллионная часть веса грамм-молекулы вещества. Активность фермента или его удельная активность выражается числом единиц фермента на 1 мг белка; молекулярная активность выражается числом единиц фермента на 1 микромоль фермента при оптимальной концентрации субстрата. Для сравнения относительной активности разных ферментов используют так называемое «число оборотов»; оно выражается числом молей субстрата, превращаемого одним молем фермента за одну минуту при определенной температуре. Числа оборотов варьируют в пределах приблизительно от 10 000 до 5 000 000; самой высокой активностью обладает фермент каталаза.

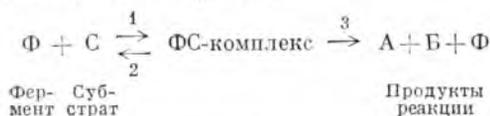
СВОЙСТВА ФЕРМЕНТОВ

Специфичность действия. Наибольшим различием между неорганическими катализаторами (такими, как платина и никель) и ферментами, возможно, является специфичность действия последних. Например, платина может служить катализатором для ряда реакций. Действие ферментов специфично: липаза катализирует расщепление эфирной связи между глицерином и жирными кислотами в жирах, но она не действует на белки и углеводы; уреаза отличается высокой специфичностью — она катализирует расщепление только одного соединения — мочевины. Другие ферменты обладают стереохимической специфичностью: оксидаза *D*-аминокислот спе-

цифична только в отношении *D*-аминокислот. На природные *L*-аминокислоты она не действует. Наличие в клетках и тканях громадного числа разных ферментов необходимо именно вследствие этой высокой специфичности их действия. Специфичность действия ферментов имеет большое значение также в организации и направлении всех химических реакций, происходящих в клетке.

Способ действия ферментов. Считается общепринятым, что фермент для проявления каталитической активности должен сначала соединиться с субстратом и образовать с ним комплекс. На поверхности фермента имеются определенные участки или точки, к которым присоединяется субстрат; однако, возможно, что в каталитическом действии фермента участвует и остальная часть его молекулы. Особые химические группировки, находящиеся в этих точках, называются простетическими группами или активными центрами фермента. Имеются факты, подтверждающие, что на поверхности большинства ферментов имеется более одного активного центра.

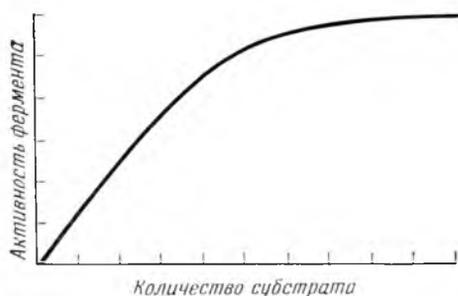
Суммарную реакцию действия фермента на субстрат можно представить следующим образом:



В суммарную реакцию входят три отдельные реакции, и ее скорость зависит от скорости каждой из этих реакций.

Факторы, влияющие на активность фермента. Скорость ферментативной реакции зависит от таких факторов, как концентрация субстрата и фермента, рН, природа продуктов реакции, присутствие окислительных или восстанавливающих агентов, а также свет.

Если концентрация субстрата увеличивается, а все остальные условия остаются постоянными, то скорость реакции будет повышаться, достигая



Р и с. 220. Зависимость между увеличением количества субстрата и активностью фермента.

максимума. Эта максимальная скорость соответствует оптимальному соединению субстрата с ферментом при данных условиях, что показано на рис. 220.

Для очищенного фермента скорость реакции пропорциональна его концентрации в довольно широких пределах (рис. 221). Концентрация субстрата должна оставаться постоянной и превышать ту его концентрацию, которая необходима для соединения с ферментом.

Активность фермента зависит от концентрации водородных ионов, или рН. Если на график нанести кривую изменения активности фермента в зависимости от рН, то она обычно принимает форму перевернутой буквы U или V. Максимальная активность наблюдается при оптимальной величине рН; активность быстро снижается при увеличении или уменьшении рН. Наличие опти-



Р и с. 221. Зависимость активности фермента от его количества.

мальной величины рН, возможно, связано с определенным электрическим зарядом на поверхности или же с оптимальными условиями связывания фермента с субстратом.

Большая часть ферментов проявляет оптимальную активность при $\text{pH} \approx 7$; однако пепсин, например, наиболее активен при $\text{pH} 1,6$, а трипсин — при $\text{pH} 8,2$. Пепсин не активен в щелочном растворе, в то время как трипсин — в кислом.

Скорость большинства химических реакций повышается в 2—3 раза при повышении температуры на 10° . Это справедливо и для ферментативных реакций, хотя в этом случае температурные пределы более узкие. Большая часть ферментов активна в интервале температур от 10 до 50° ; оптимальная температура для ферментов организма — около 37° . Повышение активности, наблюдаемое при 50° и выше, носит кратковременный характер, так как высокая температура сначала приводит к денатурации ферментного белка, а затем и к его коагуляции, что сопровождается разрушением фермента. Изменение активности фермента при повышении температуры на 10° выражается величиной Q_{10} , или температурным коэффициентом. Эта величина для большинства ферментов изменяется в пределах от 1,5 до 3,0.

Конечные продукты ферментативной реакции определенным образом влияют на активность фермента. Если при реакции их не удаляют, то их концентрация возрастает, что приводит к понижению активности фермента. Некоторые кислые или щелочные по своей природе продукты реакции могут изменять рН смеси и тем самым понижать ферментативную активность. Влияние конечных продуктов на активность фермента иногда характеризуют как систему химической обратной связи, причем замедление реакции или ее ингибирование называют отрицательной обратной связью. Активность ферментов в клетке может в определенной степени регулироваться этой химической обратной связью.

Некоторые ферменты содержат сульфгидрильные группы (SH), которые связаны с активными центрами ферментов. Окислительные агенты окисляют эти группы, после чего образуются дисульфидные связи, что приводит к инактивации ферментов.

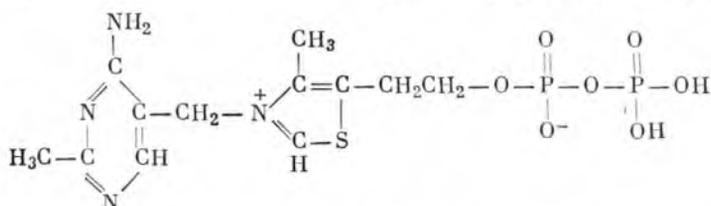
Активация ферментов. В организме многие ферменты секретируются в неактивной форме; это предотвращает возможность их действия на железы и ткани, которые их вырабатывают. В процессе очистки ферменты также могут стать неактивными. Их можно реактивировать изменением рН, добавлением неорганических ионов или органических соединений.

Проферменты или зимогены. Проферменты вырабатываются в организме как предшественники активных ферментов. Например, пепсиноген — профермент пепсина, а трипсиноген — неактивная форма трипсина. При секретировании пепсиногена в желудок он превращается под действием водородных ионов соляной кислоты в пепсин. Пепсин затем также активизирует пепсиноген, и количество пепсина еще больше увеличивается. Трипсиноген секретируется поджелудочной железой и активируется в кишечнике энтерокиназой.

Коферменты. Уже в ранних работах с ферментами дрожжей было замечено, что при диализе ферментных растворов происходит их инактивация. Однако при добавлении отдиализованного материала к ферменту он снова становился активным. Кофактор в диализате называется коферментом. С тех пор были открыты многие коферменты; было также обнаружено, что они представляют собой малые органические молекулы и идентичны простетическим группам фермента. На этом основании многие ферменты относят к сложным белкам, состоящим из неактивной белковой молекулы, которую называют апоферментом, и простетической группы, или кофермента.

Полная сложная активная молекула называется голоферментом.

По мере расширения наших знаний в области промежуточного метаболизма становится очевидным, что в ферментных реакциях окисления, восстановления и декарбоксилирования (удаление карбоксильных групп) коферментами, или простетическими группами, служат многие сложные органические молекулы. Кокарбоксилаза, кофермент декарбоксилазы, была впервые выделена из дрожжей. Химически она близка витамину В₁ и известна под названием тиаминпирофосфата:



Тиаминпирофосфат, или кокарбоксилаза

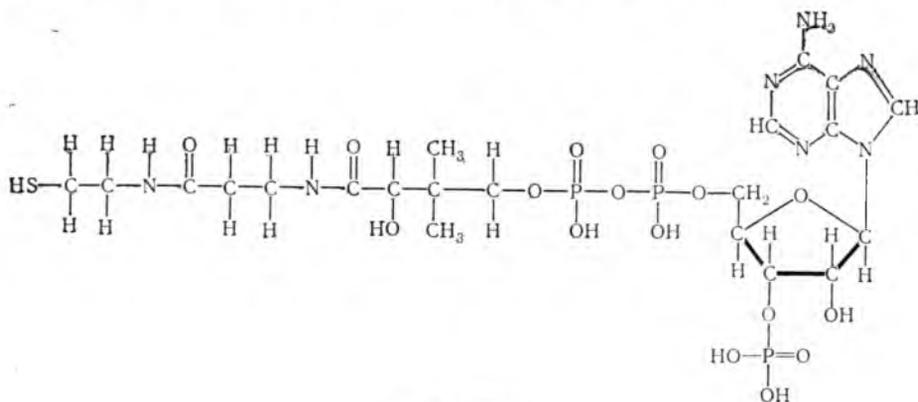
В метаболических реакциях декарбоксилаза выделяет CO₂ из пировиноградной кислоты и из других кетокислот. Другим примером кофермента, имеющего большое значение, служит кофермент А, участвующий в ряде реакций ацетилирования. В химическом отношении это сложный нуклеотид, содержащий аденин, рибозу, фосфорную кислоту и β-меркаптоэтиламиновое производное витамина — пантотеновой кислоты; его формула приводится ниже:

Это соединение легко ацетируется с образованием богатого энергией ацетилкофермента А, который служит донором ацетильных групп при синтезе таких соединений, как ацетоуксусная кислота, ацетилхолин и лимонная кислота.

Вопрос о факторах, необходимых для проявления ферментативной активности, еще более усложняется тем, что некоторые ферменты активны только в присутствии определенных ионов металлов. Такими металлами являются цинк, магний, железо, кобальт и медь. Угловая ангидраза — фермент, катализирующий

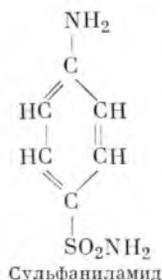
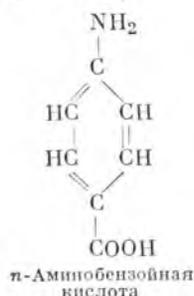
синтез угольной кислоты из CO₂ и H₂O, — содержит цинк; при удалении этого металла ангидраза инактивируется.

Ингибиторы ферментов. Активность ферментов может быть подавлена путем повышения температуры, изменения рН и добавления различных осадителей белков; наряду с этим существуют и специфические ингибиторы. Так, например, угнетение фермента происходит при добавле-



Кофермент А

нии окислительного агента, действующего на SH-группы, или при действии цианида, соединяющегося с важными для фермента металлами, такими, как железо. Сильными ингибиторами также являются фтористый натрий, моноацетат и азид натрия. Действие таких лекарственных веществ, как сульфамиды и антибиотики, основано на их способности ингибировать некоторые реакции, в которых участвуют ферменты и коферменты. Таким же путем действуют инсектициды и гербициды. Аналогичен этому механизм конкурентного ингибирования, когда происходит конкуренция за фермент между нормальными молекулами субстрата и молекулами ингибитора, причем образуются комплексы фермент — субстрат или комплексы фермент — ингибитор. Примером конкурентного ингибирования может служить влияние амида сульфаниловой кислоты на использование организмом *n*-аминобензойной кислоты. Благодаря сходству этих двух соединений может быть связан фермент, участвующий в использовании этого витамина (витамина В).



Ингибиторы ферментного действия в организме называются антиферментами. Классическим примером богатого белками организма, неперевариваемого в кишечнике хозяина, является солитер (рис. 222), из которого были выделены вещества, ингибирующие активность пепсина и трипсина. Ингибитор трипсина найден также в секрете поджелудочной железы и в молоке, приготовленном из свежих соевых бобов. Это вещество проявляет свойства, подобные свойствам ферментов, причем



Р и с. 222. Микрофотография головы солитера с расположенными на ней присосками и крючками, посредством которых он прикрепляется к кишечнику хозяина.

его активность исчезает при нагревании. Возможно, что поджелудочная железа образует это соединение для того, чтобы контролировать образование трипсина.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФЕРМЕНТОВ

Проблема классификации ферментов становится все более сложной по мере того, как обнаруживаются новые ферменты и ферментные механизмы. Наиболее удовлетворительной основой классификаций, по всей вероятности, является тип реакции, контролируемой ферментом. Согласно этой системе, ферменты можно разделить на следующие основные классы: гидролазы, амидазы, фосфатазы, трансферазы, декарбоксилазы и оксидоредуктазы.

Гидролазы — гидролитические ферменты, вызывающие расщепление субстрата путем присоединения молекул воды. Эти ферменты играют большую роль при переваривании пищи; к ним относятся карбогидразы, липазы, протеазы и пептидазы.

Амидазы — специфически действующие гидролизующие ферменты, катализирующие расщепление пептидных углерод-азотных связей.

Таблица 16

Наиболее распространенные ферменты и контролируемые ими реакции

Фермент	Распространение	Субстрат	Конечные продукты
I. Гидролазы			
A. Карбогидразы			
1. Амилазы			
Птиалин	Слюна	Крахмал	Декстрины и мальтоза
Амилосин	Сок поджелудочной железы	Крахмал	Мальтоза
2. Сахараза	Кишечный сок	Сахароза	Глюкоза + фруктоза
Лактаза	Кишечный сок	Лактоза	Глюкоза + галактоза
Мальтаза	Кишечный сок	Мальтоза	Глюкоза + глюкоза
B. Липазы			
1. Стеапсин	Сок поджелудочной железы	Жиры	Жирные кислоты и глицерин
C. Протеазы			
1. Пепсин	Желудочный сок	Белки	Протеозы и пептоны
2. Трипсин	Сок поджелудочной железы	Белки	Протеозы, пептоны и полипептиды
D. Пептидазы			
1. Аминополипептидаза	Кишечный сок	Полипептиды	Более мелкие пептиды; аминокислоты
2. Карбоксиполипептидаза	Сок поджелудочной железы	Полипептиды	Более мелкие пептиды; аминокислоты
3. Дишпептидаза	Кишечный сок	Дипептиды	Аминокислоты
II. Амидазы			
1. Уреаза	Ткани	Мочевина	Аммиак и углекислота
III. Фосфатазы			
1. Кислая фосфатаза	Предстательная железа	Органические фосфаты	Неорганические фосфаты
2. Глюкозо-6-фосфатаза	Печень	Глюкозо-6-фосфат	Глюкоза и неорганические фосфаты
VI. Трансферазы			
1. Аминотрансфераза	Сердечная мышца	Глутаминовая кислота Щавелевоуксусная кислота	Аспарагиновая кислота и α -кетоглутаровая кислота
V. Декарбоксиплазы			
1. Угольная ангидраза	Красные кровяные тельца	Угольная кислота	Углекислота и вода
VI. Оксидоредуктазы			
1. Каталаза	Растительные и животные ткани	Перекись водорода	Кислород
2. Пероксидаза	Растительные и животные ткани	Органические перекиси	Кислород

Примеры этих ферментов — уреаза, аргиназа, глутаминаза и пуринамидазы.

Фосфатазы — ферменты, гидролизующие сложноэфирные связи. Они расщепляют связи, соединяющие фосфорную кислоту с многими сложными молекулами. Примером этих ферментов могут служить кислотные и щелочные фосфатазы, обнаруженные в предстательной железе, красных кровяных тельцах и в плазме крови, фосфорилаза, катализирующая фосфоролитическое расщепление гликогена, а также нуклеозидфосфорилаза.

Трансферазы — ферменты, катализирующие перенос важных химических группировок с одного соединения на другое. Сюда относятся тран-

саминазы, трансметилазы, трансацилазы и транссульфуразы.

Декарбоксилазы — ферменты, катализирующие удаление CO_2 из органических молекул. Пример — угольная ангидраза, декарбоксилазы аминокислот и декарбоксилазы пировиноградной кислоты.

Оксидоредуктазы — ферменты, участвующие в физиологических процессах окисления в организме. Это распространенные окислительно-восстановительные ферменты. Важными представителями оксидоредуктаз являются дегидрогеназы, оксидазы, пероксидазы, мутазы и гидразы.

Некоторые распространенные ферменты, играющие важную роль в процессах переваривания и обмена веществ, приведены в табл. 16.

ПИЩЕВАРЕНИЕ И ВСАСЫВАНИЕ ПИЩИ

Пища, поступающая в организм, состоит главным образом из больших, сложных молекул. Для того чтобы питательные вещества могли всосаться и затем использоваться организмом, эти молекулы должны быть расщеплены на более мелкие, относительно простые молекулы. Процесс, при котором происходит превращение сложных пищевых веществ в простые молекулы, называется пищеварением. В процессе пищеварения под действием гидролитических ферментов происходит гидролиз углеводов в моносахариды, жиров — в глицерин и жирные кислоты, белков — в аминокислоты.

Многие из тех изменений, которые происходят в пищевых продуктах при изготовлении пищи, можно рассматривать как предварительные процессы, способствующие пищеварению. Так, у крахмала при его кипячении разрушается нерастворимый амилпектиновый слой, покрывающий крахмальное зерно; крахмал превращается в декстрин. Соединительные ткани мяса превращаются в желатину, и мясо становится более мягким. Другие белки, кроме белков мяса, например яичный белок, в приготовленном виде также легче перевариваются. За последние годы значительно повысилось потребление муки из соевых бобов, которая используется и как пищевой про-

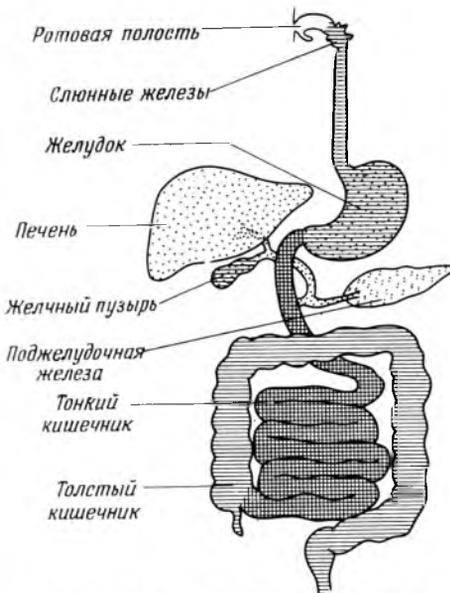
дукт, и как ценный корм для животных и птицы. Хорошо известно, что при кулинарной обработке пищевая ценность соевых бобов повышается. При хранении мяса, фруктов и овощей качество этих продуктов часто повышается благодаря действию содержащихся в них ферментов. В процессе кулинарной обработки пищевых продуктов погибают нежелательные микроорганизмы, что предохраняет от пищевых отравлений.

ПИЩЕВАРЕНИЕ

Переваривание пищи под влиянием слюны. Поступающая в рот пища при пережевывании размельчается в мелкие кусочки и перемешивается при этом со слюной. Слюна секретруется тремя парами желез — околоушными, подчелюстными и подъязычными (рис. 223). Она представляет собой почти нейтральную жидкость ($pH \approx 6,8$); содержание воды в слюне составляет 99,5%. В слюне содержатся: муцин, глюкопротеид, придающий ей вязкость, и птиалин — фермент, гидролизующий крахмал до мальтозы, а также некоторые неорганические соли, такие, как хлориды и фосфаты, присутствующие и в крови.

Человек в среднем выделяет около 1500 мл слюны в сутки. Выделение слюны контролируется нервной системой; слюна начинает выделяться при виде и запахе пищи, даже просто при мысли о ней (рис. 224). Присутствие пищи во рту и процесс ее пережевывания также стимулирует выделение слюны слюнными железами.

Птиалин. Птиалин — фермент, обуславливающий пищеварительное действие слюны. Он гидролизует крахмал до амилодекстрина, эритродекстрина, ахроодекстрина и, в конце концов, до мальтозы. Птиалин активен в пределах pH от 4 до 9 (максимальная активность при pH 6,6). В желудке, где pH может снижаться до 1,5, птиалин инактивируется.



Р и с. 223. Схема пищеварительной системы.



Р и с. 224. Русский физиолог Павлов первым показал влияние психического воздействия на выделение слюны при пищеварении. Колокольчик звонил каждый раз, когда собаку кормили; у нее постепенно выработался рефлекс на одновременное появление пищи и звона колокольчика. В дальнейшем одно звучание колокольчика вызывало выделение слюны.

В полости рта этот фермент воздействует на крахмал в течение очень непродолжительного промежутка времени. Его активность проявляется главным образом в желудке до наступления инактивации под влиянием кислой среды желудка. Пища, хорошо смешанная со слюной, может подвергаться действию пталаина в течение 15—30 минут, после чего фермент инактивируется.

Наиболее важные функции слюны — это смачивание пищи и придание ей определенной вязкости, благодаря чему облегчается проглатывание пищевого комка; под действием слюны начинает перевариваться крахмал, превращаясь в декстрины и мальтозу.

Пищеварение в желудке. Проглатываемая пища поступает через пищевод в желудок. Верхняя часть желудка, в которую открывается пищевод, называется фундусом, часть, ведущая в кишечник, — пилоро-антральным отделом. При поступлении пищи происходит растягивание мышечной ткани, и пища задерживается в фундусовой части желудка. Желудок, следовательно, функционирует как орган, сохраняющий еще непереваренную пищу. В процессе пищеварения пища перемешивается с желудочным соком и передвигается к пилорическому отверстию, через которое она поступает в кишечник. Пища в зависимости от ее характера остается в желудке от одного до пяти часов.

В стенках желудка расположено множество мельчайших трубчатых желез, выделяющих желудочный сок. Деятельность этих желез стимулируется разными путями. Вид и запах аппетитной пищи и даже только одна мысль о ней вызывают повышение выделения желудочного сока. Предполагают, что присутствие пищи в желудке вызывает образование гормона гастрина, который диффундирует в кровяной поток и стимулирует выделение секрета желудочными железами. Считают, что гастрин идентичен гистамину, поскольку это

соединение при введении его инъекцией в кровяной поток стимулирует секретирование желудочного сока. Человек в среднем выделяет от 2000 до 3000 мл желудочного сока в сутки.

Желудочный сок. Свежесекретированный желудочный сок представляет собой светло-желтый, сильноокислый раствор, содержащий ферменты пепсин и реннин. Кислотность желудочного сока обусловлена присутствием в нем свободной соляной кислоты, концентрация которой может достигать 0,5%. Пока еще невыяснено, каким образом слизистая оболочка желудка образует такую сильную минеральную кислоту, как HCl. Для объяснения образования соляной кислоты из почти нейтральных жидкостей, таких, как кровь и тканевые жидкости, было предложено несколько теорий. Согласно одной из них, угольная кислота, образуемая из $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ под влиянием фермента угольной анhidразы, вступает в реакцию с хлоридом натрия, давая $\text{HCl} + \text{NaHCO}_3$. Эту теорию подтверждает высокая концентрация угольной анhidразы в железах желудка. Некоторые исследователи считают, что ионы H^+ желудочного сока образуются из продуктов распада глюкозы при участии богатых энергией фосфатных связей АТФ. Кислотность нормального содержимого желудка соответствует 0,2% раствору соляной кислоты, рН колеблется в пределах 1,6—1,8. В некоторых патологических случаях кислотность содержимого желудка может значительно отклоняться от этих величин. Кислотность, превышающую нормальную, называют повышенной кислотностью; такая кислотность часто является симптомом язвы желудка.

Пониженная кислотность может свидетельствовать о заболевании раком и анемией. Определением кислотности желудочного сока часто пользуются в целях уточнения диагноза заболевания.

Пепсин — главный фермент желудочного сока. Его неактивную

форму — пепсиноген — выделяют клетки желудочной выстилки; в присутствии соляной кислоты он превращается в активный пепсин. Пепсин действует на белки пищи, гидролизует их на более мелкие и лучше растворимые молекулы протеоз и пептонов. Оптимум рН для пепсина лежит в пределах от 1,5 до 2,0, что прекрасно соответствует перевариванию белка в нормальном содержимом желудка, рН которого составляет 1,6—1,8.

Реннин — другая протеаза желудочного сока. Этот фермент действует на казеин, главный белок молока, превращая его в растворимый параказеин. Присутствующий в молоке кальций соединяется с параказеином, образуя нерастворимый творог — параказеинат кальция. Это створаживание молока в желудке имеет важное значение, так как в твердом виде оно остается в желудке в течение более длительного времени и подвергается при этом действию пепсина. Особенно важно присутствие реннина в желудке молодых млекопитающих, единственной пищей которых является молоко.

Эвакуация желудка. В процессе пищеварения пища в желудке постепенно приобретает жидкую консистенцию. Волнообразные сокращения мускулатуры желудка приводят к перемешиванию его содержимого с желудочным соком; получающаяся жидкая смесь называется химусом (пищевой кашицей). При выдавливании химуса через пилорическое отверстие привратник расслабляется, что позволяет части содержимого желудка перейти в кишечник. Здесь кислый химус нейтрализуется соком поджелудочной железы и желчью, после чего в кишечник поступает следующая порция химуса. Промежуток времени, необходимый для переваривания в желудке и для его освобождения, зависит от характера принятой пищи. Пища, богатая углеводами, находится в желудке около двух часов, в то время как тяжелая пища, состоящая

из жирных пищевых продуктов и мяса, продолжает оставаться в желудке на протяжении пяти часов.

Переваривание пищи в кишечнике.

Кислый химус из желудка поступает в тонкий кишечник. Первые 25 см тонкого кишечника известны под названием двенадцатиперстной кишки. Роль этой части тонкого кишечника наиболее важна в отношении переваривания. Следующая часть тонкого кишечника называется тощей кишкой, а основная его часть — подвздошной кишкой. Через двенадцатиперстную кишку в кишечник поступает три вида пищеварительного сока, а именно: сок поджелудочной железы, кишечный сок и желчь. Эти соки имеют щелочную реакцию, и они совместно нейтрализуют кислотность химуса.

Сок поджелудочной железы. Поджелудочная железа представляет собой длинный железистый орган, расположенный около двенадцатиперстной кишки. Эта железа выделяет два секрета, один из них, внутренний, инсулин, диффундирует в ток крови и регулирует углеводный обмен. Внешний секрет, который называется соком поджелудочной железы, попадает через протоки в двенадцатиперстную кишку. Выделение сока поджелудочной железы происходит только тогда, когда в двенадцатиперстную кишку поступает химус. Кислота химуса освобождает из слизистой оболочки двенадцатиперстной кишки гормон секретин, который диффундирует в ток крови. Таким образом секретин попадает в поджелудочную железу и стимулирует выделение ее сока. В нормальных условиях в сутки выделяется от 500 до 800 мл сока поджелудочной железы (рН 7,5—8,0).

Ферменты поджелудочной железы. В соке поджелудочной железы находятся ферменты, участвующие в переваривании белков, жиров и углеводов. Протеазами этого сока являются трипсин,

химотрипсин и карбоксиполипептидаза. Две первые протеазы секретируются в виде проферментов — трипсиногена и химотрипсиногена. Трипсиноген активируется энтерокиназой, находящейся в кишечном соке, а химотрипсиноген — трипсином. Эти два фермента действуют на нативные белки, образуя протеозы, пептоны и полипептиды. Оптимум рН для трипсина 8,2. Химотрипсин, в частности, обладает способностью свертывать молоко и может в организме младенцев служить контролирующим агентом, действуя на молоко, которое проходит через желудок, не свернувшись под действием ренина. Карбоксиполипептидаза гидролизует полипептиды, отщепляя аминокислоту от того конца полипептидной цепи, который обладает свободной карбоксильной группой. Конечными продуктами, образующимися при таком воздействии, являются более простые пептиды и аминокислоты.

Липаза поджелудочной железы, стеапсин, гидролизует жиры в смесь диглицеридов, моноглицеридов, жирных кислот и глицерина. Моноглицериды, у которых жирная кислота присоединена к центральному углеродному атому глицерина, трудно поддаются гидролизу, и поэтому именно такие моноглицериды, жирные кислоты и глицерин образуются в качестве главных конечных продуктов переваривания жира. Активность липазы значительно возрастает в присутствии желчи вследствие того, что желчные соли понижают поверхностное натяжение и вызывают эмульгирование жиров.

В соке поджелудочной железы также присутствует амилаза амилопсин, подобная птиалину слюны. Этот фермент расщепляет крахмал до мальтозы; его активность оптимальна в нейтральной или в слабощелочной среде.

Кишечный сок. Кишечный сок (succus entericus) образуется главным образом в двенадцатиперстной кишке; незначительные коли-

чества его выделяются также в тощей и подвздошной кишках. В этом соке содержатся ферменты, причем большая их часть связана со слизистой оболочкой кишечника.

Ферменты кишечника. Наиболее важные ферменты, присутствующие в кишечном соке, — это пептидазы и ферменты, расщепляющие дисахариды, — сахараза, лактаза и мальтаза.

Перевариванию белков в кишечнике способствуют две пептидазы — аминоклопептидаза и дипептидаза. Аминоклопептидаза расщепляет полипептидные цепи, отделяя аминокислоты от того конца цепи, на котором расположена свободная аминокислотная группа. Дипептидаза гидролизует дипептиды, образуя аминокислоты. Таким образом, эти два фермента завершают гидролиз нативных белков, начатый другими ферментами. Оптимальный pH для пептидаз кишечника лежит между 7 и 8.

Присутствующие в кишечном соке три дисахаридазы вызывают гидролиз распространенных дисахаридов: сахарозы, лактозы и мальтозы. Главный источник сахара в пище — тростниковый сахар; молоко содержит лактозу; мальтоза образуется из крахмала при его неполном гидролизе пталином или амилосином. Сахараза, лактаза и мальтаза расщепляют эти дисахариды на составляющие их моносахариды, завершая этим переваривание углеводов.

Желчь. Кроме сока поджелудочной железы и кишечника, в двенадцатиперстную кишку поступает желчь. Хотя в ней ферменты и не содержатся, она тем не менее играет большую роль в пищеварении. Желчь образуется в печени непрерывно; если она не требуется для пищеварения в кишечнике, то происходит ее накопление в желчном пузыре; здесь из желчи удаляется вода, желчь сгущается, благодаря чему в желчном пузыре может поместиться большое ее количество. Если в тонкий кишечник поступает жир, то

освобождается гормон холецистокинин; он попадает в ток крови и вызывает сжатие желчного пузыря. При этом желчь изливается в двенадцатиперстную кишку. У здорового взрослого человека выделяется от 500 до 800 мл желчи в сутки.

Желчь представляет собой горькую на вкус щелочную жидкость от желто-коричневого до зеленого цвета. Обладая щелочной реакцией, она участвует в нейтрализации кислого химуса. Наиболее важной в отношении пищеварения составной частью желчи являются соли желчных кислот. Некоторые компоненты желчи, включая желчные пигменты и холестерин, представляют собой экскретируемые вещества.

Соли желчных кислот. Две наиболее важные соли желчных кислот — это гликохолевоксиловый и таурохолевоксиловый натрий. Выше уже упоминалось, что эти соединения содержат стерное ядро. Главная их функция в пищеварении основана на их способности эмульгировать жиры, что достигается путем понижения поверхностного натяжения. В присутствии солей желчных кислот активность липазы поджелудочной железы (стеапсина) сильно увеличивается. Повышая скорость переваривания жиров, они тем самым косвенно помогают перевариванию белков и углеводов; это объясняется тем, что в значительной части пища состоит из жиров, а жиры обладают свойством обволакивать частицы других компонентов пищи; только после удаления жира все остальные частицы пищи становятся доступными для действия других ферментов.

Желчные пигменты. При разрушении красных кровяных телец гемоглобин окисляется, образуя билирубин, который в печени экскретируется с желчью. Билирубин — главный желчный пигмент; он имеет красноватую окраску. Окисляясь, он превращается в зеленый пигмент, биливердин, а восстанавливаясь, образует коричневый стеркобилин.



Р и с. 225. Многочисленные желчные камни в желчном пузыре.

Стеркобилин — нормальный пигмент каала. Билирубин также способен восстанавливаться и дает при этом уробилин, который в свою очередь, восстанавливаясь, образует уробилиноген. Основной пигмент мочи, урохром, представляет собой смесь уробилина и уробилиногена.

Холестерин. Этот распространенный стерин экскретируется из организма через желчь. Однако при концентрировании желчи в желчном пузыре холестерин иногда осаждается и образует желчные камни (рис. 225). Наиболее широко распространенный тип желчных камней состоит главным образом из холестерина; однако имеются желчные камни и других типов.

Функции желчи. Таким образом желчь выполняет следующие основные функции: 1) способствует нейтрализации кислого химуса; 2) эмульгирует жиры и способствует их растворению; 3) активизирует стеапсин и усиливает его действие; 4) растворяет нерастворимые жирные кислоты и помогает всасыванию жиров; 5) понижает загнивание в кишечнике, стимулируя перистальтику.

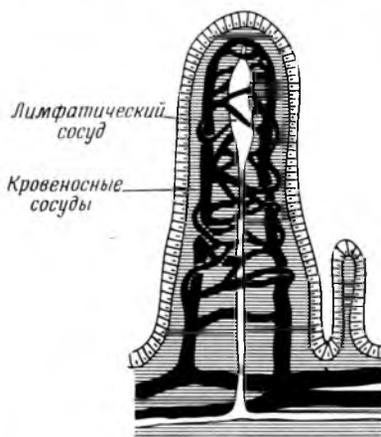
СУММАРНЫЙ ПРОЦЕСС ПИЩЕВАРЕНИЯ

Общий процесс переваривания важнейших видов пищевых продуктов по мере прохождения их по пищеварительному тракту отражен в основных чертах в табл. 17.

ВСАСЫВАНИЕ

Всасыванием называется проникновение конечных продуктов переваривания через стенки тонкого кишечника в кровь и ткани. Пища не всасывается в ротовой полости и очень мало всасывается из желудка.

Тонкий кишечник имеет в длину приблизительно 7,5 м, он предназначен для всасывания. Его эффективная всасывающая поверхность достигает почти 10 м²; она состоит из слизистой оболочки и многочисленных мельчайших пальцевидных образований, называемых ворсинками (рис. 226). Пища обычно остается в тонком кишечнике от 4 до 6 часов, за это время происходит кишечное переваривание и всасывание. Конечные продукты переваривания всасываются через ворсинки в ток крови, или лимфы. Тонкий кишечник человека имеет от 4 000 000 до 5 000 000 ворсинок. Каждая ворсинка состоит из клеток выстилки, которые окружают центральный лимфатический капилляр. Вокруг него



Р и с. 226. Схема строения ворсинки.

Таблица 17

Переваривание углеводов, белков и липидов

Пищевой продукт	Место переваривания	Фермент	Субстрат	Конечные продукты
Углеводы	Ротовая полость Слюна	Птиалин	Крахмал	Декстрины и мальтоза
	Желудок Желудочный сок	Расщепляющих углеводов ферментов нет		
	Кишечник Сок поджелудочной железы Кишечный сок	Амилопсин	Крахмал	Мальтоза
		Сахараза	Сахароза	Глюкоза и фруктоза
		Лактаза	Лактоза	Глюкоза и галактоза
		Мальтаза	Мальтоза	Глюкоза
Белки	Ротовая полость Слюна	Расщепляющих белки ферментов нет		
	Желудок Желудочный сок	Пепсин	Белки	Протеозы и пептоны
		Реннин	Казеин	Параказеин
	Кишечник Сок поджелудочной железы	Трипсин	Белки, протеозы, пептоны	Полипептиды
		Химотрипсин	Белки, протеозы, пептоны	Полипептиды
		Карбоксиполипептидаза	Полипептиды	Пептиды и аминокислоты
Кишечник Кишечный сок	Аминополипептидаза Дипептидаза	Полипептиды Дипептиды	Пептиды и аминокислоты Аминокислоты	
Липиды	Ротовая полость Слюна	Расщепляющих липиды ферментов нет		
	Желудок Желудочный сок	Желудочная липаза	Эмульгированные жиры	Жирные кислоты и глицерин
	Кишечник Сок поджелудочной железы	Стеапсин	Жиры	Жирные кислоты и глицерин

расположена сеть кровеносных капилляров, что обеспечивает быструю циркуляцию крови совсем близко от поверхности. Кровеносные и лимфатические капилляры, выходящие из многих ворсинок, объединяются в более крупные кровеносные и лимфатические сосуды.

Всасывание углеводов. В процессе переваривания сложные молекулы углеводов превращаются в моносахариды — глюкозу, фруктозу и галактозу. Эти моносахариды всасываются непосредственно в ток крови через капиллярные кровеносные сосуды ворсинок и переносятся кровью в печень, где превращаются в гликоген как в запасное вещество для последующего превращения его в глюкозу.

Существуют многочисленные данные, указывающие на то, что слизистая оболочка кишечника обладает свойством избирательной адсорбции, которой не обладает мертвая мембрана. Так, например, сахара гексозы проходят через барьер кишечника с определенной скоростью независимо от их концентрации в кишечнике и против градиента осмотического давления. Точный механизм, посредством которого гексозные сахара всасываются в кишечнике против градиента концентрации, еще не установлен. Возможно, что это происходит с участием процесса фосфорилирования. Моносахариды всасываются с разной скоростью: галактоза быстрее глюкозы, которая в свою очередь всасывается быстрее фруктозы.

Всасывание жиров. Конечные продукты переваривания жиров представляют собой смесь диглицеридов, моноглицеридов, жирных кислот и глицерина. Эта смесь под влиянием солей желчных кислот эмульгируется и всасывается клетками слизистой оболочки тонкого кишечника. Синтез с образованием триглицеридов происходит в эпителиальных клетках слизистой выстилки. Затем триглицериды соединяются с малым количеством белка, образуя липопротеид-

ные частицы, называемые хиломикронами, которые проникают в лимфатические капилляры ворсинок и затем в ток лимфы. Эти богатые липидами частички проходят по более крупным лимфатическим сосудам до грудного протока, откуда попадают в ток крови и переносятся в ткани и в места отложения (депо) жиров. После принятия богатой жирами пищи хиломикроны придают крови молочный вид. Соли желчных кислот, играющие существенную роль во всасывании жира, переносятся портальной кровью в печень и экскретруются в желчь, возвращаясь, таким образом, в кишечник.

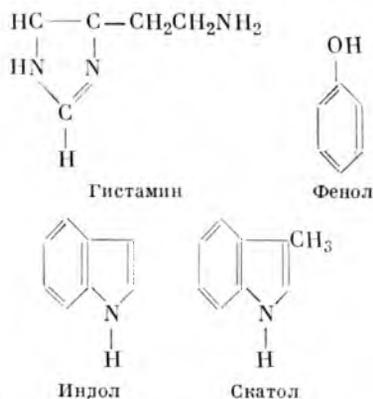
Всасывание белков. При полном переваривании белков образуются аминокислоты, которые всасываются непосредственно в ток крови. Различные аминокислоты, так же как и моносахариды, всасываются слизистой оболочкой кишечника с разной скоростью. Природные изомеры аминокислот (*L*-формы) всасываются быстрее, чем соответствующие *D*-формы. Аминокислоты переносятся к тканям, где они используются для построения новой ткани или окисляются, выделяя энергию. Организм не имеет специального депо для откладывания запасных белков, тогда как для жиров и углеводов они имеются.

Действие бактерий в кишечнике. По мере продвижения к нижнему отделу тонкого кишечника на перевариваемую пищу начинает действовать все большее количество бактерий; особенно много их в толстом кишечнике. Бактерии, находящиеся в кишечнике некоторых животных, например коров, овец и лошадей, играют важную роль в процессе переваривания целлюлозы. Расщепляя ее на более простые углеводы, они делают доступным для организма пищевой материал, который иначе не мог бы подвергнуться действию обычных ферментов.

Под действием бактерий в кишечнике человека протекают два основ-

ных процесса — сбраживание углеводов и гнилостное разложение белков. Простые углеводы, почему-либо не подвергшиеся перевариванию и всасыванию, сбраживаются бактериями, в результате чего образуются газы (водород, углекислый газ и метан) и кислоты (уксусная, молочная и масляная). Газы могут вызывать растяжение кишечника, кислоты же, раздражая слизистую оболочку, могут быть причиной диаррей у детей младенческого возраста. Способ лечения этого заболевания у детей состоит в уменьшении в их пище количества углеводов и питании молоком с высоким содержанием белка при низком содержании углеводов.

Гниение белков в толстом кишечнике приводит к образованию продуктов, которые, всасываясь и попадая в кровь, оказывают токсическое действие. Бактерии расщепляют белки до аминокислот, которые претерпевают дальнейшее разложение, теряя углекислоту или аммиак. Некоторые типичные продукты гнилостного распада в кишечнике — это гистамин, фенол, индол и скатол:



Гистамин обладает ясно выраженными физиологическими свойствами, в то время как индол и скатол обуславливают специфический запах кала. Небольшие количества этих токсических соединений могут всасываться из кишечника в кровь, с током которой они попадают в печень и там обезвреживаются. Индол, например, превращается в нетоксический индикан, который выводится из организма с мочой. Ненормально высокое содержание индикана в моче указывает на то, что в толстом кишечнике происходит чрезмерный гнилостный распад.

ГОРМОНЫ

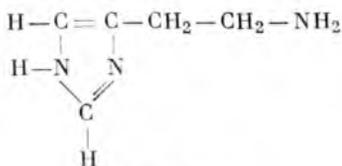
В предыдущих главах были рассмотрены свойства ферментов и их роль в пищеварении. Сотни реакций, протекающих в организме, контролируются специфическими ферментами. Далее будет показано, что обмен веществ сводится к ряду связанных между собой химических реакций, происходящих под воздействием ферментов. Другую важную группу регулирующих агентов составляют гормоны. Эти вещества образуются в особых тканях желез, носящих название эндокринных (рис. 227). Гормоны вырабатываются железами внутренней секреции и поступают непосредственно в кровь. Хотя гормоны, по-видимому, катализируют и регулируют реакции, протекающие в организме, почти тем же путем, как и ферменты, они имеют много особенностей. Ферменты по своей природе — белки, в то время как гормонами могут быть и фенольные производные, и пептиды, и белки, и стеринны. Железы или органы, образующие ферменты, имеют выводные протоки, через которые вырабатываемые ими ферменты попадают в желудок или в кишечник. Действие ферментов более специфично, чем действие гормонов; для первых необходимы проферменты, активаторы и коферменты. Действие же гормона, по-видимому, связано с действием других гормонов. В нормальном орга-

низме основные процессы зависят от эндокринного или гормонального баланса. Нарушения этого баланса приводят к нарушениям обмена веществ. Управляя какой-либо функцией организма, гормон, по-видимому, контролирует ряд реакций, катализируемых специфическими ферментами. Гормоны иногда называют химическими посланцами, так как, образуясь в эндокринной железе, они с током крови переносятся совсем в другую часть тела, где и проявляют свое действие. Обычно гормоны рассматривают в связи с эндокринными железами, в которых они образуются; однако мы рассмотрим здесь и их суммарное действие в организме.

ГОРМОНЫ ПИЩЕВАРИТЕЛЬНОГО ТРАКТА

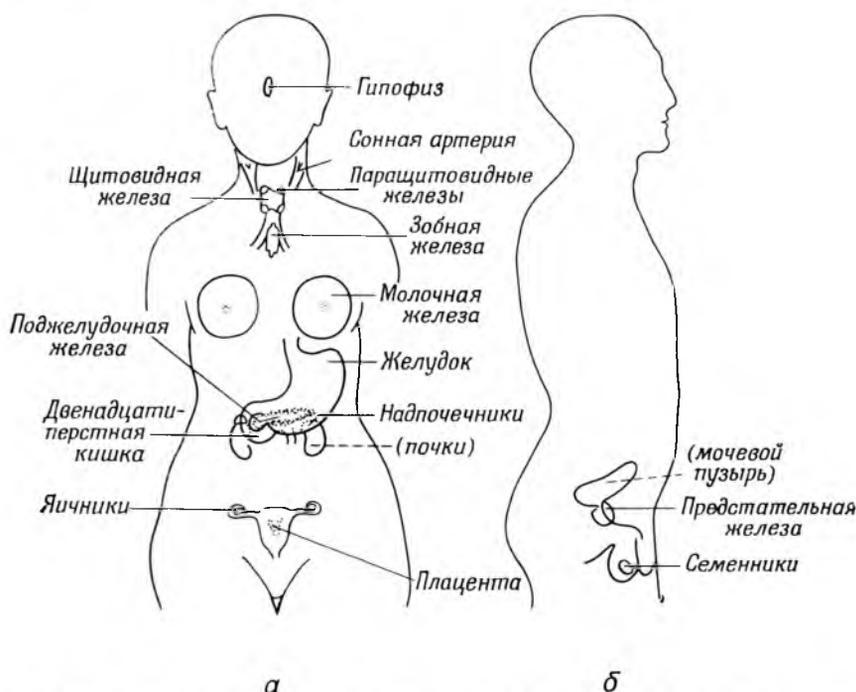
Об этих гормонах вкратце уже говорилось в главе, посвященной пищеварению, в связи с их влиянием на образование пищеварительных соков. Три важнейших гормона пищеварительного тракта — это гастрин, секретин и холецистокинин.

Гастрин вырабатывается слизистой оболочкой пилорического конца желудка. Появление пищи в желудке стимулирует поступление этого гормона в кровь, что в свою очередь приводит к стимулированию выделения желудочного сока. Многие исследователи полагают, что гастрин химически идентичен гистамину. Инъекция гистамина вызывает повышение выделения желудочного сока; этот прием часто используют в практике, когда необходимо получить желудочный сок для анализа.



Гистамин

Секретин образуется в стенках двенадцатиперстной кишки и попадает



Р и с. 227. Расположение желез внутренней секреции в теле человека.

а — железы, свойственные людям обоего пола, а также женские половые железы; *б* — мужские половые железы.

в кровотоке, как только кислое содержимое желудка проходит через пилорический клапан. С кровью он поступает в поджелудочную железу, где и стимулирует выделение ее сока. Было показано, что секретин повышает также выделение желчи и кишечного сока. Секретин выделен в кристаллическом виде, он представляет собой полипептид с молекулярным весом 5000, содержащий большое количество основных аминокислот — лизина и аргинина.

Холецистокинин также вырабатывается в стенках двенадцатиперстной кишки. Присутствие в данном отделе кишечника жира или кислоты заставляет этот гормон стимулировать сокращение желчного пузыря и тем самым обеспечивает поступление желчи в двенадцатиперстную кишку. Его химическая природа неизвестна.

Два других гормона найдены в экстрактах из слизистой оболочки кишечника. Энтерогастрон — гормон, ингибирующий выделение желудочного сока, когда в двенадцати-

перстной кишке находятся большие количества жира. Его химическая структура еще не выяснена, однако известно, что активность этого гормона связана с полипептидным строением. Панкреозимин — гормон, стимулирующий выделение ферментов поджелудочной железой. Его химическое строение также неизвестно.

ГОРМОНЫ ПОДЖЕЛУДОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ

Поджелудочная железа представляет собой большую удлинённую железу, лежащую за желудком. В анатомическом отношении она состоит из тканей двух типов — железистой и островковой. Наружный секрет, или сок поджелудочной железы, образуется в железистой ткани и поступает в кишечник через наружные протоки. Внутренний, или эндокринный, секрет, содержащий гормоны инсулин и глюкагон, выделяется β - и α -клетками тканей островков. Главная функция инсулина и глюкагона — регулирование обмена

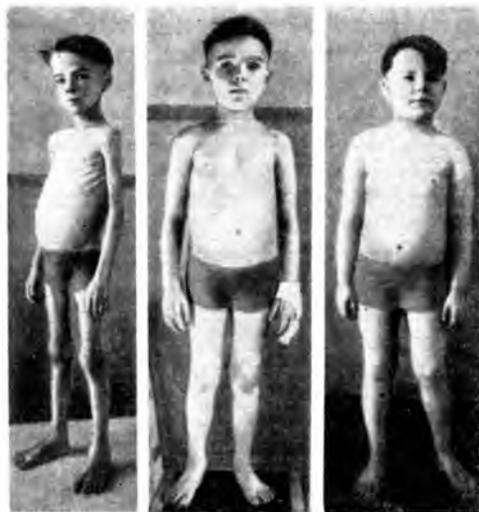
углеводов. Если поджелудочная железа вырабатывает недостаточное количество инсулина, то развивается заболевание, известное под названием сахарный диабет (рис. 228).

Инсулин. Уже в 1889 году было показано, что при удалении поджелудочной железы у животных развивается диабет; однако только в 1922 году Бантинг и Бест разработали метод получения активных экстрактов из панкреатической железы. Это через очень короткий промежуток времени позволило получить инсулин в количествах, достаточных для лечения больных диабетом. В 1926 году этот гормон был получен в кристаллической форме: было найдено, что он представляет собой белок с молекулярным весом около 35 000. Недавно в результате блестящей работы Сэнгера и его сотрудников был определен состав молекулы инсулина с молекулярным весом 6000, состоящей из двух аминокислотных цепочек— А и Б (см. гл. 29). Нативная молекула его, как полагают, состоит из четырех цепочек и имеет молекулярный вес 12 000. Она характеризуется сравнительно высоким содержанием серу-

содержащей аминокислоты, цистина, от которого, как предполагают, зависит физиологическая активность инсулина. При приеме перорально инсулин не действует, так как протеолитические ферменты желудочно-кишечного тракта этот белок гидролизуют и его активность теряется. Инсулин обычно вводят путем инъекций в мышечную ткань больных диабетом.

Активность раствора инсулина выражается в условных единицах. Вначале единицей инсулина называли одну третью часть количества инсулина, необходимого для снижения содержания сахара в крови голодающего кролика, имеющего вес 2 кг, до наступления у него конвульсий (45 мг на 100 мл крови). Единица инсулина, принимающаяся в настоящее время, имеет большую активность, чем прежняя. Одна единица инсулина у человека вызывает окисление 2 г глюкозы. Активность кристаллического инсулина характеризуется 24 единицами на 1 мг. Для получения 1 кг кристаллического инсулина требуется обработка приблизительно 20 т поджелудочной железы животных.

Главная функция инсулина заключается в регулировании окисления глюкозы в организме, что будет более подробно рассмотрено в следующей главе. При инъекции инсулина у больного диабетом снижается содержание сахара в крови, повышается накопление в печени и в мышцах гликогена, скорость образования ацетоновых тел уменьшается. Однако инсулин действует непродолжительное время и его эффект быстро ослабевает. Это приводит к тому, что содержание сахара в крови больного в течение дня постоянно изменяется; поэтому при тяжелых заболеваниях диабетом приходится прибегать к многократным инъекциям. В 1935 году Хейгдом соединил инсулин с протамином (простым белком) и обнаружил, что инъекция такого соединения дает более продолжительный эффект. Действие инсулина становится еще более продолжитель-



Р и с. 228. Ребенок, больной диабетом; до лечения, через два месяца и через один год лечения инсулином.



Р и с. 229. Женщина 26 лет, больная микседемой (слева); та же больная после двух месяцев лечения препаратом высушенной щитовидной железы (справа).

аминокислоты тирозина, содержат йод. Тироксин (Т-4) и триодтиронин (Т-3) образуются и сохраняются в тиреоглобулине, из которого освобождаются при действии протеолитического фермента. Лишь после этого проявляется их действие в организме.

Активность триодтиронина почти вдвое выше активности тироксина; кроме того, он начинает действовать в организме быстрее, чем тироксин. Основная функция гормонов щитовидной железы состоит в регулировании скорости обмена веществ. При наличии избытка гормонов скорость метаболизма повышается, сердцебиение усиливается, пульс учащается, больной теряет в весе, несмотря на повышенный аппетит. Разрушение части железы вследствие болезненного процесса приводит к падению скорости обмена веществ, к ослаблению сердцебиения; больной обычно становится медлительным, полнеет.

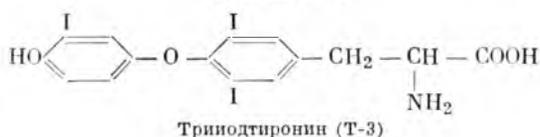
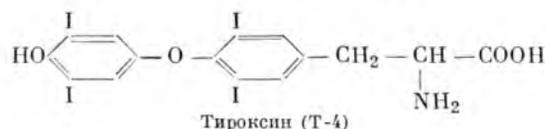
Гипотиреозидизм. Врожденное отсутствие щитовидной железы, а также ее гипофункция вызывает у детей явления кретинизма. Ребенок раз-

вивается ненормально и в физическом и в умственном отношении. Рост его остается карликовым, сухая кожа имеет огрубевший вид, нос приплюснутый, волосы грубые и редкие. При непрерывном, начатом в раннем детстве лечении тироксином ребенок развивается нормально.

Гипотиреозидизм у взрослых называют микседемой; характерные признаки: утолщенная сухая кожа, пониженная температура, ослабленный пульс, грубые волосы, пониженная физическая и умственная активность (рис. 229). Скорость обмена веществ при микседеме замедлена, наблюдается тенденция к повышению веса. При таком типе заболевания лечение тироксином также приводит к улучшению состояния больного.

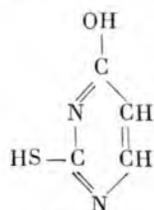
Для образования гормонов щитовидной железы необходим йод; в отсутствие этого элемента она развивается ненормально. В районах, где содержание йода в почве и в питьевой воде низкое, распространен «простой» гипотиреозидизм. В этих условиях больные становятся медлительными, вес их повышается сверх нормы; в общих чертах симптомы заболевания подобны симптомам микседемы, но выражены значительно слабее.

Гипертиреозидизм. В случаях избыточного развития щитовидной железы, иногда вызываемого развитием аденомы или рака, объем железы увеличивается, она начинает вырабатывать повышенное количество гормона. В этом случае симптомы противоположны тем, которые наблюдаются при микседеме. Скорость обмена веществ повышается, сердцебиение учащается, температура тела

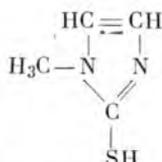


становится выше нормальной, больной теряет вес. Обычно одновременно наблюдается нервная раздражительность и повышенная психическая активность. Типичным симптомом этой болезни служит пучеглазие, откуда болезнь и получила свое название — экзофтальмический зоб (рис. 230).

Зоб. Термин «зоб» указывает на разрастание щитовидной железы, что проявляется в виде опухоли на шее. Щитовидная железа увеличивается как при гипотиреозидизме, так и при гипертиреозидизме. При кретинизме и при микседеме она увеличивается, чтобы выработать необходимое количество гормона. Зоб, развивающийся при гипертиреозидизме, растет вследствие ненормального разрастания функциональной ткани железы, которая при этом вырабатывает избыточное количество гормона. Экзофтальмический зоб обычно лечат или хирургическим путем, или вводят радиоактивный йод с целью удалить или разрушить часть железы. При введении в организм избыточного йода в виде радиоактивного изотопа I^{131} он концентрируется в щитовидной железе так же, как это происходит с природным нерадиоактивным йодом. Излучение радиоактивного изотопа йода оказалось весьма эффективным при лечении экзофтальмического зоба. Некоторые химические соединения ингибируют образование гормонов щитовидной железы, препятствуя превращению неорганического йода в органический. Примерами таких антигипотиреоидных агентов могут служить тиоурацил, пропилтиоурацил и тапазол (1-метил-2-меркаптоимидазол):



Тиоурацил



Тапазол (1-метил-2-меркаптоимидазол)



Р и с. 230. Экзофтальмический зоб у мужчины 27 лет (слева). Скорость основного обмена 87%; тот же больной через четыре месяца лечения радиоактивным I^{131} (справа).

Эти соединения применяются при лечении гипертиреозидизма и для его предотвращения.

Установление диагноза гипер- и гипотиреозидизма на ранних стадиях заболевания затруднено тем, что определенные физические признаки болезни в этот период еще не проявляются. На помощь здесь приходит давно уже применяющееся для этой цели определение скорости обмена веществ, или скорости основного метаболизма (СОМ). Позднее было обнаружено, что в целях диагноза целесообразно определять скорость поглощения щитовидной железой определенной дозы изотопа I^{131} . Определение связанного с белком йода в плазме также дает более ценную информацию, нежели установление величины СОМ.

ГОРМОНЫ ПАРАЩИТОВИДНЫХ ЖЕЛЕЗ

Паращитовидные железы — органы незначительных размеров, вес которых составляет около 0,05 г; две из них прикреплены к щитовидной железе, а две лежат на ее поверхности. Удаление паращитовидных желез приводит животных к гибели в течение нескольких дней.

В 1961 году было обнаружено, что паратиреоидный гормон является белком с молекулярным весом приблизительно 9500, состоящим из одной полипептидной цепочки. Его главная функция заключается в поддержа-



Р и с. 231. Тетания — заболевание, развивающееся при низком содержании в крови кальция. Наблюдается улучшение состояния при инъекции больному экстракта из паращитовидных желез.

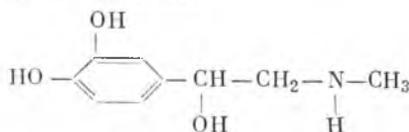
нии нормального содержания кальция в крови (особенно ионов кальция). При удалении паращитовидных желез содержание кальция в крови снижается, в результате чего появляется повышенная нервно-мышечная возбудимость. В пределах нескольких дней развиваются судорожные припадки — тетания и человек погибает в конвульсиях (рис. 231). При инъекции паратиреоидного гормона даже такому больному, у которого уже наступили судороги, наблюдается улучшение его состояния за счет переноса в кровь кальция из костей. Однако повторные инъекции скоро становятся неэффективными, возможно вследствие образования антитормона. Состояние больного гипопаратиреозом можно поддерживать на удовлетворительном уровне при лечении пищей, богатой кальцием и бедной фосфором, с добавлением солей кальция и витамина D₂ или его производного, получившего название дигидротрахистерина.

Развитие на железе раковой опухоли может вызвать острый паратиреозидизм, что приводит к повышению содержания кальция в крови с последующей экскрецией этого элемента с мочой. Длительный гиперпаратиреозидизм, приводит к декальцификации костей, кальцификации мягких тканей и образованию в почках камней, состоящих из фосфата кальция.

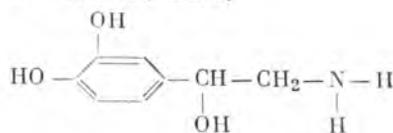
ГОРМОНЫ НАДПОЧЕЧНЫХ ЖЕЛЕЗ

Надпочечники, иногда называемые супрареналами, расположены на верхних частях почек. Это железы небольших размеров, вес каждой составляет приблизительно 10 г. Надпочечник состоит из двух частей: внутренняя часть, называемая медуллой (мозговой или адреналовой слой), окружена внешним слоем, называемым корковой частью надпочечников.

Эпинефрин (адреналин). В медулле образуются два гормона — эпинефрин (адреналин) и норэпинефрин (норадреналин или артеренол). Эти соединения получены синтетическим путем; они относительно просты и, вероятно, образуются из аминокислоты тирозина.



Эпинефрин (адреналин)



Норэпинефрин (норадреналин)

Инъекция адреналина вызывает возбуждение симпатической нервной системы; при этом кровеносные сосуды сжимаются, что приводит к повы-

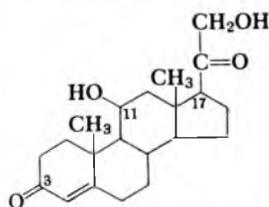
шению кровяного давления, стимулируется сердцебиение, содержание в крови сахара повышается вследствие распада гликогена в печени и мышцах, наблюдается также расслабление (релаксация) гладких мышц. В целом эффект действия инъекции адреналина подобен эффекту, наблюдаемому при сильном эмоциональном потрясении.

Поскольку адреналин обладает способностью повышать содержание сахара в крови, этот гормон часто впрыскивают больным с целью нейтрализации инсулинового шока. Его часто используют в виде смеси с анестезирующим агентом местного действия; такую смесь вводят вокруг оперируемого места с целью вызвать сужение мелких кровеносных сосудов и тем самым уменьшить потерю крови. Вызывая временное повышение кровяного давления, адреналин служит также хорошим средством против шока. Иногда его вводят непосредственно в сердечную мышцу в тех случаях, когда при хирургической анестезии прекращается деятельность сердца. Таким же способом можно заставить биться сердце новорожденного ребенка. Адреналин часто применяют в малых дозах, чтобы снять спазм при бронхиальной астме путем расслабления мышц бронхов.

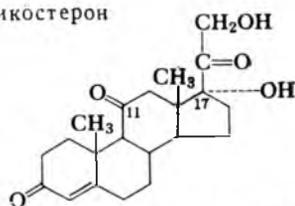
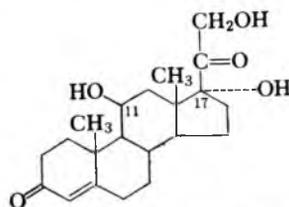
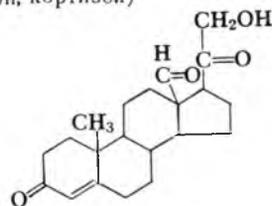
Второй гормон мозгового слоя надпочечников норэпинефрин (нор-адреналин) был выделен позднее. От адреналина он отличается тем, что у него метильная группа у атома азота замещена водородом. Хотя действие нор-адреналина в некоторых отношениях подобно действию адреналина, однако имеются и существенные различия. Так, нор-адреналин не влияет на углеводный обмен и не расслабляет гладкие мышцы, что характерно для адреналина. Поступающие в продажу экстракты адреналина содержат от 1 до 20% нор-адреналина.

Гормоны коркового слоя надпочечников. Корковый слой надпочечников продуцирует группу гормонов,

известную под названием корпина. Некоторые из них были выделены из железы; оказалось, что они обладают близким строением, представляя собой производные стероидного ядра. Типичные стероидные гормоны имеют следующую структуру:



Кортикостерон

11-Дегидро-17-оксикортикостерон
(соединение Е, кортизон)17-Оксикортикостерон
(гидрокортизон, кортизол)Альдостерон
(альдегидная форма)

Первый выделенный гормон коркового слоя надпочечников получил название кортикостерон; оно послужило основой для названия других гормонов, производных этого соединения.

1. Соединения, содержащие кислород в положении С-11 (С — ОН или С = О), проявляют наибольшую активность в углеводном и белковом

обмене. Примерами могут служить кортикостерон, кортизон и кортизол.

2. Гормоны, у которых нет кислорода в положении С-11, наиболее активны в обмене электролитов и воды. Примеры: 11-дезоксикортикостерон и 11-дезоксикортизол.

3. Альдостерон — единственное соединение без метильной группы в положении С-18. Она замещена альдегидной группой, которая может существовать в альдегидной или полуацетальной форме. Альдостерон оказывает мощное влияние на электролиты, его называют минералокортикоидом. В больших дозах он также действует на углеводный и белковый обмен.

Кортикостерон, кортизон и альдостерон — главные гормоны, найденные в крови; кортизол оказывает наибольшее влияние на углеводный и белковый обмен, альдостерон — на электролиты, находящиеся в жидкостях организма. Уже после первых клинических испытаний применение кортизона для лечения ревматического артрита (рис. 232) вызвало значительный интерес. Однако позднее было обнаружено, что через некоторое время после окончания лечения первоначальные симптомы болезни появлялись вновь. Кроме того, использование этого стероида приводило к нежелательным побочным явлениям. В фармацевтической промышленности были получены и опробованы многие другие близкие

кортизону соединения, причем имелось в виду повысить активность этого лекарственного вещества, а также уменьшить его побочное действие. Так, было получено 9-фтор-16-метилпроизводное преднизолон; это стероид, очень близкий по своему строению к кортизону и оказавшийся более эффективным при лечении ревматического артрита (его активность превышает активность кортизона в 100—250 раз). Кроме того, нежелательные побочные явления при использовании этого препарата в значительной степени понижаются.

ЖЕНСКИЕ ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

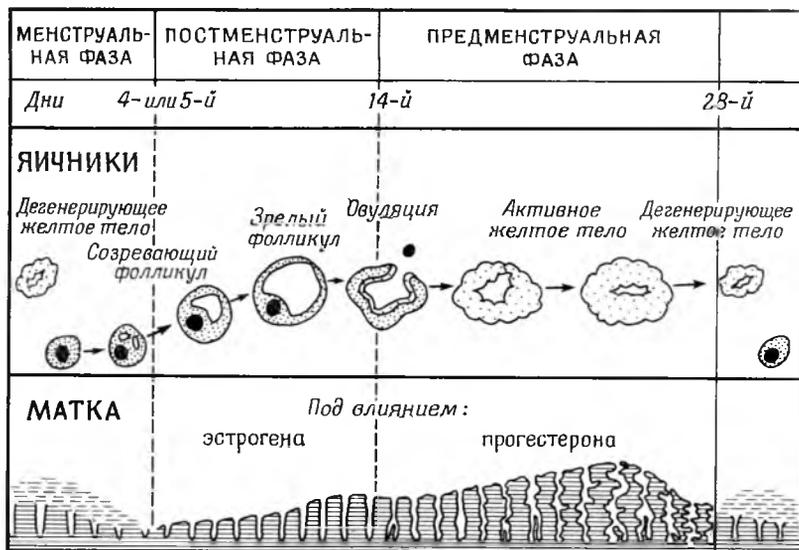
Женские половые гормоны, образующиеся в яичниках, влияют на развитие вторичных половых признаков (на развитие молочных желез, волосяной покров, изменения матки и влагалища), происходящие при половом созревании. Эти гормоны регулируют эструс-цикл (греч. estrus — течка), или менструальный цикл; они также функционируют при беременности. Прежде чем перейти к описанию отдельных гормонов, целесообразно ознакомиться с теми изменениями, которые сопровождают нормальный менструальный цикл женщины (рис. 233).

Яичники представляют собой органы небольшого размера, имеющие форму миндаля; они расположены в полости малого таза с обеих сторон от матки. У новорожденной девочки они наполнены многочисленными неразвитыми яйцеклетками. При наступлении половой зрелости яйцеклетки одна за другой созревают и передвигаются в матку. Яйцеклетки расположены в яичнике внутри мелких, округлых образований, называемых фолликулами. По мере созревания яйцеклетки фолликулы увеличиваются в размере, затем наступает овуляция — фолликул разрывается, освобождая заключенное в нем яйцо. В течение развития фолликула в нем образуется гормон эстрон.

После разрыва фолликул сначала заполняется кровью, а затем боль-



Р и с. 232. Руки больного ревматическим артритом.



Р и с. 233. Схема последовательности стадий менструального цикла.

шими клетками, окрашенными в желтый цвет, развивается «желтое тело» (*corpus luteum*). В «желтом теле» образуется второй гормон — прогестерон. Если освободившееся яйцо не оплодотворилось сперматозоидом, то через некоторое время «желтое тело» замещается рубцовой тканью. В случае же оплодотворения яйца железа продолжает быть активной в течение всего периода беременности. Этот процесс овуляции и развития «желтого тела» у здоровой женщины повторяется через каждые четыре недели в том случае, если не наступает беременность.

В матке до овуляции также происходят изменения. Ее стенки и эпителиальная слизистая оболочка (эндометрий) утолщаются, готовясь к имплантации оплодотворенного яйца. Если яйцо не оплодотворилось, эндометрий остается в ней еще около двух недель после овуляции, затем отпадает и экскретируется. Этот процесс, называемый менструацией, сопровождается кровотечением, которое длится от четырех до пяти дней.

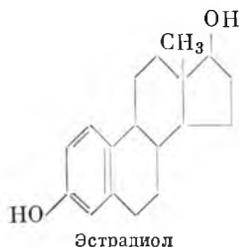
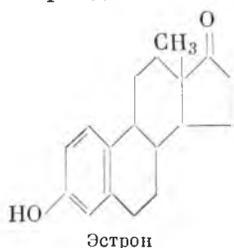
Вкратце полный менструальный цикл можно представить следующим образом. В нормальных условиях продолжительность каждого цикла составляет четыре недели, при-

чем за начало цикла принимают момент начала менструации. От момента прекращения менструации до девятого или десятого дня происходит созревание яйца и фолликула в яичнике. В это время под влиянием эстрогена разрастается эпителиальная слизистая оболочка матки. Приблизительно на четырнадцатый день от начала менструации наступает овуляция, и яйцо попадает в матку. Если яйцо не оплодотворилось, «желтое тело», образовавшееся в яичнике, приблизительно через неделю исчезает. Эпителиальная оболочка (эндометрий) при действии прогестерона сохраняется до ее удаления в процессе менструации. Затем цикл возобновляется.

Если наступила беременность, то «желтое тело» продолжает развиваться, предотвращая дальнейшую овуляцию или менструацию.

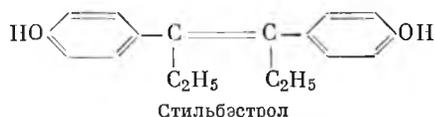
Гормоны фолликула. Жидкость, находящаяся в фолликуле, содержит по меньшей мере два гормона — эстрон и эстрадиол. Эстрон (теелин) был первым гормоном, выделенным из фолликулярной жидкости, однако эстрадиол (дигидротеелин) оказался более активным соединением, и, возможно, именно он является основным

гормоном фолликула. Эти соединения в химическом отношении близки стероидам:



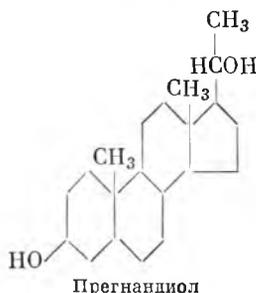
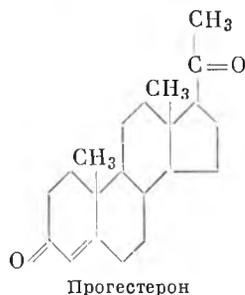
Во время беременности эти два соединения в значительном количестве выделяются с мочой. Близкие к ним соединения, такие, как эстриол, также выделены из мочи беременных, однако их эстрогенное действие значительно ниже, чем действие фолликулярных гормонов. Как уже указывалось, функция эстрогенов заключается в их влиянии на развитие вторичных половых признаков при половом созревании, а также на регенерацию эпителиальной оболочки матки в первой половине менструального цикла.

Синтетическое соединение, стильбэстрол, представляющее собой производное *p*-оксибензола, обладает активностью, в 3—5 раз превосходящей активность эстрогена.



Низкая цена и эффективность при оральном приеме делают стильбэстрол важным терапевтическим средством. Он был с успехом применен в птицеводстве, поскольку его эстрогенное действие оказалось ценным при откорме молодых петушков на мясо.

Гормон «желтого тела». Гормон, вырабатываемый «желтым телом», называется прогестероном. В организме прогестерон превращается путем восстановления в прегнандиол, затем он экскретируется с мочой. Эти два соединения по химическому строению близки эстрогенам:



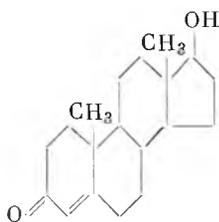
Главная функция прогестерона — подготовка эндометрия матки к имплантации оплодотворенного яйца. При наступлении беременности этот гормон способствует сохранению зародыша в матке и развитию молочных желез перед лактацией.

В течение ранних стадий беременности в матке образуется округлый, плоский орган — плацента, который связывает организм матери и плода. Во время беременности в плаценте образуются гормоны, главным образом эстрон, а также гормон, ингибирующий возобновление нормального менструального цикла.

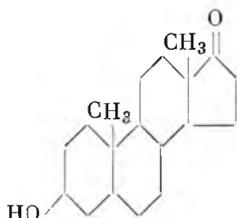
МУЖСКИЕ ПОЛОВЫЕ ГОРМОНЫ

Мужские половые гормоны вырабатываются в семенниках, которые представляют собой две овальные железы, находящиеся в мошонке. В семяобразующих клетках, находящихся в семенниках, образуются спермато-

зоиды, готовые к плодотворению созревшего яйца. Наряду со сперматогенными клетками, создающими сперматозоиды, в семенниках имеются также интерстициальные (промежуточные) клетки, в которых образуется гормон тестостерон. Этот гормон, вероятно, превращается и в другие соединения, такие, как андростерон, которые затем экскретируются с мочой. Из мочи мужчин был выделен также дегидроандростерон, однако он оказался менее активным, чем два указанных гормона. Строение мужских половых гормонов, или андрогенов, близко строению эстрогенов:



Тестостерон



Андростерон

Главная функция андрогенов в организме мужчины — это их влияние на развитие вторичных половых признаков, таких, как низкий голос, рост бороды и пр. Эти гормоны также контролируют функционирование желез, связанных с процессом размножения (семенных пузырьков, предстательной железы, Куперовых желез).

Мужские признаки не развиваются при удалении семенников до достижения половой зрелости; голос остается высоким, борода не растет, характер отложения жира напоминает отложение жира в женском организме. Кастрацию молодых животных широко применяют в скотоводстве. Такие животные гораздо быстрее на-

бирают вес, чем некастрированные; кроме того, их мясо обладает более высоким качеством.

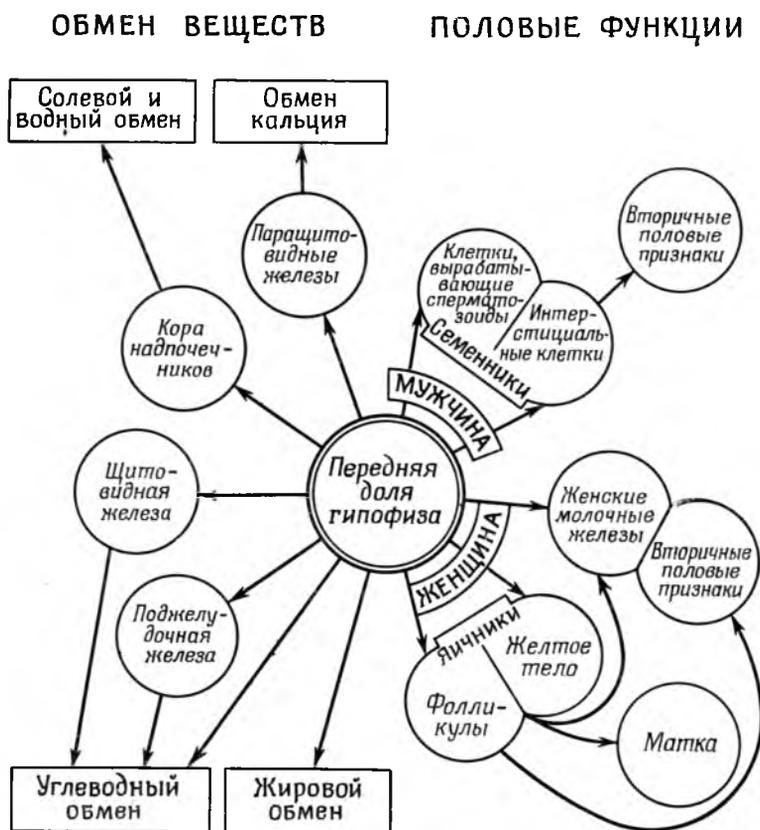
ГОРМОНЫ ПИТУИТАРНОЙ ЖЕЛЕЗЫ (ГИПОФИЗА)

Питуитарная железа (гипофиз) представляет собой весьма небольшой по объему орган, вес которого составляет около 0,6 г. Он расположен у основания головного мозга и состоит из передней и задней долей, соединенных между собой полоской эпителиальной ткани, известной под названием средней доли гипофиза. Передняя доля вырабатывает ряд гормонов, необходимых для правильного функционирования других эндокринных желез. Поэтому ее часто называют основной железой эндокринной системы. Поскольку каждая из двух долей гипофиза вырабатывает особые гормоны, они будут рассмотрены отдельно.

Гормоны передней доли. Гормоны передней доли гипофиза являются полипептидами или белками; их аминокислотный состав уже известен, известен и их молекулярный вес. Этой железе приписывают многочисленные физиологические функции (рис. 234). Однако здесь рассматриваются только те из них, которые твердо установлены.

Гормон роста. Это активное вещество передней доли гипофиза контролирует рост молодых животных. Гормон, полученный из гипофиза человека, представляет собой полипептид с неразветвленной цепочкой, содержащий 240 аминокислотных остатков; его молекулярный вес составляет примерно 27 000. Недостаток этого гормона у детей приводит к карликовому росту. Так, всем известные лилипуты, выступающие в цирке, обычно страдают гипофизарной недостаточностью. В противоположность кретинам тело таких карликов имеет правильные формы, рассудок у них нормальный.

Повышенное выделение гормона роста у детей обычно происходит



Р и с. 234. Схема связи гормонов передней доли гипофиза с половыми функциями и с обменом веществ.

вследствие поражения железы аденомой, в результате чего развивается гигантизм. Весьма вероятно, что большая часть «великанов», которых также можно увидеть выступающими в цирке, в детстве страдала повышенной активностью гипофиза. При избыточном образовании гормона роста у взрослого человека развивается заболевание, выражающееся в явлениях акромегалии. Акромегалия характеризуется непропорциональным усилением роста костей лица, рук и ног.

Гонадотропные гормоны. Яичники женщины и семенники мужчины иногда называют гонадами. Передняя доля гипофиза содержит вещества, которые воздействуют на образование половых гормонов. Фолликулостимулирующий гормон

контролирует рост фолликул и стимулирует образование фолликулярных гормонов. У мужчины этот гормон регулирует функцию клеток, вырабатывающих сперматозоиды. Лютеинизирующий гормон стимулирует образование «желтого тела» и прогестерона; у мужчины этот фактор контролирует образование андрогенов в интерстициальных клетках семенников. От соотношения этих двух гормонов зависят разные стадии менструального цикла и нормальное протекание беременности.

Лактогенный гормон. Этот гормон, называемый пролактином, выделен в кристаллическом виде. Он представляет собой белок с молекулярным весом около 25 000; определен также аминокислотный состав этого гормона. Прولاктин сти-

мулирует начало лактации молочных желез, уже подготовленных должным образом гонадотропными гормонами. Во время беременности пролактин тормозится веществом, находящимся в плаценте, которое стимулирует развитие молочных желез. Когда плацента прекращает свое существование, пролактин получает возможность стимулировать образование молока, после чего наступает лактация.

Тиреотропный гормон. Тиреотропный гормон стимулирует развитие щитовидной железы и выделение его секрета. Предполагают, что этот гормон является мукопротеидом с молекулярным весом около 10 000. При удалении передней доли гипофиза щитовидная железа атрофируется и перестает продуцировать необходимое количество тироксина; вследствие этого происходит уменьшение скорости обмена веществ. При инъекции подопытным животным экстрактов, содержащих этот гормон, наблюдается увеличение щитовидной железы и развитие признаков, характерных для экзофтальмического зоба.

Адренотропный или адренокортикотропный гормон. Этот гормон стимулирует рост и функционирование коры надпочечников. Адренокортикотропный гормон, обычно называемый АКТГ, представляет собой полипептид, содержащий 23 аминокислоты; его молекулярный вес 3200. Недавно он был синтезирован Гофманом и его сотрудниками. Этот полипептид используют при лечении ревматоидного артрита, острой ревматической лихорадки и других забо-

леваний, при лечении которых применяют кортизон. Инъекция АКТГ стимулирует образование кортизона, а также других гормонов коры надпочечников.

Диабетогенный гормон. Инъекция экстрактов из передней доли гипофиза вызывает у животных стойкий диабет, а также истощение островковой ткани поджелудочной железы. Этот эффект может вызываться присутствующим в гипофизарном экстракте диабетогенным фактором; АКТГ и гормон роста проявляют аналогичное действие. Поэтому наличие самостоятельно существующего диабетогенного фактора пока еще окончательно не установлено.

Гормоны задней доли гипофиза. Задняя доля гипофиза вырабатывает по меньшей мере два гормона — питоцин и питрессин. Питоцин, или окситоцин, вызывает при инъекции сокращение гладкой мускулатуры матки. Этот гормон часто используется в акушерской практике для сокращения матки после рождения ребенка и тем самым для предотвращения кровотечения.

Питрессин, или вазопрессин, стимулирует снижение периферических кровеносных сосудов и вызывает стойкое повышение кровяного давления. Иногда его применяют вместо эpineфрина при шоке, используя стойкий эффект его действия. Питрессин, кроме этого, влияет на образование мочи. Инъекция больному несахарным диабетом этого вещества значительно понижает объем выделяемой мочи. Полагают, что этот гормон влияет на процесс реабсорбции воды почечными канальцами.

ОБМЕН УГЛЕВОДОВ

В разделах, посвященных биохимии, которые предшествовали данной главе, рассматривалась химия трех главных пищевых веществ, их переваривание в организме и всасывание. Ткани и клетки организма входят в контакт с молекулами, составляющими пищу, только после того, как они попадают в кровь, лимфу и в другие жидкости организма.



Р и с. 235. Глюкозу как источник углеводов часто вводят внутривенно больным, неспособным принимать пищу.

Обменом веществ называют всю совокупность реакций, происходящих в организме при его развитии, работе, а также в процессе расщепления тканей или пищи; эти реакции служат источником энергии. За последние годы изучению процессов обмена веществ было посвящено так много исследований, что все вновь открытые циклы превращений и реакций не представляется возможным подробно описать в этой книге.

Обмен углеводов по мере накопления сведений раскрывается как все более сложный процесс, поскольку вновь устанавливаемые факты требуют внесения некоторых изменений в уже сложившиеся представления о механизмах реакций. В этой главе делается попытка рассмотреть вопрос в целом, оставляя в стороне менее существенные детали.

САХАР КРОВИ

Три важнейших моносахарида — глюкоза, фруктоза и галактоза — главные конечные продукты переваривания углеводов. Эти моносахариды поступают в кровь и с током крови, через воротную вену, попадают в печень. Фруктоза и галактоза в печени фосфорилируются ферментами, затем преобразуются в глюкозу или подвергаются превращениям, подобным тем, которые претерпевает глюкоза. Поэтому обмен углеводов в основном сводится к обмену глюкозы (рис. 235).

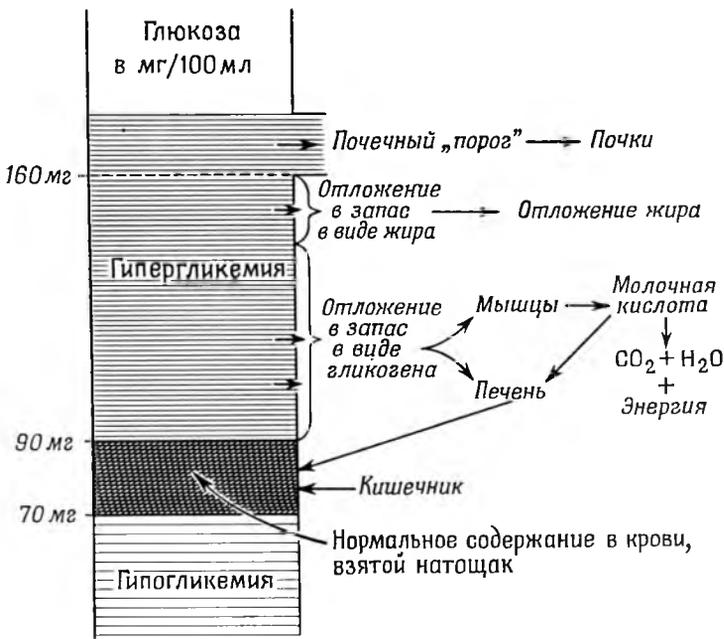
Обычно в 100 мл крови содержится от 70 до 90 мг глюкозы. Это количество называют нормальным содержанием глюкозы в крови человека, взятой натощак. После принятия пищи, имеющей в своем составе углеводы, содержание глюкозы в крови повышается, временно вызывая состояние гипергликемии. При большой физической нагрузке, а также при длительном голодании содержание сахара в крови может упасть ниже нормального содержания в крови, взятой натощак, что приводит к состоянию гипогликемии. После принятия обычной пищи содержа-

ние глюкозы в крови достигает уровня, характерного для гипергликемии; оно может вернуться к нормальному уровню в результате следующих процессов: 1) превращения в запасные вещества (в виде гликогена и в виде жира), 2) окисления с выделением энергии, 3) экскреции через почки.

Значение этих факторов в регулировании содержания сахара в крови и, следовательно, в противодействии наступлению гипергликемии показано на рис. 236. Расстояния между горизонтальными линиями можно сравнить с делениями термометра, у которого вместо градусов нанесены миллиграммы глюкозы в 100 мл крови. При энергичном всасывании углеводов из кишечника содержание сахара в крови повышается, вызывая временную гипергликемию. Для того чтобы понизить концентрацию глюкозы в крови до нормальной, печень задерживает глюкозу, превращая ее в запасную форму — гликоген. Мышцы также обладают способностью понижать содержание глюкозы в крови, превращая глюкозу в гликоген

или окисляя ее с выделением энергии. Если содержание сахара в крови продолжает повышаться, то глюкоза может превращаться в жир, который накапливается в местах его отложения. Эти четыре процесса обычно регулируют содержание глюкозы в крови, предотвращая возможность наступления гипергликемии; но в том случае, когда в съеденной пище находилось большое количество углеводов и содержание сахара в крови превысило среднюю величину, равную 160 мг глюкозы в 100 мл, избыток его экскретируется через почки. Концентрацию сахара в крови, при которой почки начинают экскретировать глюкозу, называют почечным «порогом»; эта величина составляет от 150 до 170 мг в 100 мл крови.

Кроме приведенных выше факторов, содержание глюкозы в крови регулируется и другими более специфическими реакциями, протекающими в печени, и гормонами. Печень, например, обладает способностью как извлекать сахар из крови, так и пополнять его содержание в крови. При гипергликемии печень прекра-



Р и с. 236. Факторы, влияющие на содержание глюкозы в крови.

щает подачу сахара в кровь и начинает накапливать его в виде гликогена. При голодании она снабжает кровь глюкозой, образующейся за счет расщепления гликогена, а также из других пищевых веществ, таких, как аминокислоты или глицерин. Эти процессы осуществляются печенью при участии ряда гормонов.

Инсулин. Большую роль в углеводном обмене и в регуляции содержания сахара в крови играет гормон инсулин. В противоположность действию других гормонов он понижает концентрацию сахара в крови, усиливая превращение глюкозы в гликоген как в печени, так и в мышцах, способствуя надлежащему окислению глюкозы в тканях, а также недопуская расщепления гликогена печени с образованием глюкозы. Инсулин действует на процесс фосфорилирования глюкозы с образованием глюкозо-6-фосфата, являющегося первой ступенью гликогенезиса, или образования гликогена. В отсутствие достаточного поступления инсулина превращение внеклеточной глюкозы во внутриклеточный глюкозо-6-фосфат задерживается.

Сахарный диабет. Сахарный диабет развивается в результате недостаточного образования инсулина в поджелудочной железе. В отсутствие инсулина происходит нарушение механизмов, способствующих отложению сахара в виде гликогена, что приводит к заметному повышению содержания сахара в крови. Обычно глюкоза экскретируется с мочой вследствие того, что превышен почечный «порог». Нарушение окисления углеводов приводит к образованию избытка кетоновых тел. Многие из этих веществ кислые по своей природе, поэтому при недостатке инсулина наступает острый ацидоз, приводящий к диабетической коме, в результате которой часто наступает смерть больного диабетом. При инъекции достаточной доли инсулина углеводный обмен нормализуется и указанные симптомы не появляются (рис. 237).



Р и с. 237. Инсулин представляет собой белок, поэтому его нельзя принимать через рот. Больных диабетом учат делать инъекции инсулина собственноручно.

Эпинефрин (адреналин). Это вещество вырабатывается в надпочечниках. Его действие антагонистично действию инсулина в том отношении, что он способствует расщеплению гликогена в печени с образованием глюкозы. Усиленная секреция адреналина наступает как следствие сильного эмоционального возбуждения, например страха или гнева. В этих случаях адреналин вызывает образование глюкозы из гликогена печени и увеличение содержания сахара в крови. Благодаря такой реакции организма часто обеспечивается питание органов глюкозой во время интенсивной работы. Развивающаяся в результате этого гипергликемия часто приводит к превышению почечного «порога» и к экскреции глюкозы с мочой.

Глюкагон. Этот гормон также повышает уровень сахара в крови, усиливая гликогенолиз, или распад гликогена в печени с образованием глюкозы. Глюкагон получил свое название соответственно контролируемым им процессам; его часто называют ГГФ, или гипергликемический-гликогенолитический фактор.

Гормоны коры надпочечников. Эти гормоны, особенно те, у которых в положении 11 находится кислород, влияют на углеводный обмен. Они стимулируют повышение образования сахара в печени, их действие, следовательно, антагонистично действию инсулина.

Гормоны передней доли гипофиза. К этим гормонам относятся гормон роста, АКТГ и диабетогенный фактор; все они являются антагонистами инсулина, повышающими содержание сахара в крови.

Хотя общий контроль над содержанием сахара в крови зависит от печени и общего действия ряда гормонов, вполне очевидно, что в нормальном процессе обмена главную роль играет инсулин. Это важный фактор, контролирующей сахарный диабет.

Глюкозурия. Наличие в моче значительного количества глюкозы называют глюкозурией. Если при обычном анализе мочи обнаруживается положительная реакция Бенедикта, то обычно предполагают, что у больного диабет. Однако глюкозурия может вызываться и рядом других причин, о которых говорится ниже.

Пищевая глюкозурия. Это недолговременный тип глюкозурии, являющейся результатом приема внутрь большого количества сахара. Сахар всасывается так быстро, что организм не успевает превращать его достаточно быстро в гликоген и таким образом поддерживать содержание сахара в крови ниже почечного «порога». После экскреции избытка сахара уровень содержания глюкозы становится нормальным.

Почечный (рeнальный) диабет. При почечном диабете глюкоза экскретуруется с мочой вследствие того, что у данного лица почечный «порог» ненормально низок; это вызывает экскрецию глюкозы даже при ее нормальном содержании в крови.

Эмоциональная глюкозурия. Повышение содержа-

ния сахара в крови в этом случае вызывается выделением эпинефрина (адреналина) под влиянием эмоционального возбуждения. Если при этом повышается почечный «порог», то наступает глюкозурия. Этот тип глюкозурии могут вызвать, например, особенно трудный экзамен или эмоциональное напряжение при спортивных состязаниях.

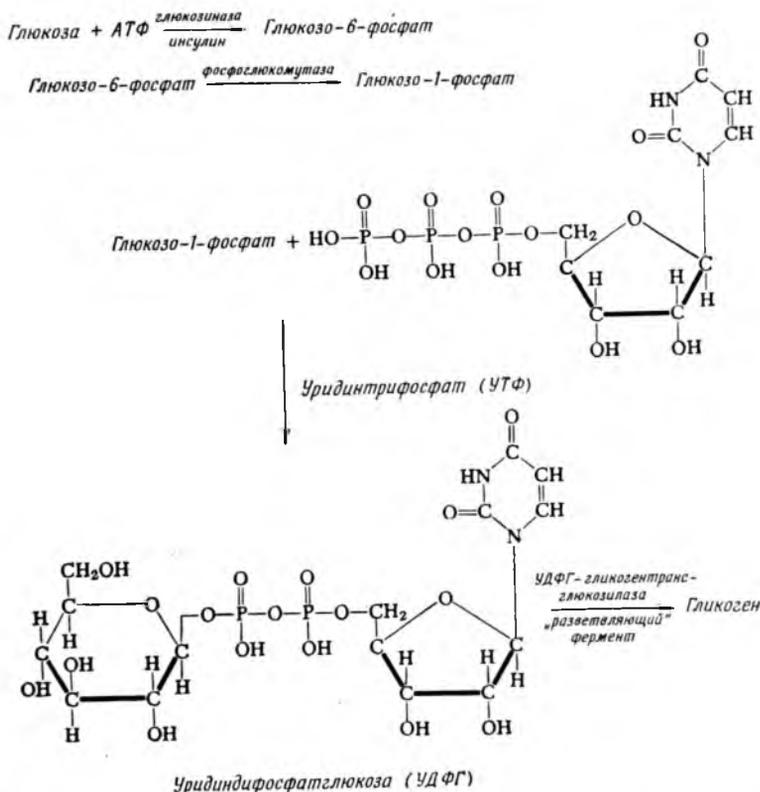
Ложная глюкозурия. Положительную реакцию по Бенедикту может обнаруживать моча, взятая на последних стадиях беременности и в период лактации. В этом случае реакцию дает присутствующая в моче лактоза, поэтому подобный тип глюкозурии и называют «ложной».

ГЛИКОГЕН

Гликоген — это полисахарид, состоящий из остатков глюкозы, соединенных главным образом 1,4-гликозидной связью. Молекула гликогена чрезвычайно велика, его молекулярный вес составляет от 5 000 000 до 100 000 000. Глюкозные остатки образуют разветвленную цепочку, поэтому молекула гликогена имеет «древовидную» структуру.

Избыточная глюкоза, поступившая при всасывании, откладывается в печени в виде запасного гликогена. В нормальных условиях этот орган содержит около 100 г гликогена, но его может накапливаться и до 400 г. Гликоген печени легко превращается в глюкозу, поэтому он является резервом, за счет которого организм получает глюкозу, если ее содержание в крови падает ниже нормального. Образование гликогена из глюкозы называется гликогенезом, а превращение гликогена в глюкозу — гликогенолизом. Мышцы также способны накапливать глюкозу в виде гликогена, но мышечный гликоген превращается в глюкозу не так легко, как гликоген печени.

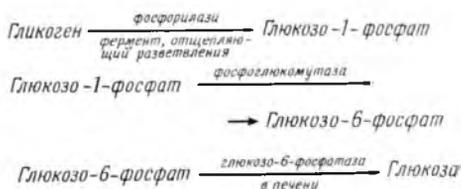
Гликогенез. Процесс гликогенеза — это не простое превращение глюкозы в гликоген. Как мы видели



выше, инсулин влияет на образование глюкозо-6-фосфата путем фосфорилирования глюкозы. Эта реакция представляет собой первую ступень в процессе гликогенеза. Глюкозо-6-фосфат затем, при действии фермента фосфоглюкомутазы, превращается в глюкозо-1-фосфат. Этот последний вступает в реакцию с уридинтрифосфатом (УТФ) с образованием активного нуклеотида, уридиндифосфатглюкозы (УДФГ). В присутствии разветвляющего фермента и фермента УДФГ-гликоген-трансглюкозилазы активированные молекулы глюкозы в УДФГ соединяются гликозидными связями, образуя гликоген. Эти реакции можно представить в виде схемы, приведенной в верхней части страницы.

Гликогенолиз. Процесс гликогенолиза освобождает глюкозу, причем она поступает в ток крови для поддержания там необходимого содержания сахара во время голодания, а

также для образования энергии, обеспечивающей сокращение мышц. В печени реакция начинается действием фермента фосфорилазы, которая расщепляет 1,4-гликозидные связи гликогена. Другие ферменты помогают расщеплять глюкозо-1-фосфат, который подвергается влиянию действующего в обратном направлении фермента фосфоглюкомутазы, образующего глюкозофосфат. Специфически действующий фермент печени, глюкозо-6-фосфатаза, отсутствующая в мышцах, расщепляя глюкозо-6-фосфат, образует глюкозу. Эти реакции можно представить следующим образом:



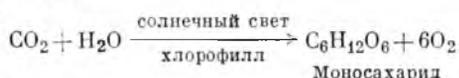


Цикл Кребса

(путь прямого окисления или пентозофосфатный путь). Этот путь предполагает прямое окисление глюкозо-6-фосфата до 6-фосфоглюконовой кислоты с последующим образованием пентоз и конечных продуктов — фруктозы и глицеринового альдегида. Оба конечных продукта могут включаться в схему превращений по Эмбдену — Мейергофу с образованием пировиноградной и молочной кислот.

ФОТОСИНТЕЗ

Углеводы образуются в клетках растений из углекислоты и воды. Эти два соединения в присутствии солнечного света и хлорофилла вступают друг с другом в реакцию, образуя пентозы, триозы, фруктозу и более сложные сахара. Хлорофилл представляет собой производное протопорфирина, содержащее магний. Этот пигмент находится в хлоропластах зеленых листьев. Первоначально реакцию между углекислотой и водой, приводящую к синтезу углеводов, представляли следующим образом:



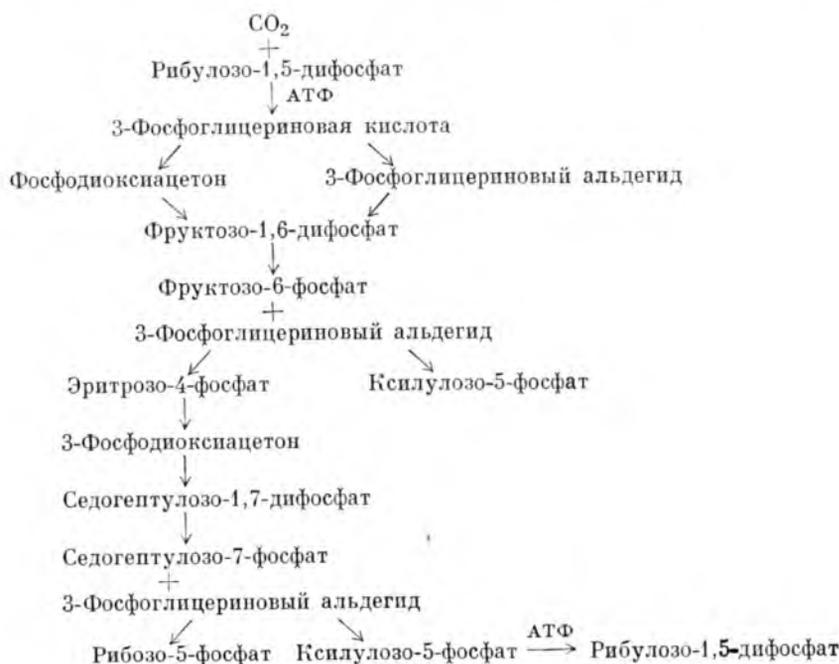
Этот процесс, в котором растения используют энергию солнечного света для образования питательных веществ, называется фотосинтезом. Хотя фотосинтез представлен здесь простой химической реакцией, на самом деле он осуществляется по сложному механизму, изучению которого были посвящены многочисленные исследования. Применение изотопов и радиоактивных меток оказало огромную помощь исследователям этого вопроса. Так, например, применение в качестве метки изотопа кислорода O^{18} показало, что выделяющийся при фотосинтезе кислород образуется из молекул воды, а не из молекул углекислоты. Если зеленый лист поместить в атмосферу, содержащую C^{14}O_2 , то радиоактивный углерод очень быстро появляется в промежуточных продуктах, содержащих два, а также три углеродных атома, а затем в глюкозе и в крахмале. Реакция, в которой происходит выделение кислорода, требует солнечной энергии, поэтому ее называют световой реакцией. Включение в углеводы углерода не зависит от энергии света и поэтому называется темновой реакцией.

Процесс фиксации углекислоты при фотосинтезе состоит из ряда реакций. Эти реакции сопряжены одна с другой; в результате происходит превращение световой энергии в энергию химических связей. Некоторые из реакций, происходящих при фотосинтезе, указаны на схеме, помещенной в нижней части страницы.

Приведенный здесь цикл показывает, что углекислота и АТФ используются с образованием фруктозо-6-фосфата, который может включиться в синтез глюкозы и других более сложных сахаров. Схема фиксации CO_2 также показывает, что некоторые из соединений могут превращаться в соединения, участвующие в цикле Кребса.

ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕВОДОВ В ЖИРЫ

Широко известно, что пища, богатая углеводами, вызывает тучность. Организм обладает способностью превращать углеводы в жиры, однако механизм этого превращения еще неясен. Глицерин жира легко может образоваться из глицеринового альдегида, являющегося промежуточным продуктом углеводного обмена, путем восстановления альдегидной группы в спиртовую. Возможно, что длинные цепочки жирных кислот образуются путем конденсации нескольких молекул таких простых соединений, как ацетальдегид, который содержит два атома углерода.



ОБМЕН ЖИРОВ

В предыдущей главе подчеркивалось, что энергия, необходимая для многих протекающих в организме процессов, выделяется при обмене углеводов. Богатым источником энергии является также жир, отлагающийся в жировых тканях. Калорийность жиров больше чем вдвое превышает калорийность углеводов и белков. Поэтому важнейшее значение в качестве резервных пищевых веществ имеют именно углеводы и жиры; организм получает большую часть необходимой для него энергии за счет окисления углеводов и жиров.

Хотя главным источником энергии служат жиры, однако большую роль в обмене липидов играют также фосфолипиды, глюколипиды и стерины. Они не откладываются в депо жира, но являются важными компонентами тканей, участвующих в переносе жиров; эти соединения также участвуют во многих реакциях обмена веществ, протекающих в клетках. Обмен жиров, или триглицеридов, имеет большое значение для питания, поэтому рассмотрению этой проблемы в данной главе будет уделено особое внимание.

ЛИПИДЫ КРОВИ

Факторы, влияющие на содержание липидов и сахаров в крови, до известной степени сходны. Концен-

трация жиров в крови повышается после принятия пищи и затем вновь снижается. Это происходит вследствие отложения липидов в качестве резерва, окисления их и экскреции.

Конечными продуктами переваривания жира в организме являются моно- и диглицериды, жирные кислоты и глицерин. В процессе всасывания эти вещества ресинтезируются в триглицериды, которые, соединяясь с небольшим количеством фосфолипидов, стерина и белка, образуют капельки — хиломикроны, поступающие затем в сосуды лимфатической системы. Через грудной лимфатический проток содержимое лимфатических сосудов поступает в кровоток; если пища была богата жирами, то при этом хиломикроны вызывают опалесценцию плазмы, придающую ей молочнообразный вид. Хиломикроны содержат больше 85% триглицеридов, приблизительно 8% фосфолипидов, 4% холестерина, 2% белка, а также незначительное количество глюколипидов и неэтерифицированных жирных кислот.

Содержание липидов в крови постоянно изменяется; оно возрастает по мере их всасывания из кишечника, их синтеза и поступления из жировых тканей; оно снижается в результате их отложения в жировых тканях, окисления с выделением энергии, использования в синтетических процессах образования составных частей тканей, а также вследствие их выделения в кишечник. Обычно в плазме определяют нормальное содержание липидов в крови, взятой натощак; среднее содержание липидов в крови молодого человека следующее:

	<i>Содержание, мг в 100 мл</i>
Всего липидов	550
Нейтральный жир	150
Фосфолипиды	200
Общий холестерин	150

В плазме триглицериды, фосфолипиды и холестерин соединены с белком в липопротеидные комплексы. Эти липопротеиды связываются с а-

и β -глобулиновыми фракциями плазменных белков и в такой форме доставляются к местам их использования. В крови всегда присутствует небольшое количество неэтерифицированных жирных кислот (НЭЖК), которые для передвижения их к местам использования связываются с альбуминной фракцией плазмы. Считают, что эти свободные жирные кислоты являются наиболее активной формой участия липидов в обмене веществ. Их содержание связано с мобилизацией жира, накапливающегося в жировых тканях, и с воздействием ряда гормонов.

ЗАПАСНЫЕ ЖИРЫ

Содержание жира в кровотоке может понижаться вследствие откладывания его в виде резерва в разных жировых тканях. Расположенная под кожей ткань, где накапливаются запасные жиры, обычно называется подкожной жировой клетчаткой. Однако значительные количества жира могут откладываться также в таких органах, как почки, сердце, легкие и селезенка. Запасные жиры такого типа служат для поддержания нормальной деятельности этих органов, а также для защиты их от повреждений.

В течение многих лет считали, что запасный жир, отложенный в жировых тканях, относительно инертен и используется организмом по мере необходимости только в качестве горючего. Такое положение можно сравнить с откладыванием денег в банк на черный день. Однако изучение подобных жировых отложений и использования их организмом, проведенные с жиром, в жирные кислоты которого был введен дейтерий, изменили эту точку зрения. В настоящее время считают, что запасный жир находится в динамическом состоянии, причем входящие в его состав жирные кислоты постоянно заменяются жирными кислотами, поступающими с пищей.

Состав запасного жира у разных животных имеет свои характерные

особенности. При содержании в корме больших количеств жира его состав влияет на качество запасного жира животного, причем этот жир может приобрести нежелательные для потребителя свойства. Например, на юге свиньям часто скармливают масло хлопчатника и арахиса, в результате чего их запасный жир становится мягким, а качество бекона и ветчины снижается. Поэтому для получения более твердого жира таких животных перед продажей переводят на корм, содержащий жиры с насыщенными жирными кислотами.

О ж и р е н и е. Ожирение вызывается избыточным отложением запасного жира в жировых тканях. Лишь в незначительном числе случаев ожирение развивается вследствие нарушения активности ряда эндокринных желез; как правило, оно возникает вследствие потребления пищи в большем количестве, чем это необходимо для организма. Большая часть пищи, съедаемой взрослым человеком, расходуется на образование энергии, а избыток откладывается в виде запасного жира. Худощавые люди обычно деятельнее полных и могут потреблять большее количество пищи, не прибавляя в весе. Многие люди едят все, что им хочется, но их вес в течение долгого времени остается почти постоянным. По-видимому, эта устойчивость веса контролируется аппетитом; люди, склонные к полноте, обладают ненормально повышенным аппетитом, а у тех, кто теряет вес, он понижен. Худой человек может прибавить в весе, принимая большее, чем это для него необходимо, количество пищи; полный человек теряет вес, если принимает меньшее количество пищи, чем это необходимо для удовлетворения энергетических затрат.

СИНТЕЗ ТКАНЕВЫХ ЛИПИДОВ

Такие липиды, как фосфолипиды, глюколипиды и стерины, представляют собой важные компоненты клеток, протоплазмы и различных тка-

ней организма. Они также выполняют специальные функции, принимая участие в механизме свертывания крови и в переносе липидов в крови. Жир, отлагающийся в тканях, окружающих различные органы, отличается по соотношению насыщенных и ненасыщенных кислот от пищевого жира; отсюда следует, что он образуется путем синтеза. Важнейший орган, осуществляющий синтез липидов, — печень. Печень способна синтезировать фосфолипиды и холестерин, она может модифицировать все жиры, содержащиеся в крови, удлинняя или укорачивая цепочки жирных кислот, превращая их в насыщенные или в ненасыщенные.

Лецитин участвует в доставке жиров в различные ткани и может влиять на окисление жиров. Другой важный фосфолипид — кефалин, играющий существенную роль в процессе свертывания крови. Из жиров, поступающих с пищей, в организме синтезируются специальные жиры и масла — жир молока, разные стеролы, естественный жир, выделяемый кожей головы, воск в ушах и т. д.

ОКИСЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

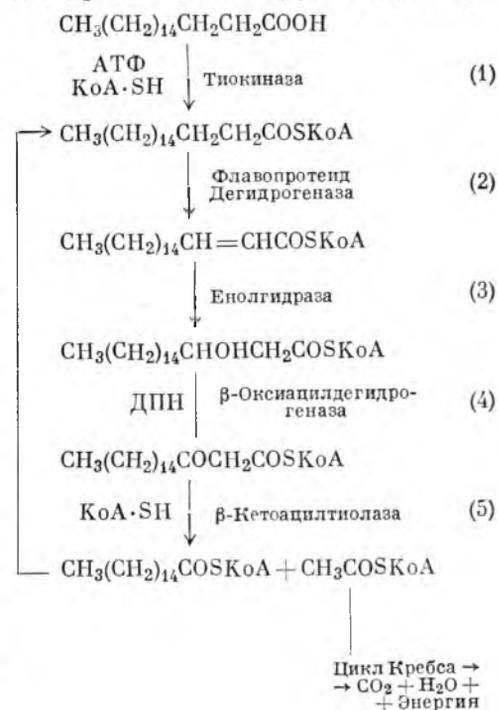
Жирные кислоты, образующиеся при расщеплении любых липидов, особенно жиров, в конечном итоге полностью окисляются в организме, давая CO_2 , воду и энергию. Глицериновая компонента жиров превращается в глицериновый альдегид, который включается в цепь реакций трехуглеродных производных, образующихся при обмене углеводов.

Окисление жирных кислот осуществляется посредством ряда протекающих при действии определенных ферментов и кофакторов реакций, которые приводят к образованию ацетил-кофермента А. Молекулы ацетил-кофермента А включаются затем в цикл Кребса, приводящий к образованию CO_2 , H_2O и выделению энергии. Уже ранние исследования Кнопа, проведенные в 1904 году, установили, что жирные кислоты окисляются у бета-углеродного ато-

ма с последующим отщеплением двууглеродных фрагментов. В своей теории бета-окисления он показал, что при расщеплении 18-углеродной жирной кислоты до двууглеродной кислоты на каждой стадии процесса отщепляется молекула уксусной кислоты.

За последние годы теория Кнопа нашла свое подтверждение в ряде тщательно выполненных работ по изучению участия в указанных реакциях ферментов и кофакторов. Эти работы показали, что основным ключевым соединением этих реакций является не уксусная кислота как таковая, а ацетил КоА.

Превращение длинной цепочки жирной кислоты в производное КоА, имеющее на 2 углерода меньше, чем исходная молекула, и в молекулу ацетил КоА осуществляется посредством пяти реакций. Эти реакции приводятся ниже в виде схемы. Наиболее важной является первая реакция (1), в которой молекула жирной кислоты активизируется путем ее превращения в производное КоА. За этой реакцией активирования следует дегидрогенизация (2), гидратация



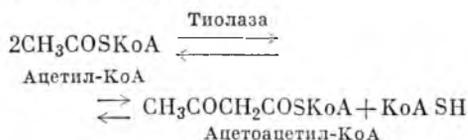
(3), новая дегидрогенизация (4) и реакция расщепления (5). Получающийся в реакции (5) 16-углеродный продукт вновь подвергается тем же пяти реакциям; это приводит к уменьшению цепочки еще на два углеродных атома. Процесс повторяется до тех пор, пока не останется только ацетил-КоА. Молекулы ацетил-КоА, образующиеся в реакции (5), включаются в цикл лимонной кислоты (Кребса) и в конечном итоге образуют CO_2 , H_2O и энергию.

ОБРАЗОВАНИЕ КЕТОНОВЫХ ТЕЛ

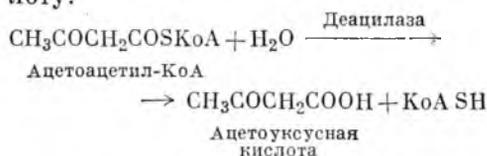
К кетоновым, или ацетоновым, телам относятся ацетоуксусная кислота, β -оксималяная кислота и ацетон. В крови здорового человека они присутствуют в очень незначительных количествах, которые составляют в среднем около 0,5 мг в 100 мл крови. Кроме того, ежедневно с мочой выделяется около 100 мг кетонových тел. Эти количества и в крови и в моче можно считать ничтожными. Но в условиях голодания, а также при заболевании сахарным диабетом их содержание значительно возрастает. Вообще образование кетонových тел усиливается при любых условиях, вызывающих нарушение углеводного обмена, что влечет за собой усиление обмена жиров, необходимого для удовлетворения энергетических потребностей орга-

нанизма. Такое состояние называют кетонемией.

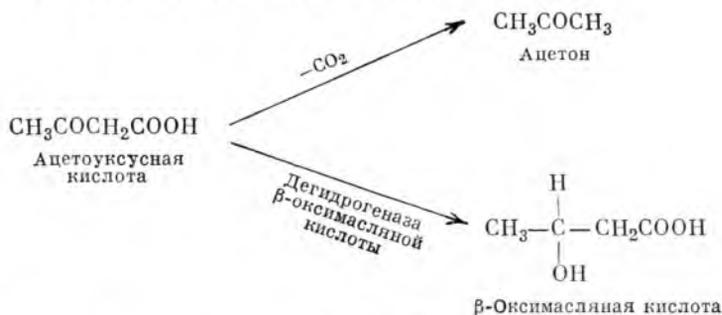
жучочного вещества в процессе бета-окисления жирных кислот. Она может также образоваться путем конденсации двух молекул ацетил-КоА. Оба способа ее образования можно представить следующей, обычной обратимой реакцией:



В печени содержится фермент деацетилаза, который легко превращает ацетоацетил-КоА в свободную кислоту:



Другой реакцией, которая приводит к образованию в печени свободной ацетоуксусной кислоты, является конденсация ацетил-КоА с ацетоацетил-КоА; затем продукт этой реакции расщепляется с образованием ацетоуксусной кислоты и ацетил-КоА. Кетонные тела образуются также из ацетоуксусной кислоты: ацетон — путем ее декарбоксилирования, а β -оксималяная кислота — под действием специфического фермента, как показано на схеме, приведенной ниже:



Реакция превращения свободной ацетоуксусной кислоты, образовавшейся в печени, в ацетоацетил-КоА протекает с малой скоростью. Поэтому ацетоуксусная кислота может частично использоваться на синтез дру-

гих ацетоновых тел, вместе с которыми попадает в кровоток и поступает в периферические ткани и мышцы. В этих тканях свободная кислота превращается в ацетоацетил-КоА и затем окисляется обычным путем. При голодании, а также при диабете количество образовавшихся в печени ацетоновых тел превышает то количество, которое мышцы и периферийные ткани способны окислить; это приводит к накоплению кетонных тел, т. е. к кетонемии. Образовавшийся ацетон, будучи летучим веществом, может выделяться через легкие; этим объясняется тот фруктовый запах, который ощущается в дыхании больных диабетом. Ацетоуксусная и β -оксимасляная кислоты нейтрализуют щелочные буферные вещества крови и тканевых жидкостей, вызывая ацидоз. В результате острого диабета, а также продолжительного голодания может образоваться настолько большое количество этих кислот, что буферная емкость крови может оказаться недостаточной для их нейтрализации; происходит сдвиг рН в кислую сторону до уровня, при котором больному угрожает коматозное состояние. Такое состояние — диабетическая кома, вызванная ацидозом, может в некоторых случаях привести к смерти.

ОБМЕН ФОСФОЛИПИДОВ (ФОСФАТИДОВ)

В обмене фосфолипидов многое еще остается неясным, однако установлено, что они участвуют во многих важных жизненных процессах. Их молекулы обладают свойством более легко диссоциировать, чем молекулы других липидов, поэтому фосфолипиды лучше растворимы в воде, понижают поверхностное натяжение на границе раздела воды и жира и участвуют в системе переноса электронов в тканях. Они имеют тенденцию концентрироваться на клеточных мембранах и, возможно, участвуют в транспортных механизмах, переносящих жирные кислоты и липиды через стенки кишечника, а

также из печени и жировых тканей в другие ткани организма. Доказательством роли фосфолипидов, как переносчиков липидов, служит то, что они входят в состав липопротеидов плазмы. Фосфолипиды являются также важными компонентами механизмов свертывания крови; сфингомиелин представляет собой один из основных компонентов миелиновой оболочки нервов.

Фосфолипиды пищи, по всей вероятности, расщепляются ферментами на составляющие их части в желудочно-кишечном тракте. В течение последних лет большая часть фосфолипидов получена синтетически с применением предшественников и промежуточных соединений, меченных изотопами. Синтез лецитина, например, осуществлен реакцией цитидиндифосфатхолина и 1,2-диглицерида. Посредством подобной реакции синтезированы фосфатидилэтанолламины или кефалины. Сфингомиелины синтезированы путем реакции N-ацилсфингозина с цитидиндифосфатхолином.

ОБМЕН СТЕРИНОВ

В обмене стеринов рассматривается главным образом обмен холестерина и его производных. Исследованию синтеза холестерина и его взаимоотношений с другими стероидами посвящено особенно большое число исследований. Применение как стабильных, так и радиоактивных изотопов позволило показать, что холестерин может синтезироваться из двууглеродных соединений, таких, как ацетил-КоА, а также из ацетоацетил-КоА и других промежуточных соединений. Главные промежуточные соединения в синтезе холестерина показаны на следующей схеме: ацетил-КоА \rightarrow ацетоацетил-КоА \rightarrow \rightarrow мевалоновая кислота \rightarrow сквален \rightarrow \rightarrow ланостерин \rightarrow зимостерин \rightarrow десмостерин \rightarrow холестерин. Холестерин образуется во многих тканях, но в основном он синтезируется в печени. Холестерин занимает ключевое положение в синтезе таких важных

стероидов, как желчные кислоты, половые гормоны, гормоны коры надпочечников и витамин D. Холестерин в печени распадается с образованием желчных кислот, однако некоторое его количество попадает в желчь неразрушенным.

Как уже указывалось, присутствие холестерина в желчи может привести к его концентрированию на нерастворимых частицах и образованию желчных камней. Содержание холестерина в крови, по всей вероятности, зависит как от поступления с пищей стерина, так и от его синтеза в печени. При значительном повышении содержания в крови холестерина происходит отложение его в виде бляшек в аорте и более мелких артериях. Это явление, известное под названием атеросклероза или артериосклероза, наблюдается у лиц пожилого возраста; оно часто приводит к сердечной

или сосудистой недостаточности. Значительные усилия исследователей направлены на попытки снизить содержание холестерина в крови таких больных и этим смягчить проявления заболевания.

ВЗАИМОСВЯЗЬ УГЛЕВОДНОГО И ЖИРОВОГО ОБМЕНОВ

Уже давно было выяснено, что в организме углеводы могут превращаться в жиры. При скармливании животным глюкозы, меченой C^{14} , этот изотоп обнаруживали затем в жирных кислотах печени и в других тканевых жирах. Процесс превращения жира в углевод в течение долгого времени оставался неясным; не вызвала сомнений тесная связь глицериновой компоненты жира с трехуглеродными промежуточными соединениями углеводного обмена, однако

Углеводный обмен



доказать прямую связь между жирными кислотами и глюкозой было более сложно. Но после того как была установлена роль ацетил-КоА как в углеводном, так и в жировом обмене, стало очевидным, что ацетил-КоА, образовавшийся при окислении жирных кислот, может включаться в цикл Кребса совершенно так же, как и ацетил-КоА, образо-

вавшийся из пировиноградной кислоты. Совсем недавно было показано, что у страдающего диабетом животного жирные кислоты, меченные изотопом C^{14} , превращались в глюкозу, меченную этим изотопом. Взаимосвязь между обменом углеводов и жиров в организме можно представить в виде схемы, приведенной на предшествующей странице.

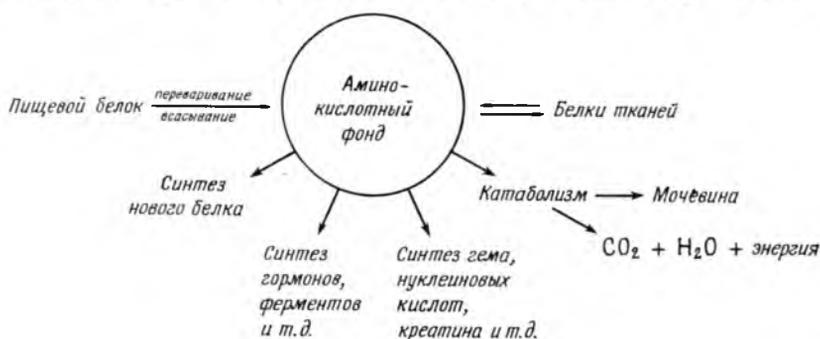
БЕЛКОВЫЙ ОБМЕН

В обмене белков участвуют чрезвычайно сложные молекулы; их сложность заключается не только в том, что они построены приблизительно из двадцати разных аминокислот, но также и в том, что содержание этих аминокислот, а также последовательность их расположения в молекулах различны. Это приводит к образованию самых разнообразных белков. Все тканевые белки животных, принадлежащих к разным видам, а также белки разных органов и желез имеют специфическое строение и состав. Белки иного типа — это белки ферментов и гормонов, плазменные белки, белок гемоглобина, а также белки различных нуклеопротеидов. Проблема анаболизма, т. е. синтеза белков, необходимых для роста и развития организма, еще далека от разрешения. Процесс катаболизма, или расщепления белков, при котором осво-

бождается энергия, состоит из многих метаболических реакций общего типа, а также из многих других реакций, которые специфичны для обмена каждой из двадцати с лишним аминокислот, входящих в состав белка.

Конечные продукты переваривания белков — аминокислоты — всасываются через слизистую оболочку кишечника, поступают в кровотоки и по системе воротной вены доставляются в печень, откуда попадают во все ткани организма.

Некоторые поступающие в печень аминокислоты задерживаются и используются в протекающих в печени реакциях; с другой стороны, печень выделяет в кровь те аминокислоты, которые в ней синтезировались. В кровь поступают также аминокислоты, образовавшиеся в других тканях при катаболизме (расщеплении) их белков. Белки и аминокислоты не накапливаются в виде запасных отложений, как накапливаются продукты углеводного и жирового обмена. Для целей обмена может использоваться временный аминокислотный фонд, образующийся при повышении концентрации аминокислот за счет процессов их всасывания, синтеза, а также образования при расщеплении белков. Этот аминокислотный фонд доступен для всех тканей и может использоваться в процессах синтеза вновь образующихся тканевых белков, белков крови, гормонов, ферментов и небелковых азотистых веществ, таких, как креатин и глутатион. Взаимоотношения между аминокислотным фондом и обменом белков можно представить в общих чертах в виде схемы, приведенной ниже:



ДИНАМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ БЕЛКОВ ОРГАНИЗМА

До конца тридцатых годов нашего века считалось, что белки организма взрослого человека представляют собой устойчивые молекулы, энергия же образуется за счет расщепления большей части аминокислот, поступающих с пищей. Полагали, что лишь незначительная часть пищевых аминокислот используется для восполнения израсходованных тканевых белков.

Метод меченых атомов позволил глубоко разобраться в вопросах обновления белков в организме. Шенгеймер и его сотрудники с помощью меченых атомов показали, что тканевые белки находятся в состоянии динамического равновесия. При включении в корм животного какой-либо аминокислоты, меченой по азоту, в тканях этого животного обнаруживали около 50% внесенного изотопа N^{15} . Большую часть меченого азота находили не в той аминокислоте, в составе которой вводили с пищей изотоп N^{15} , а в других аминокислотах. Это показывает, что аминокислоты тканевых белков непрерывно обмениваются на аминокислоты из аминокислотного фонда; отсюда следует и то, что белки организма являются чрезвычайно лабильными соединениями.

Последующие исследования показали, что скорость обновления аминокислотных молекул у разных тканевых белков варьирует весьма значительно. Так, скорость обновления белков печени и плазмы, выраженная через период полуобмена аминокислот, равна 6 дням, в то время как для белка мышцы она составляет 180 дней, а для некоторых белков-коллагенов — 1000 дней.

СИНТЕЗ БЕЛКА

Процесс синтеза белка протекает в теле непрерывно, причем особенно интенсивно в тех тканях, где обновление происходит с большой скоростью. В организме ребенка и любого растущего животного формирование

новых тканей идет непрерывно, поэтому и потребность в аминокислотном фонде у них наибольшая. Организм отбирает из этого фонда отдельные аминокислоты, необходимые ему для синтеза белка, и использует их для построения различных белковых молекул. Ткани, в особенности печень, способны синтезировать ряд аминокислот, однако некоторые должны поступать с пищей; только при этом условии в аминокислотном фонде будет в наличии полный и необходимый набор аминокислот, используемых для синтеза.

Незаменимые аминокислоты. Незаменимыми называются аминокислоты, которые организм неспособен синтезировать, а следовательно, они должны поступать с белком пищи. Если какая-либо незаменимая аминокислота в пище отсутствует, то организм не будет в состоянии синтезировать белок тканей; если эта аминокислота не поступает с пищей в течение более длительного промежутка времени, то азотистый баланс организма станет отрицательным, произойдет потеря веса, количество белка в плазме понизится, разовьется отек. Обширные лабораторные исследования, проведенные на крысах путем скормливания им искусственно составленного пищевого рациона, позволили установить, что для роста незаменимыми аминокислотами являются следующие: гистидин, метионин, аргинин, триптофан, треонин, изолейцин, лейцин, лизин, валин, фенилаланин.

Опыты Роуз и сотрудников, проведенные в университете штата Иллинойс, показали, что для поддержания азотистого баланса у человека необходимы все указанные аминокислоты, за исключением гистидина и, возможно, аргинина.

Многие белки, обычно присутствующие в пище, не содержат ту или иную незаменимую аминокислоту (или даже несколько их). Например, в желатине отсутствует триптофан; поэтому желатина — неполноценный белок. Если бы в пище ребенка

ляет огромный интерес. В настоящее время быстро накапливаются сведения о генетических кодах, связанных с молекулами ядерной ДНК, назначением которых является управление последовательностью расположения аминокислот в данном белке. Не так уж трудно представить себе,



как происходит синтез простого белка, такого, как инсулин, последовательность расположения аминокислот и поперечных связей которого известны. Нерешенными остаются вопросы о механизмах, определяющих пространственное расположение полипептидных цепочек, последовательность различных поперечных связей, а также физиологическая активность ферментов, гормонов и молекул вирусов.

ОБМЕН АМИНОКИСЛОТ

Аминокислоты метаболического фонда, не сразу используемые для синтеза белков, могут вступать в ряд реакций обмена веществ. Одни из этих реакций ведут аминокислоты по пути катаболизма (расщепления); сюда относятся дезаминирование, образование мочевины и выделение энергии. С другой стороны, они могут участвовать в образовании новых аминокислот посредством реакций реаминирования и переаминирования. Дезаминирование, реаминирование, переаминирование и образование мочевины являются процессами, свойственными всем аминокислотам; поэтому эти процессы играют очень важную роль в обмене белков.

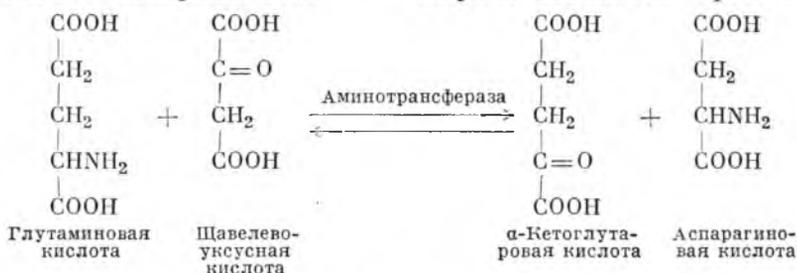
Дезаминирование. Общей реакцией катаболизма аминокислот является отщепление их аминогруппы с образованием аммиака и кетокислоты. Процесс носит название окислительного дезаминирования; он катализируется ферментами, называемыми оксидазами аминокислот, обнаружен-

ными в тканях печени и почек. Указанные ферменты отнимают от аминокислоты водород с образованием иминокислоты, которая затем подвергается гидролизу, образуя кетокислоту и аммиак. Приведенная ниже формула иллюстрирует этот типичный для аминокислот процесс:

Дальнейшая судьба кетокислоты зависит от типа той аминокислоты, из которой она образовалась. Вообще говоря, катаболизм каждой аминокислоты требует особого изучения. Так, например, глицин представляет собой простейшую аминокислоту, однако в обмене веществ он может участвовать в образовании муравьиной и уксусной кислот, этаноламина, серина, аспарагиновой кислоты, жирных кислот, рибозы, пуриновых и пиримидиновых оснований и протопорфирина. Таким образом, глицин может играть важную роль в обмене углеводов, жиров, белка, нуклеиновых кислот и гемоглобина, что является прекрасной иллюстрацией взаимоотношений, существующих в организме между разными типами обмена. Другие аминокислоты также претерпевают сложные метаболические превращения, описание которых выходит за пределы данной книги. Обычно аминокислоты разделяют на гликогенные и кетогенные, подчеркивая тем самым их способность образовывать глюкозу и гликоген, т. е. участвовать в углеводном обмене, или же вступать в реакции обмена липидов и образовывать кетоновые тела.

Переаминирование. Процесс дезаминирования приводит к образованию множества кетокислот, которые способны присоединять аминогруппу с образованием новой аминокислоты. Существование этого процесса реаминирования убедительно подтверждается опытами Шёнгеймера, проведенными с применением меченых атомов. Главный механизм превращения в

организме кетокислот в аминокислотах известен под названием переаминирования. Вначале были изучены те реакции, в которых участвовали глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Глутаминовая кислота, например, может в присутствии аминотрансферазы вступать в реакцию со щавелевоуксусной кислотой, в результате чего образуется новая кетокислота, α -кетоглутаровая и новая аминокислота — аспарагиновая.

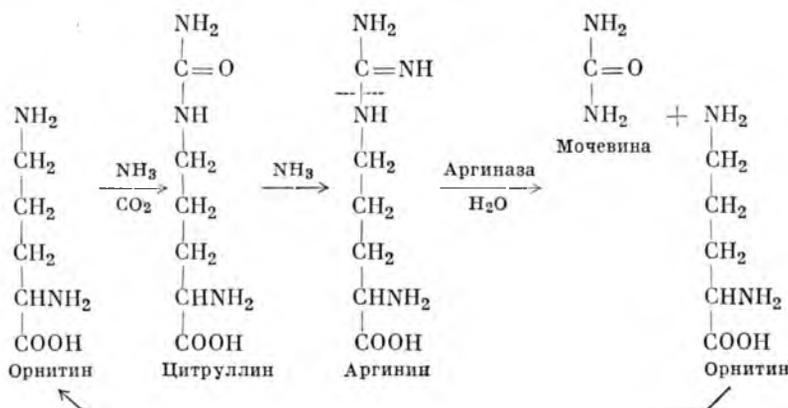


Фермент, катализирующий эту реакцию в сыворотке крови, называют СГЩА (сывороточная глутамат-щавелевоуксусная кислота-аминотрансфераза). Резкое повышение содержания этого фермента в сыворотке крови указывает на инфаркт миокарда — сердечное заболевание, поражающее мышцу сердца. Имеется много специфических аминотрансфераз, служащих катализаторами переноса аминогруппы от аминокислот на различные кетокислоты. Реакции переаминирования играют роль важного связующего звена в обмене углеводов, жиров и белков. Кетокислоты независимо от пути их образования

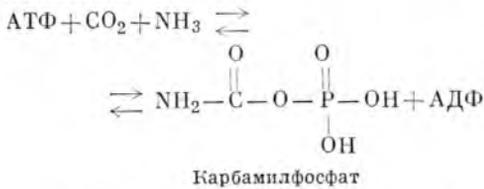
могут использоваться для синтеза аминокислот с последующим их включением в белки тканей.

Образование мочевины. Аммиак, углекислота и вода — продукты деаминации и окисления аминокислот, — соединяясь, образуют мочевины. Образование мочевины происходит в печени в результате ряда довольно сложной серии реакций, впервые описанной Кребсом и его

сотрудниками. Аммиак и углекислота, соединяясь с аминокислотой орнитин, дают другую аминокислоту — цитруллин. К цитруллину присоединяется еще одна молекула аммиака, в результате чего синтезируется аминокислота аргинин, которая затем гидролизруется ферментом аргиназой, присутствующей в печени, давая мочевины и орнитин. Последний может вновь дать начало указанному циклу, соединяясь с аммиаком и углекислотой, образующимися при расщеплении белка. Схема этого так называемого орнитин-цитруллин-аргининового цикла приведена ниже:



В течение последних лет выяснены детали механизма этого цикла. Оказалось, что орнитин превращается в цитруллин не путем прямого присоединения углекислоты и аммиака; он вступает в реакцию с соединением, получившим название карбамилфосфат, которое образуется из АТФ, CO_2 и NH_3 в присутствии особого фермента:



Образование аргинина — также не просто реакция цитруллина с аммиаком; сначала происходит присоединение аспарагиновой кислоты с образованием аргининянтарной кислоты; затем это соединение расщепляется на аргинин и фумаровую кислоту.

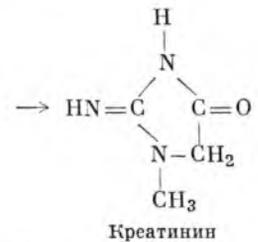
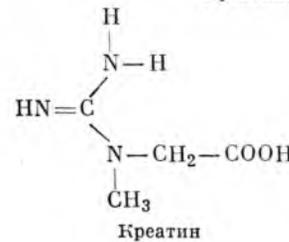
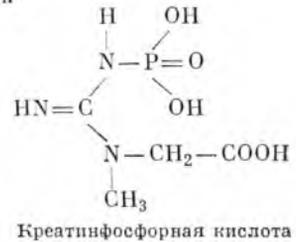
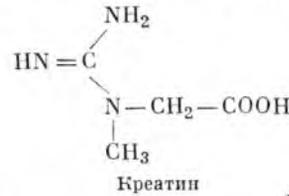
По мере накопления в печени мочевины она удаляется с кровотоком, попадает в почки и отсюда экскретируется с мочой. Мочевина представляет собой конечный продукт расщепления белков — от 80 до 90% всего азота, экскретируемого с мочой.

КРЕАТИН И КРЕАТИНИН

Креатин и креатинин — два содержащих азот соединения, обычно связанных с белковым обменом. Креатин содержится во всех тканях, но особенно много его в мышцах, где он находится в связанном с фосфорной кислотой состоянии — в виде фосфокреатина или креатинфосфорной кислоты. По всей вероятности, фосфокреатин играет большую роль при работе мышц — он служит источником макроэргических фосфатных связей, которые легко передаются АТФ. Энергия, необходимая для начальных стадий мышечного сокращения, по-видимому, освобождается при гидролизе фосфокреатина, приводящем к образованию креатина и фосфорной кислоты. При отдыхе мышц эти два вещества вновь соеди-

няются. Креатин синтезируется из аминокислот глицина, аргинина и метионина.

Креатинин находится в мышцах, но в значительно большем количестве он присутствует в моче. Его считают обычно конечным продуктом обмена креатина в тканях. Ниже приводятся формулы креатина, креатинфосфорной кислоты, а также схема превращения креатина в креатинин:



Обычно считают, что креатинин образуется из креатина путем его ангидризации, однако большая часть креатинина возникает в организме в результате спонтанного расщепления креатинфосфорной кислоты.

ОБМЕН СЕРЫ

Источником серы в организме в значительной мере являются серусодержащие аминокислоты — цистин

и метионин, которые поступают с белками пищи. Некоторые тканевые белки, а именно белки волос и ногтей, особенно богаты серой; она присутствует в виде цистина, содержание которого достигает здесь 10—15%. Содержат серу также таурохолевая кислота, одна из желчных кислот, а также глутатион и витамин В₁. Два последних соединения играют большую роль в биологических окислительно-восстановительных реакциях.

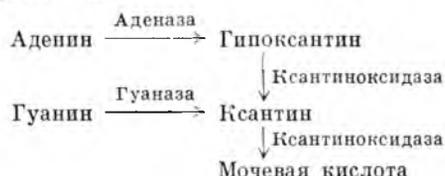
При расщеплении белка в организме сера цистина и метионина превращается в сульфаты. Эту серу называют окисленной серой; она выделяется с мочой в виде неорганических сульфатов или в виде органических соединений — сложных эфиров серной кислоты. Незначительное количество серы выделяется в неокисленном виде, ее называют нейтральной серой. Большая часть нейтральной серы приходится на цистин. При выделении с мочой ненормально больших количеств цистина развивается заболевание — цистинурия. Увеличение в пище содержания белка приводит к повышению выделения окисленной серы, но на выделение нейтральной серы это влияет незначительно.

ОБМЕН НУКЛЕОПРОТЕИДОВ

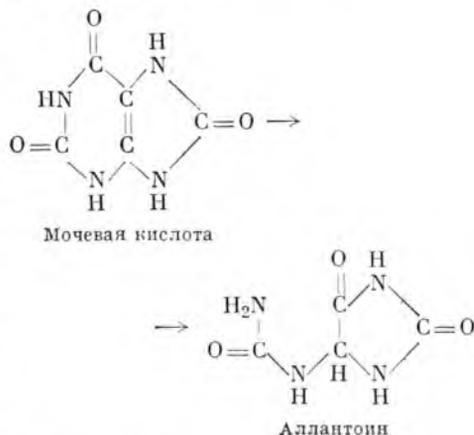
В главе 30 указывалось, что нуклеопротеиды представляют собой белок, связанный с нуклеиновыми кислотами. Имеющие большое значение нуклеиновые кислоты ДНК и РНК являются важными компонентами клеточных ядер, хромосом и вирусов; нуклеиновые кислоты участвуют в биосинтезе белков. В процессе пищеварения белок отщепляется от нуклеиновых кислот и подвергается дальнейшему расщеплению до аминокислот. Нуклеиновые кислоты под влиянием рибонуклеазы и дезоксирибонуклеазы сначала образуют нуклеотиды, которые затем гидролизуются нуклеотидазами с образованием фосфатов и нуклеозидов. Нуклеозиды всасываются через слизистую обо-

лочку кишечника и расщепляются нуклеозидазами, присутствующими в тканях, образуя *D*-рибозу, дезоксирибозу, — производные пурина и пиримидина. Далее, в процессе обмена веществ аминокислоты и сахар претерпевают обычные для белков и углеводов превращения. Фосфорная кислота используется для образования других фосфорных соединений тела или выделяется в виде фосфатов с мочой.

Обмен производных пурина. Производные пурина, образовавшиеся в тканях при гидролизе нуклеозидов, в результате реакций катаболизма образуют в конце концов мочевую кислоту, которая выводится с мочой. Аденин и гуанин не расщепляются полностью до NH_3 , CO_2 , H_2O с выделением энергии, а окисляются постепенно под действием специфических ферментов:

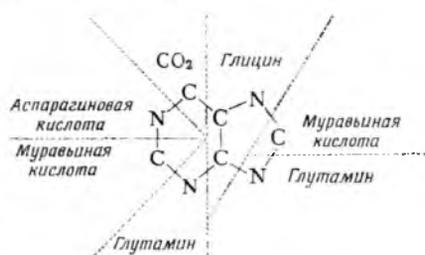


У большинства млекопитающих, кроме человека и человекообразных обезьян, мочевая кислота превращается в аллантоин — более растворимое вещество:



Вопрос о путях синтеза производных пурина был разрешен лишь в последние годы. В этом чрезвычайно

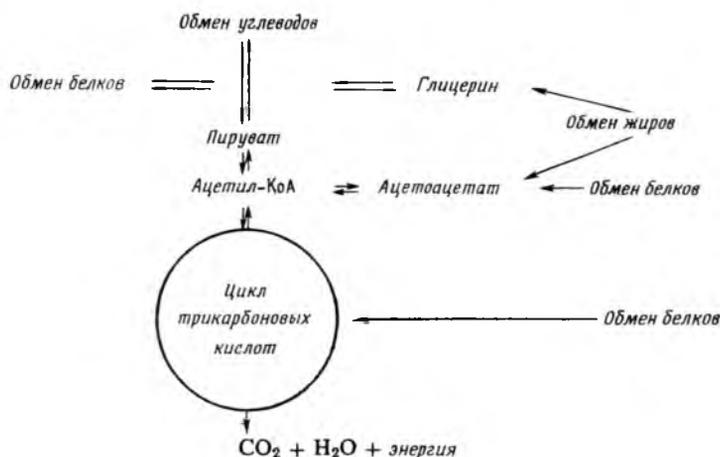
сложном процессе, слагающемся из ряда отдельных стадий, принимают участие специфические ферменты и кофакторы. Установлено, что при синтезе пуринов прежде всего образуется инозиновая кислота в виде мононуклеотида; она является промежуточным соединением в процессе синтеза других производных пурина. Применение метода меченых атомов позволило установить, какие именно вещества используются при синтезе ядра пурина. На приведенной ниже схеме указаны эти предшественники пуринового ядра:



Обмен производных пиримидина. Производные пиримидина, образующиеся в результате гидролиза нуклеозидов в тканях, могут в процессе катаболизма подвергнуться расщеплению молекулы меньшего размера. Очевидно, при этом происходит раскрытие цикла, в результате чего образуются аммиак, углекислота и аминокислота. Конечные продукты — мочевина и аммиак — экскретируются.

Синтез производных пиримидина начинается реакцией аммиака и углекислоты с АТФ; при этом образуется карбамилфосфат. Последний соединяется с аспарагиновой кислотой, давая карбамиласпартат, который в свою очередь превращается в оротовую кислоту и затем в уридилловую кислоту. Мононуклеотид уридилловой кислоты, по всей вероятности, служит исходным материалом для синтеза других пиримидиновых нуклеотидов.

Синтез нуклеиновых кислот. Приведенная в главе 30 структура нуклеиновых кислот показывает, что их синтез должен осуществляться путем сополимеризации четырех рибонуклеотидов в РНК и четырех дезоксирибонуклеотидов в ДНК. Сравнительно недавно Очоа и его сотрудники выделили из растительного, животного и бактериального исходного материала ферменты, способные к синтезу РНК из смеси рибонуклеотидов. Молекула ДНК также синтезирована Корнбергом и его сотрудниками путем действия фермента, выделенного из бактерий, на смесь дезоксирибонуклеотидов. Синтезированные нуклеиновые кислоты по своим свойствам не отличаются от полученных из природных объектов и используются для изучения свойств, состава и реакций этих высокополимерных молекул.



ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОВ, ЖИРОВ И БЕЛКОВ

Взаимосвязь превращений углеводов и жиров уже рассматривалась выше. Поскольку в результате катаболизма аминокислот образуются кетокислоты, такие, как пировиноградная кислота, становится очевидным, что эти продукты реакций могут

включаться в схему обмена углеводов. Кроме того, гликогенные или глюкозообразующие аминокислоты, а также кетогенные аминокислоты могут включаться в схемы превращений углеводов и жиров. Общая взаимосвязь трех основных типов метаболизма показана на схеме, помещенной на стр. 385.

КРОВЬ

Для функционирования каждой клетки необходимо, чтобы внутриклеточная жидкость и жидкость, окружающая клетку извне, имели строго постоянный химический состав. В случае одноклеточного организма это достигается простой диффузией, обеспечивающей взаимный переход веществ между внутриклеточной и внешней жидкостями. Если же клетки объединены в ткани, органы и, наконец, в сложный организм, то одного процесса диффузии уже недостаточно, чтобы поддерживать необходимое равновесие между жидкостями. Возникает необходимость в системе циркуляции, или переноса, способной доставлять питательные вещества, ферменты, гормоны и другие вещества в ткани, а отходы переносить к органам выделения. Наиболее интенсивно циркулирует в организме кровь; она состоит из клеток, суспендированных в жидкой среде — плазме. К транспортным системам тела относятся также тканевая жидкость межклеточных пространств и подобная плазме жидкость — лимфа, передвигающаяся более медленно, чем кровь, по системе сосудов, носящих название лимфатических. Лимфу и тканевую жидкость объединяют под общим названием интерстициальной (промежуточной) жидкости; ее вес составляет приблизительно 15% веса тела. Посредством интерстициальной

жидкости осуществляется важный процесс взаимного обмена различных веществ крови и тканей. Плазму и интерстициальную жидкость объединяют под названием экстрацеллюлярной жидкости.

ФУНКЦИИ КРОВИ

Рассмотрим основные функции крови, чтобы составить некоторое представление о ее значении для организма.

1. Кровь переносит питательные вещества к различным тканям, а конечные продукты обмена веществ, подлежащие выделению из организма, — к органам выделения.

2. Она участвует в дыхательном процессе, доставляя к тканям кислород, а углекислый газ — к легким.

3. Кровь доставляет вещества, участвующие в регулировании обмена веществ, — гормоны, витамины и некоторые ферменты — в ткани, где они оказывают свое действие.

4. В крови содержатся белые кровяные тельца, антитоксины, преципитины и другие, предохраняющие организм от различных инфекций, вызываемых микроорганизмами.

5. Она играет важную роль в процессе терморегуляции, поддерживая температуру тела на определенном уровне.

6. С помощью крови поддерживается кислотно-основное равновесие и водный баланс.

7. Кровь содержит компоненты, вызывающие свертывание крови — процесс, предохраняющий организм от кровопотери.

ОБЩИЙ СОСТАВ КРОВИ

Объем. Количество крови составляет приблизительно 9%, или от $\frac{1}{11}$ до $\frac{1}{12}$ от веса тела. Это означает, что количество крови у человека, который весит 60 кг, составляет 2,5 л. Потеря небольшого количества крови при кровотечении или сдаче 500 мл крови для переливания не оказывает на организм серьезного влияния. Объем крови после такой

потери быстро восстанавливается, а недостающие компоненты замещаются достаточно быстро вновь образующимися. Объем крови снижается при кровотечении, поносе, а также при рвоте и повышается при лихорадочном состоянии и при беременности.

Форменные элементы. Кровь состоит из двух основных частей — из форменных элементов и из плазмы. Отделенные центрифугированием форменные элементы составляют от 40 до 45% объема крови. Эта фракция содержит красные кровяные тельца, белые кровяные тельца и тромбоциты.

Красные кровяные тельца, или эритроциты (рис. 238), содержат гемоглобин; они выполняют ряд важных функций. Количество красных кровяных телец у мужчины составляет приблизительно 5 000 000 в 1 мм^3 , а у женщины — приблизительно 4 500 000. Эритроциты образуются в костном мозге, период «жизни» сформировавшейся клетки оставляет около 120 дней. Количество красных телец в крови при некоторых заболеваниях резко снижается, поэтому данный показатель часто определяют при анализе крови в лаборатории. Содержание красных телец служит особенно важным показателем при диагнозе и лечении анемии, для которой характерны снижение числа красных телец и коли-

чества гемоглобина. Белые кровяные тельца, или лейкоциты, по своим размерам больше красных телец. Лейкоциты обладают ядрами, тогда как у красных телец они отсутствуют. Нормально в 1 мм^3 крови находится от 5000 до 10 000 белых телец. Имеется несколько типов белых кровяных телец, но все они принимают участие в борьбе организма с бактериальной инфекцией. При некоторых заболеваниях, в особенности при тяжелых инфекционных болезнях, количество белых кровяных телец повышается. Лабораторное определение количества белых кровяных телец поэтому широко применяется при диагностике, например, такого заболевания, как острый аппендицит.

Тромбоциты (пластинки) не содержат ядра; по размерам они меньше красных кровяных телец. У здорового человека в 1 мм^3 крови содержится от 250 000 до 400 000 тромбоцитов. Их основное назначение — способствовать свертыванию крови; это достигается благодаря тому, что они содержат кефалин — фосфолипид, участвующий в первых стадиях процесса свертывания.

Сыворотка и плазма. Вне организма кровь при стоянии свертывается, причем от образовавшегося сгустка скоро отделяется жидкость бледно-желтого цвета. Эта жидкость называется сывороткой; она представляет

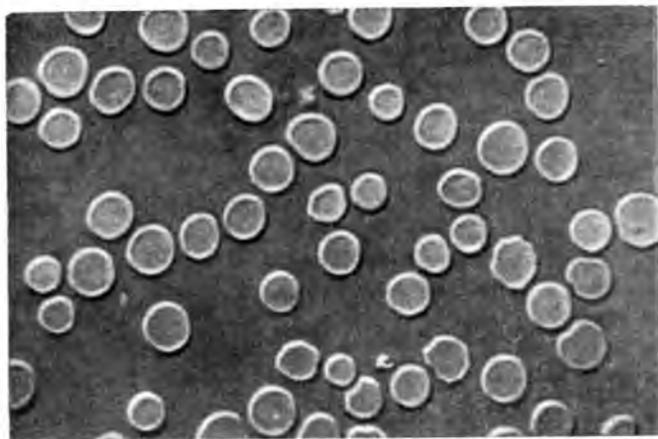


Рис. 238. На этой микрофотографии показаны размер и форма похожих на блюдечки безъядерных красных кровяных телец.

собой кровь, в которой отсутствуют форменные элементы и фибриноген, неиспользованный в процессе свертывания крови. Если же отцентрифугировать кровь, собранную в присутствии антикоагулянта, то жидкость, отделенная от форменных элементов, называется плазмой. Плазма содержит фибриноген и другие важные белки. Она составляет от 55 до 60% объема крови.

Белки плазмы. Содержание белков в плазме составляет около 7%. Наиболее важные из них — альбумин, глобулин и фибриноген. Применение метода электрофореза позволило разделить глобулины на несколько отдельных фракций с разным молекулярным весом и разными свойствами. Ниже перечислены белки плазмы, а также приведено их процентное содержание:

	Содержание белков в плазме, %
Альбумин	60
Глобулины	
альфа-1 (α_1)	5
альфа-2 (α_2)	9
бета (β)	11
фибриноген (ϕ)	5
гамма (γ)	10

Электрофоретическое определение белков плазмы представляет большой клинический интерес, поскольку их содержание значительно меняется при заболеваниях (рис. 239). Так, изменение в содержании белковых компонентов плазмы при циррозе, нефрозе и миеломной болезни настолько резкое, что этот показатель может быть использован для диагностики этих заболеваний.

Значение белков плазмы в организме многообразно; одной из наиболее значительных их функций является поддержание нормального осмотического давления крови, которое контролирует водный баланс организма. Регуляция водного обмена между кровью и межтканевыми пространствами зависит от белков

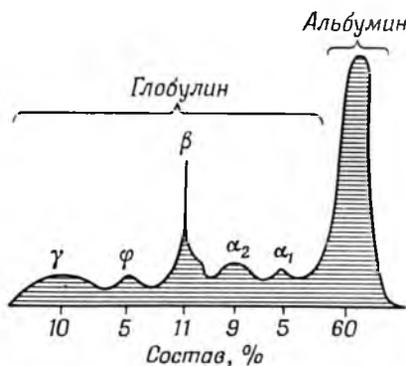


Рис. 239. Электрофоретическая картина для нормальной плазмы.

плазмы: если содержание белков, особенно альбумина, в крови снижается, то наступает усиленное проникновение воды из крови в ткани, в результате чего возникает их отек. Глобулины содержат иммунологически активные антитела (против дифтерии, гриппа, свинки, кори). Эти иммунные вещества концентрируются в особенно большом количестве в гамма-глобулиновой фракции. Фибриноген играет важную роль в процессе свертывания крови. Во время второй мировой войны были разработаны методы разделения белков плазмы; исследование применения этих фракций в клинических условиях продолжается и в настоящее время. Два из выделенных препаратов белка — сывороточный альбумин и гамма-глобулин человека — были подвергнуты многократным клиническим испытаниям. Концентрированный сывороточный альбумин используется в случаях шока, цирроза, нефроза, кровотечений и отека; гамма-глобулин используется для профилактики и лечения кори, а также для предупреждения вирусного гепатита. В последнее время гамма-глобулин также достаточно успешно применяется при лечении гипо- или агаммаглобулинемии. При этом заболевании в плазме больных отсутствует гамма-глобулин, в результате чего они подвержены повторяющимся инфекционным заболеваниям, которые не поддаются лечению

антибиотиками. Белок фибриноген, относительно легко отделяемый от других белков плазмы, применяют в производстве изделий из фибрина — фибриновых пленок, фибриногеновых пластинок и фибриновой пены. Пленки, вырабатываемые в виде листов, нитей и трубок, применяются при хирургическом лечении. Фибриновая пена — препарат, широко применяющийся как кровоостанавливающее средство в хирургии и нейрохирургии. Фибриновые пленки служат также для предохранения участков кожи, пораженных при сильных ожогах; пленки наносят на обожженную поверхность путем осаждения.

СВЕРТЫВАНИЕ КРОВИ

Для объяснения сложного механизма свертывания крови предложено много теорий. Наиболее общепринятой из них, по-видимому, является современный вариант первоначальной теории Хоуелла, которую схематически можно представить следующим образом:

Кровь выпущена из сосудов — распавшиеся тромбоциты и поврежденные тканевые клетки выделяют



тромбоцитарный фактор (кефалин), он соединяется с антипротромбином,



освобождая протромбин, который в присутствии Ca^{2+} образует



тромбин, превращающий фибриноген



в фибрин (сгусток)

Тромбоциты и тканевые клетки содержат тромбопластиновый фактор тромбопластин (возможно, представляющий собой кефалин-белковый комплекс). Тромбопластин весьма эффективно нейтрализует действие антипротромбина, который в нормаль-

ных условиях предохраняет протромбин от превращения в тромбин. Освободившийся протромбин реагирует с Ca^{2+} , находящимся в крови, давая тромбин. Исследователи механизма свертывания крови обращали внимание на многие другие факторы, способные оказывать существенное влияние на превращение протромбина в тромбин. Некоторые из этих факторов — глобулин акцелерин, антигемофильный глобулин, протромбин-акцелерин сыворотки и тромбоцитарный фактор. Многие исследователи считают, что активный тромбопластин образуется в результате ряда реакций, в которых участвуют вышеуказанные факторы. Тромбин действует как фермент, превращающий фибриноген плазмы в фибрин, выпадающий в виде сгустка. Распространенным антипротромбином является гепарин — сульфированный мукополисахарид (комплекса глюкуроновой кислоты и сульфата), — образующийся в печени и циркулирующий в крови.

Выпущенная из сосудов кровь здорового человека обычно свертывается в течение пяти минут. Скорость свертывания крови, вытекающей при ранениях, колеблется в пределах от двух до шести минут. При заболевании, носящем название гемофилии, скорость свертывания крови падает до 40—50 минут, что ясно указывает на опасное состояние больного, поскольку в этом случае кровотечение даже при незначительном ранении может угрожать жизни человека.

Антикоагулянты. Простейший способ предотвращения крови от свертывания вне организма основан на удалении ионов кальция или подавлении их образования. Соли щавелевой кислоты устраняют кальций путем его осаждения; соли лимонной кислоты подавляют реакцию образования ионов кальция. При взятии крови для анализа часто используют оксалаты в качестве антикоагулянта. Но если кровь берут для переливания, то для предохранения ее от свертыв-



Р и с. 240. Взятие у донора крови для переливания. В приемник добавлены цитраты, предотвращающие свертывание крови.

вания применяют цитраты, поскольку оксалаты ядовиты (рис. 240 и 241). Новейшее достижение в консервировании крови для переливания заключается в применении для удаления Ca^{2+} ионообменных смол. Эти смолы подобны смолам, используемым для умягчения воды, о которых говорилось в главе, посвященной воде. В качестве антикоагулянта иногда используют также и гепарин, поскольку он действует как вещество, обладающее антипротромбиновыми свойствами, благодаря

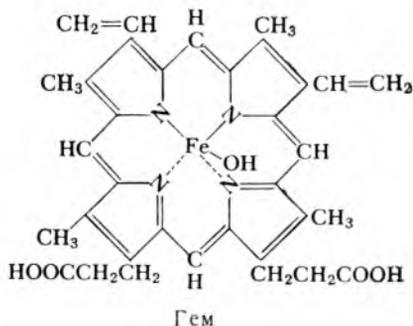


Р и с. 241. Холодильник, используемый для хранения крови.

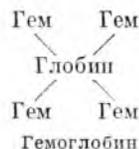
чему оно предотвращает образование протромбина. Кровососущие пиявки выделяют в кровь вещество гирудин, действующее как антигемостатик и вследствие этого препятствующее превращению фибриногена в фибрин.

ГЕМОГЛОБИН

Гемоглобин представляет собой сложный белок (протеид), состоящий из пигмента — гема и белка — глобина, являющегося гистонем. Гем близок протопорфиринам, о которых говорилось выше при рассмотрении гетероциклических соединений; он содержит железо, пиррольные кольца и углеводородные боковые цепи.

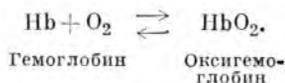


Установлено, что в гемоглобине четыре молекулы гема соединены с одной молекулой глобина; молекулярный вес гемоглобина составляет приблизительно 68 000. Точкой соединения гема и глобина, как полагают, являются два остатка проионовой кислоты и железо. Так как глобин представляет собой сильный основной белок гистон, то, вероятно, кислотные группы гема присоединяются к двум основным группам в глобине, а железо соединяется с имидазольным азотом гистидина. Молекулу гемоглобина в простейшем виде можно представить следующим образом:



Нормальная концентрация гемоглобина в крови колеблется в пределах от 14 до 16 г в 100 мл. Это означает, что в крови человека, который весит 60 кг, содержится около 375 г гемоглобина. Так как красные кровяные тельца постоянно разрушаются, то непрерывно происходит и распад гемоглобина с превращением его в другие пигменты тела, например в билирубин, который в свою очередь превращается в пигменты, придающие характерную окраску желчи, моче и экскрементам.

Гемоглобин часто называют дыхательным пигментом крови; он способен соединяться с газообразными веществами, образуя с ними различные производные. Наиболее важное из них — оксигемоглобин — соединение гемоглобина с кислородом.



Приведенное уравнение показывает, что данная реакция обратима; этот факт имеет огромное значение для процесса дыхания, так как гемоглобин, соединяясь в легких с кислородом, переносит его в ткани, где кислород выделяется, а гемоглобин вновь регенерируется.

Другое кислородное производное гемоглобина — метгемоглобин, значительно более стойкое соединение, чем оксигемоглобин; оно содержит только половинное количество кислорода по сравнению к оксигемоглобином, причем связанное в такой форме, которая не может обеспечить снабжение тканей кислородом. Метгемоглобин можно обозначить HbO ; он образуется в организме в результате действия некоторых лекарственных веществ, таких, как ацетанилид и сульфамидные препараты, или при отравлении организма некоторыми ядами, такими, как нитриты, иод, нитробензол. Поскольку метгемоглобин не действует как дыхательный пигмент, его образование в больших количествах влечет за собой недостаточное снабжение тканей кис-

лородом. Другое производное — сульфгемоглобин — может образовываться как при избыточном выделении в кишечнике сероводорода, так и при использовании избыточных доз сульфамидных препаратов. Этот пигмент нарушает нормальное дыхание, так как реакция его образования необратима и гемоглобин остается связанным в этой форме до конца жизненного цикла кровяного тельца.

Карбоксигемоглобин HbCO представляет собой соединение гемоглобина с окисью углерода — газом, не имеющим ни цвета, ни запаха. Сродство гемоглобина к окиси углерода более чем в 200 раз превышает его сродство к кислороду, а поэтому в присутствии даже небольшого количества окиси углерода во вдыхаемом воздухе гемоглобин ее связывает и образовавшееся соединение накапливается в крови. HbCO более устойчив, чем оксигемоглобин, и если его содержание в крови достигает значительной величины, то это приводит к резкому нарушению дыхательной функции, что может вызвать смерть. Окись углерода находится в газообразных продуктах сгорания, например в выхлопных газах автомашин и бытовом газе. Иллюстрацией опасности вдыхания окиси углерода может служить такой пример: при утечке газа в небольшом закрытом кухонном помещении смерть наступает через 5—10 минут; то же может произойти при вдыхании выхлопных газов, если автомобильный мотор будет работать в одноместном гараже без вентиляции.

В исследованиях, связанных с выделением гемоглобина, стали применять новейший метод — электрофорез на бумаге. Электрофорезу при этом подвергается капля крови или плазмы, нанесенная на полоску специальной фильтровальной бумаги. В настоящее время гемоглобин взрослого человека, гемоглобин плода и гемоглобин больных серповидно-клеточной анемией называют соответственно гемоглобин *a*, *f* и *s*. Кроме того, имеются гемоглобины *c*, *d*, *e*, *h*, *i* и *j*, обнаруживаемые при различ-

ных заболеваниях крови. При одинаковых условиях все эти формы гемоглобина обладают при электрофорезе разными скоростями передвижения.

АНЕМИЯ

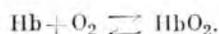
Имеется много типов анемии, но все они характеризуются понижением количества эритроцитов или концентрации гемоглобина (рис. 242). «Первичная» анемия, или пернициозная (гибельная) анемия, вызывается нарушением механизма образования красных кровяных телец в костном мозге. При этом заболевании эритроциты образуются медленнее, чем разрушаются; в результате происходит снижение количества эритроцитов и концентрации гемоглобина в крови. Исследователи упорно выясняли природу так называемых внешних факторов, необходимых для лечения пернициозной анемии. Относительно недавно удалось показать, что таким фактором является витамин В₁₂, который оказался весьма эффективным средством лечения этого заболевания.

«Вторичная» анемия вызывается непрямыми факторами, такими, как потеря крови при кровотечении, рак, некоторые инфекционные заболева-

ния, а также воздействие кишечных паразитов. Этот тип анемии легко поддается лечению, заключающемуся в устранении причин заболевания. Пищевая, или гипохромная, анемия обычно развивается, особенно у детей, в результате отсутствия в пище железа, а также при общем недостаточном питании или недостатке белков в пище. Для лечения пищевой анемии используют особый пищевой рацион, содержащий необходимое количество железа, белков и витаминов.

ДЫХАНИЕ

Наиважнейшей функцией гемоглобина, несомненно, является его участие в процессе дыхания; он доставляет кислород воздуха из легких к тканям и углекислый газ — из тканей к легким. Перенос кислорода кровью обусловлен обратимостью реакции между гемоглобином и кислородом:



Кислородная емкость крови составляет около 1000 мл, что является достаточным для снабжения тканей организма кислородом. Сравнение кислородной емкости цельной крови и плазмы дает представление о роли



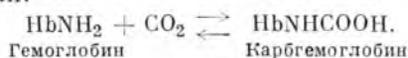
Р и с. 242. Определение содержания гемоглобина в крови может быть быстро сделано с помощью гемоглобинометра непосредственно у постели больного.

гемоглобина в создании этой емкости. Один литр плазмы содержит в растворенном виде только 3 мл кислорода. Если бы в кровеносной системе человека отсутствовал гемоглобин, то для снабжения кислородом тканей в ней должно было бы находиться 300 л жидкости, что превышало бы в 4—5 раз вес тела.

В процессе дыхания гемоглобин в альвеолах легких вступает в контакт с относительно богатой кислородом атмосферой (парциальное давление O_2 в воздухе достигает 100 мм рт. ст.), причем образуется оксигемоглобин. С артериальной кровью оксигемоглобин поступает в ткани, где парциальное давление кислорода составляет 40 мм рт. ст., т. е. оно значительно ниже, чем во вдыхаемом воздухе, концентрация же углекислоты высокая — ее парциальное давление здесь достигает 60 мм рт. ст. В этих условиях происходит освобождение кислорода и отдача его тканям. Углекислота же переносится затем к легким для выделения из организма, после чего цикл возобновляется.

Полный механизм дыхания очень сложен, однако, имея в виду его значение, необходимо рассмотреть основные стадии процесса. При вдохе кислород воздуха попадает в альвеолы легких. Вследствие разницы в давлении кислорода в альвеолах и в тканевых капиллярах, а также вследствие сродства гемоглобина к кислороду этот газ поступает внутрь красных кровяных телец, где соединяется с гемоглобином, образуя оксигемоглобин. Прежде чем покинуть капилляры легких, оксигемоглобин, представляющий собой кислое соединение (обозначим его как $H\text{HbO}_2$), реагирует с бикарбонатами, причем образуется угольная кислота и основная форма оксигемоглобина (обозначим ее $K\text{HbO}_2$). Эти реакции приводятся ниже:

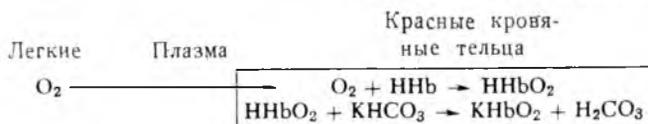
Оксигемоглобин затем транспортируется в ткани, где в результате тканевого метаболизма образуется углекислота. Она диффундирует в красные кровяные тельца; фермент карбоангидраза катализирует ее соединение с водой с образованием угольной кислоты. Вследствие разницы в давлении кислорода в капиллярах и в тканях оксигемоглобин расщепляется на кислород и гемоглобин; кислород диффундирует в ткани, где используется в окислительных реакциях обмена веществ. По мере диффузии углекислоты из тканей в красные кровяные тельца она образует сначала угольную кислоту, которая затем нейтрализуется основным гемоглобином с образованием бикарбонатов. При увеличении концентрации бикарбонатов они начинают диффундировать из красных кровяных телец в плазму. Убыль отрицательных ионов из кровяного тельца восполняется переходом в него ионов хлора, в результате чего восстанавливается ионное, или электролитное, равновесие. Этот процесс называется перемещением ионов хлора. Кроме того, некоторое количество углекислоты, поступающей в тельце путем диффузии, может присоединяться к гемоглобину, образуя карбгемоглобин, как это показано на схеме реакции:

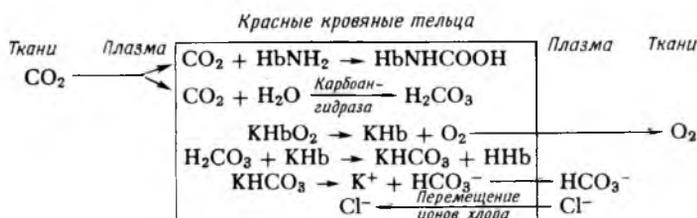


Реакции, происходящие в тканях, представлены суммарной диаграммой, помещенной в начале следующей страницы.

Таким образом, углекислота транспортируется в легкие частично в виде угольной кислоты, частично в виде карбгемоглобина, а остальная — в виде бикарбонатов, находящихся как в плазме, так и в красных кровяных тельцах.

В легких углекислота освобождается из карбгемоглобина и диффун-





дирует в альвеолы для выделения из организма. Образовавшийся свободный гемоглобин является кислым соединением, поэтому он вступает в реакцию с бикарбонатами, причем образуется угольная кислота. Угольная кислота подвергается быстрому превращению под влиянием обратимо действующего фермента карбоангидраза в уголекислоту и воду. Эта уголекислота также диффундирует в альвеолы, где она освобождается и при выдохе выделяется из организма. Наряду с этим бикарбонат плазмы диффундирует в красные кровяные тельца, занимая место бикарбоната, благодаря чему может быть выделено больше уголекислоты. Для установления равновесия после потери плазмой отрицательных ионов из красных кровяных телец в плазму диффундируют ионы хлора; это перемещение ионов хлора происходит в направлении, обратном приведенному выше для тканей. Реакции, происходящие в легких, показаны на следующей схеме:

перенос кислорода к тканям и транспорт кислотообразующего соединения — уголекислоты — к легким происходит при незначительном сдвиге концентрации водородных ионов, или рН.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ

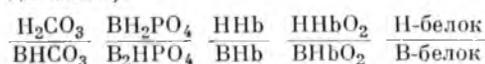
Значение рН крови поддерживает-ся на определенном уровне, слегка сдвинутом в основную область; оно колеблется в пределах от 7,35 до 7,45. Смещение величины рН в более кислую или в более щелочную область вызывает значительные нарушения кислотно-основного равновесия в организме, поэтому ряд факторов поддерживает величину рН крови в указанных выше узких пределах. Главными факторами поддержания кислотно-основного равновесия являются реакции изогиричного цикла, к которым относятся перемещение ионов хлора и образование карбгемоглобина. В этом регулировании существенную роль играют также



Таким образом, относительно большие количества уголекислоты, образовавшейся в тканях в процессе обмена веществ, переносятся в легкие и выделяются из организма; дыхательный цикл этим завершается и начинается новый. Этот цикл часто называют изогиричным циклом, так как

буферные системы плазмы и кровяных телец. Буферные системы представляют собой сочетание слабых кислот и их солей, способное погашать действие вводимых в организм кислот и щелочей, благодаря чему величина рН не претерпевает резких сдвигов. Поддержание реакции крови

происходит при участии следующих буферных систем (Н обозначает кислотную соль, В — основную соль соединения):



Для иллюстрации рассмотрим следующий пример буферного действия. Допустим, что в кровь поступило в избытке сильное основание NaOH. В присутствии бикарбонатного буфера происходит следующая реакция:



В данном случае сильное основание нейтрализуется, превращаясь в соль слабой кислоты, которая является компонентом буферной системы. Если бы образовалось избыточное количество NaHCO_3 , то оно подверглось бы выделению через почки. Наоборот, присутствие в крови сильной кислоты H_2SO_4 привело бы к следующей реакции:



Вместо сильной кислоты образуется слабая кислота, которая также является компонентом буферной системы; ее избыток удаляется через легкие в виде углекислоты, как было показано в предыдущем разделе, посвященном дыханию. Способность всей совокупности буферных систем связывать кислоты, возникающие в результате обмена веществ, называется щелочным резервом крови. Если избыток кислот снижает рН крови ниже 7,35, то развивается заболевание — ацидоз; при этом щелочной резерв оказывается ниже нормального. С другой стороны, противоположное состояние — алкалоз, при котором рН крови поднимается выше 7,45, приводит к повышению щелочного резерва. Бикарбонатная

буферная система, тесно связанная с легкими и процессом дыхания, представляет собой чрезвычайно эффективный буфер крови. Понижение интенсивности дыхания у больного приводит к повышению концентрации CO_2 и H_2CO_3 в буферной системе, в то время как повышенная интенсивность дыхания снижает количество CO_2 и H_2CO_3 и, следовательно, понижает кислотность буфера. Регулирование дыхания наряду с действием в крови данного буфера обеспечивает быстрые изменения, необходимые для поддержания кислотно-основного равновесия тела.

Фосфатный буфер состоит из смеси кислой соли NaH_2PO_4 и основной соли Na_2HPO_4 . Эти соли оказывают на кислоту или щелочь буферное действие, как это происходит в системе угольная кислота — бикарбонат. Всякий избыток как кислого, так и основного фосфата, образовавшийся в крови, быстро выделяется почками. Величина рН мочи тесно связана с фосфатной буферной системой, поскольку многие кислотные или щелочные продукты обмена веществ выделяются с мочой в виде солей фосфорной кислоты.

Способность почек продуцировать аммиак также играет роль в поддержании кислотно-основного равновесия в организме. Аммиак, взаимодействуя с кислыми продуктами белкового обмена, образует аммонийные соли, которые выделяются через почки; этим обеспечивается сохранение натрия и калия, необходимых для функционирования буферных систем организма. При высокобелковом рационе, а также в условиях ацидоза выделение аммиака повышается, что указывает на наличие иного механизма поддержания величины рН крови.

МОЧА

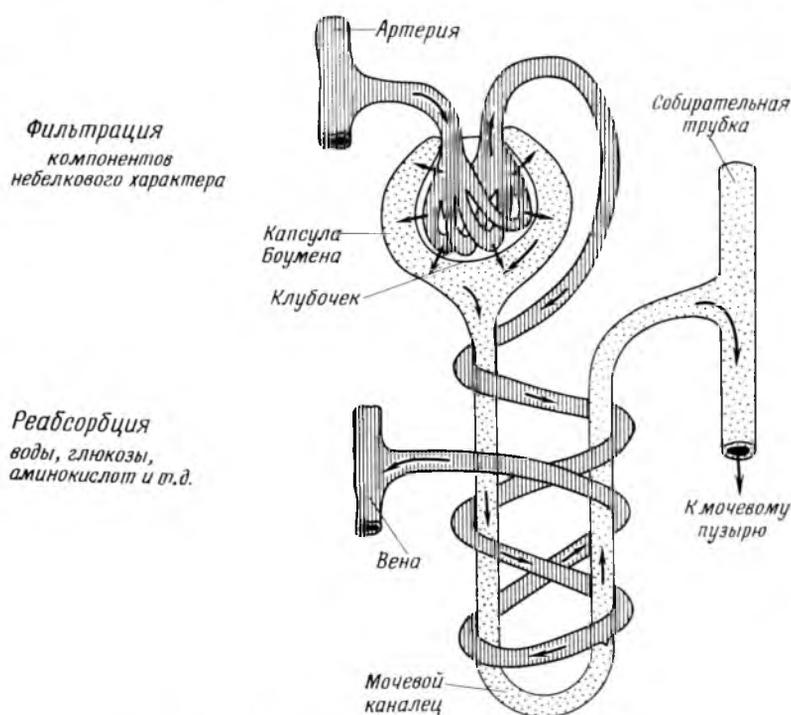
К числу конечных продуктов обмена веществ, подлежащих выделению из организма, относятся углекислота, соединения, содержащие азот, серу и фосфор, образующиеся при катаболизме белков, избыток неорганических солей и вода. Углекислота, летучие вещества и частично вода выделяются из организма через легкие. При обильном потоотделении через кожу выделяется значительное количество воды, неорганических солей, азотистых веществ и липидов. Неорганические соли экскретируются кишечником: печень участвует в экскреции холестерина, желчных пигментов и желчных солей. Основной функцией почек является непрерывное выделение поступающих с кровью конечных продуктов обмена и избытка воды. Такое выделение необходимо для поддержания нормального состава крови и тканевых жидкостей; поэтому почки играют существенную роль в поддержании нормального объема крови и тканевых жидкостей, электролитного и кислотно-щелочного равновесия, а также нормального соотношения величин осмотического давления крови и других жидкостей в организме. Количественное определение состава мочи дает ценные сведения о ходе усвоения пищи человеком и о состоянии его организма, особенно учитывая, что конечные продукты белко-

вого обмена почти полностью выделяются через почки. Количественному анализу обычно подвергают образцы суточной мочи.

ОБРАЗОВАНИЕ МОЧИ

Почки можно сравнить с фильтром, который задерживает продукты обмена веществ, подлежащие удалению из крови. Кровь поступает в почки через почечные артерии, переходящие в более мелкие сосуды, ведущие к мельчайшим фильтрующим образованиям, носящим название мальпигиевых телец. В каждой почке человека содержится приблизительно 1 000 000 таких образований (рис. 243). Мальпигиево тельце состоит из собранных в виде шарика капилляров, связанных с почечной артерией, который носит название клубочка. Клубочек расположен в получившем название капсулы Боумена расширенном начальном отделе мочевого канальца. Мочевые канальцы собираются вместе, образуя более крупные, собирательные трубки, по которым моча выделяется в мочевой пузырь.

Наиболее принята следующая теория образования мочи: при прохождении крови через клубочек все ее компоненты, кроме белка, профильтровываются через стенки капилляров и попадают в мочевые канальцы. По мере прохождения через канальцы большая часть воды и ценных для организма веществ, таких, как глюкоза, некоторые неорганические соли и аминокислоты, всасываются обратно в кровяной поток. Эти соединения называют пороговыми веществами. Некоторые конечные продукты обмена, такие, как мочевина и мочевая кислота, всасываются обратно в кровь не полностью и поэтому попадают в мочу. Было определено, что ежедневно через клубочки профильтровывается 180 л плазмы, мочи же при этом образуется приблизительно один литр. Остальные 179 л реабсорбируются из канальцев и вновь поступают в кровяной поток. Значение механизма реабсорбции трудно переоценить,



Р и с. 243. Фильтрующая ячейка в почке

учитывая тот факт, что при прекращении этого процесса, в результате обезвоживания, наступает смерть.

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МОЧИ

Объем. Нормальный взрослый человек выделяет за сутки от 600 до 1600 мл мочи. Но объем зависит прежде всего от питьевого режима. В жаркую погоду, а также при интенсивной мышечной работе количество выделяемой мочи снижается. Как правило, мужчины выделяют больше мочи (от 1200 до 2000 мл в день), чем женщины (от 800 до 1200 мл). Объем мочи может понизиться значительно ниже нормального при таких болезненных состояниях, как лихорадка и понос, когда большие количества воды теряются через другие пути выделения. При избыточном потреблении жидкостей, а также при некоторых заболеваниях объем мочи может увеличиваться выше нормального.

Цвет. Нормальная моча имеет желтую окраску, однако она может

изменяться от соломенно-желтого до темно-янтарного. Главный пигмент мочи — урохром — смесь уробилиногена и уробилина. Количество выделяемого ежедневно урохрома характеризуется большим постоянством; поэтому цвет мочи прямо пропорционален ее объему. Суточная моча в большом объеме имеет светлую соломенную окраску, а суточная моча в небольшом объеме окрашена в янтарный цвет.

Свежевыделенная моча обычно прозрачна, но после тяжелой пищи она может быть мутной за счет осаднения фосфорнокислого кальция. При некоторых инфекциях мочеполовых путей моча становится мутной за счет частиц гноя, и это служит характерным признаком заболеваний. При стоянии моча приобретает щелочную реакцию, что способствует выпадению фосфатов.

Величина pH. Нормальная моча имеет слабокислую реакцию, средняя величина pH составляет 6,0. Кислотность мочи зависит от присут-

ствия однозамещенных фосфатов, а также сульфатов и органических кислот. В большой степени на реакцию мочи сказывается характер питания; белковая пища повышает кислотность мочи за счет повышенного образования фосфатов и сульфатов. Кислотность мочи также повышается при диабете и при голодании вследствие повышенного выделения ацетоновых тел. При питании растительной пищей и фруктами моча имеет щелочную реакцию, обусловливаемую щелочными продуктами, остающимися после окисления пищи в организме. Моча также часто бывает щелочной после тяжелой, плохо перевариваемой пищи. Увеличение содержания соляной кислоты в желудочном соке сопровождается увеличением содержания в крови солей щелочных металлов, которые и выделяются с мочой.

Удельный вес. Удельный вес мочи зависит от концентрации в ней конечных продуктов обмена. Чем меньше объем мочи, тем больше ее концентрация и тем выше ее удельный вес. Удельный вес нормальной мочи колеблется в пределах от 1,008 до 1,030 г/мл (средний удельный вес около 1,018 г/мл).

СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ НОРМАЛЬНОЙ МОЧИ

Большая часть нормальных компонентов мочи зависит от характера пищи, и поэтому их содержание в разные дни колеблется. В табл. 18 приведено среднее количество некоторых важных компонентов мочи, выделяемых за сутки.

Органические составные части мочи. Мочевина. Главным азотсодержащим компонентом мочи является мочевины; азот мочевины составляет от 80 до 90% общего количества азота в моче.

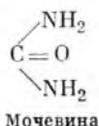


Таблица 18

Среднее количество веществ, экскретируемых с мочой за сутки

Компонент	Количество, г
Вода	1200
Общее количество растворенных веществ	60
Мочевина	30
Мочевая кислота	0,6
Креатинин	1,4
Хлориды, выражены в NaCl	12,0
Фосфаты, выражены в PO ₄	1,8
Общая сера, выражена в SO ₄	2,5
Аммиак	0,7

Содержание мочевины в моче зависит от количества белка в пище; пища, богатая белком, приводит к повышению количества выделяемой мочевины; в результате приема пищи, имеющей мало белка, количество мочевины в моче снижается. Оно снижается также при заболеваниях печени и при ацидозе и может быть повышенным при лихорадочных состояниях и при диабете (контролируемом инсулином). При заболеваниях почек выделение мочевины снижается, так как она задерживается в кровотоке. Определение концентрации мочевины в крови оказывает большую помощь при установлении диагноза болезни почек.

Содержание мочевины обычно определяют с помощью уреазы — фермента, расщепляющего мочевины на аммиак и углекислоту. Образовавшийся аммиак определяют титрованием стандартным раствором кислоты или по интенсивности синего окрашивания, образующегося при действии фенолята натрия; отсюда рассчитывают содержание мочевины. При смешанной диете в день выделяется около 30 г мочевины.

Мочевая кислота. Мочевая кислота образуется в организме человека как конечный продукт обмена производных пурина; она выде-

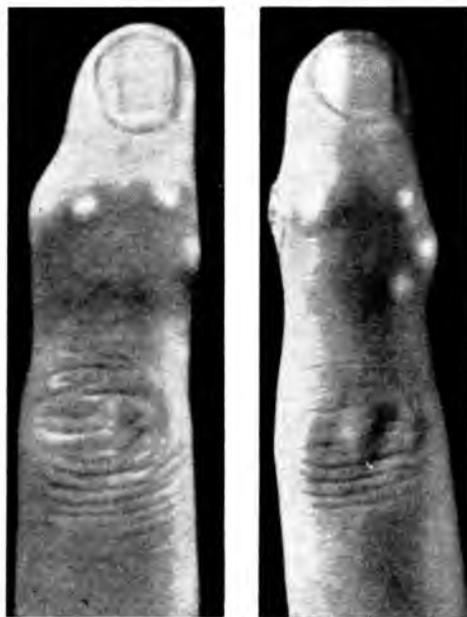
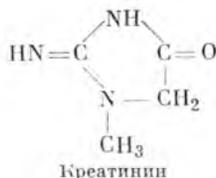
ляется из организма с мочой в виде уратов (солей мочевого кислоты):



Содержание мочевого кислоты в выделяемой за сутки моче достигает приблизительно 0,6 г. При сильном подкислении мочи ураты превращаются в нерастворимую мочевую кислоту, которая выпадает в виде окрашенных в красный цвет кристаллов. При повышении содержания в пище нуклеопротеидов, поступающих с такими мясными продуктами, как печень, сердце и пр., а также при расщеплении нуклеопротеидов в самом организме содержание мочевого кислоты в моче увеличивается.

Выделение мочевого кислоты у человека может быть повышенным при заболеваниях, сопровождающихся чрезмерным распадом тканей, содержащих ядра; такими заболеваниями являются лейкомия и воспаление легких (период выздоровления). Выделение мочевого кислоты может снижаться при нефрите, уремии и подагре. Подагра характеризуется повышением содержания мочевого кислоты в крови и отложением мочевого кислоты или уратов в суставах и тканях (рис. 244). Это мучительное заболевание чаще встречалось несколько десятилетий тому назад, когда с пищей потреблялось много мяса.

К р е а т и н и н. Выделение с мочой креатинина, ангидрида, креатина мало зависит от количества белка в пище.



Р и с. 244. Отложение уратов в суставах указательного пальца привело к образованию шишек. Дальнейшее отложение уратов может вызвать разрыв кожи над шишками.

Ежесуточно из организма человека с мочой выделяется от 1 до 1,7 г креатинина; содержание его в моче прямо пропорционально массе мускулатуры человека. Креатининовым коэффициентом называют отношение числа миллиграммов креатинина в суточной моче к килограмму веса человека. У мужчин этот коэффициент равен приблизительно 24, у женщин приблизительно 18, а у детей его величина колеблется в пределах от 9 до 17. У мужчин с неразвитой мускулатурой, а также у тучных мужчин этот коэффициент понижен (от 15 до 18), в то же время у женщин, имеющих хорошо развитую мускулатуру, креатининовый коэффициент может достигать 24. Главным предшественником креатинина мочи является креатин мышцы. Поскольку содержание креатинина в суточной моче человека довольно постоянно, то, по-видимому, другие источники креатинина не имеют значения.

Выделение креатинина уменьшается при лихорадочном состоянии, диа-

бете и голодании. При заболевании почек, приводящем к разрушению почечных клеток, развивается уремия, для которой характерно повышение содержания креатинина в крови.

Неорганические составные части мочи. Хлориды. Из всех компонентов мочи хлориды занимают второе место после мочевины по выделяемому количеству. В моче содержатся многочисленные неорганические соли — хлориды, фосфаты, сульфаты и карбонаты натрия, калия, аммония, магния и кальция. Из всех этих солей больше всего хлористого натрия — за сутки его с мочой выделяется 10—15 г. Содержание хлористого натрия в обычных продуктах недостаточно для поддержания нормальной жизнедеятельности, поэтому при приготовлении пищи ее солят. Особенно необходимо добавлять соль к корму травоядных животных; дикие животные пробегают многие километры в поисках природной соли; порой они жуют рукоятки инструментов лесорубов, чтобы добыть ту соль, которая впитывается с потом в дерево рукояток.

Выделение хлористого натрия с мочой понижается при лихорадочном состоянии и сильном мышечном напряжении. При некоторых типах нефрита повышенное содержание хлористого натрия в крови и тканях вызывает накопление в них большого количества воды, в результате чего развивается отеки.

Фосфаты. За сутки с мочой выделяется около 1,8 г фосфатов. Кислотность свежевыделенной мочи обусловлена главным образом содержанием в ней NaH_2PO_4 ; этой кислой соли в моче больше, чем соли Na_2HPO_4 , которая преобладает в крови. Соотношение этих двух солей играет важную роль в регулировании величины рН крови и тканевых жидкостей. Кислая соль образуется в том случае, когда из крови необходимо удалить через почки кислые вещества; избыток щелочных веществ в крови приводит к выделению с мочой основ-

ной соли Na_2HPO_4 . Содержание фосфатов в моче находится в прямой зависимости от присутствия в пище веществ, содержащих фосфор, таких, как казеин, нуклеопротеиды и фосфолипиды. При костных заболеваниях (рахите, остеомаляции) выделение фосфора увеличивается, а при активно протекающих процессах образования костей (развитие скелета, беременность) — уменьшается.

Сульфаты. Источником серы в моче служат серусодержащие аминокислоты белков, поступающих с пищей; поэтому количество содержащих серу веществ, выделяемое с мочой, зависит от характера пищи.

При гниении белков в толстом кишечнике образуются индол и скатол. Небольшие количества этих веществ всасываются и попадают в кровоток; в печени они обезвреживаются. При этом индол образует калиевую соль индоксилсерной кислоты, известную под названием индикана. Индикан представляет собой эфир серной кислоты, выделяемый с мочой. Увеличение его содержания в моче указывает на ненормальную интенсивность гниения в толстых кишках.

Аммиак. За сутки с мочой из организма выводится около 0,7 г аммиака. Обычно его связывают кислоты, такие, как соляная, серная и фосфорная. Выделение аммонийных солей с мочой повышается при потреблении пищи, в которой преобладают кислые компоненты, а именно мясо и зерновые злаки; оно снижается при потреблении пищи, в которой преобладают щелочные компоненты («щелочная пища»), такие, как фрукты и овощи. Ацидоз, развивающийся вследствие повышенного образования ацетоновых тел при диабете, сопровождается повышением выделения аммонийных солей с мочой. Это происходит в почках за счет нейтрализации аммиаком ацетоуксусной и β -оксималяной кислот перед выделением их из организма.

Таким образом, почки обладают дополнительным важным механизмом

регулирования кислотно-основного равновесия в организме. Когда возникает необходимость удалить из организма повышенное количество кислых продуктов, то для их нейтрализации почки образуют повышенное количество аммиака. Это предохраняет организм от потери значительных количеств натрия и калия, необходимых компонентов буферных систем крови.

ПАТОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА МОЧИ

В большинстве случаев при общем физическом осмотре, проводимом при страховании жизни, поступлении на работу, призыве в армию и т. д., производят также и анализ мочи на присутствие в ней белка и глюкозы. Обычно эти анализы проводят с целью выявить диабет или заболевание почек. Рассмотрим вкратце патологическое изменение состава мочи.

Глюкоза. В нормальной моче содержание глюкозы настолько незначительно, что оно даже не дает положительной реакции Бенедикта. Но сахар появляется в моче при диабете и в редких случаях у здорового чело-

века, когда превышен его почечный «порог». Наличие глюкозы в моче называют глюкозурией. У беременных женщин, а также у женщин, кормящих грудью, в моче может присутствовать сахар лактоза.

Белки. В моче здорового человека содержатся ничтожно малые количества белков: это происходит вследствие того, что при образовании мочи почки задерживают проходжение через клубочки таких больших молекул. В случае заболеваний почек — нефрита или нефроза — белок попадает из крови в мочу, вызывая протеинурию. При массовых анализах для определения присутствия белка в моче широко применяется проба на коагуляцию при нагревании.

Другими патологическими или не встречающимися в нормальных условиях компонентами мочи являются ацетоновые тела, желчь, кровь и порфирины. Выделение ацетоновых тел повышается при диабете и голодании. Желчь обнаруживается в моче при желтухе и заболевании печени. Кровь в моче появляется при повреждениях почек или мочеполовых путей. Выделение порфиринов повышается при желтухе, циррозе и других заболеваниях печени.

ВИТАМИНЫ

Проблема снабжения населения пищей и обеспечения правильного питания привлекает внимание ученых многие годы. Уже в начале 1900 годов было открыто, что при кормлении животных пищей, составленной из чистых углеводов, жиров, белков и минеральных веществ, они заболевали; рост животных прекращался, у них появлялись симптомы резкой пищевой недостаточности. При добавлении к этому рациону натуральных пищевых продуктов — молока или дрожжей — животные росли нормально и симптомы пищевой недостаточности исчезали. Отсюда был сделан вывод, что в натуральных пищевых продуктах содержатся какие-то «добавочные факторы питания», делающие пищу полноценной для человека и животных.

Уже в течение многих лет витамины рассматривают как пищевые факторы, необходимые для роста и питания. Однако лишь в последнее время их роль в обмене веществ выяснена более детально. Как уже указывалось в предыдущих главах, витамины являются существенной составной частью молекулы коферментов. В то же время известно, что коферменты представляют собой необходимые компоненты систем фермент — субстрат, участвующих в важнейших реакциях обмена веществ. Отсутствие кофермента как следствие отсутствия

специфического витамина в продуктах питания приводит к нарушениям обмена веществ и, в конце концов, к заболеванию, причиной которого является неполноценность пищи.

ИСТОРИЯ ВИТАМИНОВ

Симптомы пищевой недостаточности и связанные с ней заболевания были известны веками. Например, цингой болели крестоносцы и ранние мореплаватели, совершавшие путешествия на парусных судах. Для борьбы с цингой с 1720 года использовались плоды цитрусовых. Позднее всем командам английских судов было вменено в обязанность иметь во время длительных плаваний запасы лимонного сока для предотвращения заболеваний цингой. Было также известно другое заболевание — бери-бери, которым страдали преимущественно моряки японского флота, питавшиеся полированным рисом. В 1882 году один из врачей флота обнаружил, что при включении в рацион моряков фруктов, овощей, ячменя и мяса это заболевание не появляется.

В 1897 году Эйкман, голландский врач, работавший в Юго-Восточной Азии, обнаружил, что причиной бери-бери являлась пища, состоявшая почти исключительно из полированного риса, а не инфекция, как полагали многие. В опытах на цыплятах он показал, что их заболевание, аналогичное бери-бери у людей, излечивается, если к пище, состоявшей из полированного риса, добавлять экстракт из рисовых отрубей, т. е. из покровных слоев рисовых зерен. Эйкман одним из первых использовал для исследования витаминов подопытных животных, положив начало множеству дальнейших опытов.

В 1911 году Функ, польский химик, сообщил, что цинга и бери-бери — заболевания, причиной которых являлась недостаточность питания, развиваются вследствие отсутствия в пище определенного химического вещества. Ему удалось выделить из экстрактов рисовых отрубей веще-

ство в кристаллическом виде, предохраняющее от заболевания бери-бери и его излечивающее. Так как это вещество оказалось амином, то он предложил называть подобные существенно важные соединения, необходимые для жизни человека и животных, «витаминами» (от слов *vita* — жизнь, *vitamin* — амин жизни).

Несколько лет спустя другие исследователи обнаружили, что некоторые животные жиры, такие, как сливочное масло и рыбий жир, способны обеспечивать рост молодых крыс, получивших корм, состоящий из смеси очищенных веществ. Так как амин, предохраняющий от бери-бери, был растворим в воде, а данное вещество растворимо в жире, то было предположено, что существует по меньшей мере два добавочных фактора питания. Мак-Коллум назвал эти вещества соответственно жирорастворимыми А и водорастворимыми В. В 1920 году был открыт третий фактор, который предохранял от цинги и ее излечивал; возникла мысль об объединении терминологии Функа и Мак-Коллума. Все такого рода факторы получили общее название витаминов. К слову «витамин» стали добавлять буквы латинского алфавита; так появились термины — витамин А, витамин В, витамин С. По мере открытия новых витаминов количество добавляемых к слову «витамин» букв все увеличивалось.

В настоящее время открыто около пятнадцати соединений, которые отнесены к категории витаминов. Обычно их разделяют на водорастворимые и жирорастворимые. К водорастворимым витаминам относятся тиамин (витамин В₁), рибофлавин (витамин В₂), никотиновая кислота, пиридоксин (витамин В₆), пантотеновая кислота, холин, инозит, *n*-аминобензойная кислота, биотин (витамин Н), фолиевая кислота, витамин В₁₂ и аскорбиновая кислота (витамин С); к жирорастворимым витаминам относятся витамины А, Д, Е и К. Многие из этих витаминов получены в кристаллическом виде, и их химическая природа определена. Поэто-

му в настоящее время имеется тенденция называть витамины, исходя из их химических особенностей, и не прибегать к буквенным обозначениям. Перечисленные выше водорастворимые и жирорастворимые витамины имеют большое значение для науки о питании, поэтому они рассмотрены ниже более подробно.

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ВИТАМИНЫ

Комплекс витаминов В

Как уже было сказано, первым был обнаружен водорастворимый витамин В, или просто витамин В. Позднее удалось показать, что этот витамин состоит из нескольких факторов питания, поэтому его теперь называют комплексом витаминов В. По мере открытия новых факторов этого комплекса их обозначали цифровыми индексами — В₁, В₂ и т. д., в то время как некоторые другие члены комплекса В сначала получили буквенное обозначение (витамин G и витамин H). Чтобы не создавать путаницу в номенклатуре, их обычно называют соответственно химической структуре: так, витамин В₁ — это тиамин, витамин В₂ — рибофлавин и т. д.

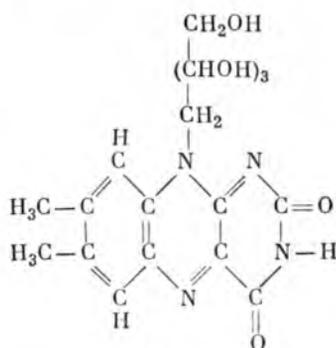
Тиамин. Симптомы недостатка. Ранние симптомы недостатка тиамина в пище заключаются в потере аппетита (анорексия), утомляемости, потере веса, запорах, возникающих вследствие понижения активности желудка и кишечника. Лечение препаратами тиамина значительно повышает аппетит и улучшает работу желудочно-кишечного тракта. Тиамин стимулирует аппетит только в том случае, если анорексия вызвана отсутствием этого витамина. При дальнейшем развитии болезни поражается нервная система — у животных появляется полиневрит, а у человека — бери-бери (рис. 245). Поскольку поражается периферическая нервная система, сначала наблюдаются судороги мышц, ооченение конечностей, болевые ощущения. Позднее

от 1 до 2 мг. Во время беременности и кормления грудью это количество должно быть повышено до 2—3 мг.

Рибофлавин. Симптомы недостатка. До последнего времени потребность в рибофлавине (витамин В₂ или G) в питании человека не была точно определена. При длительном отсутствии витамина в пище развиваются характерные симптомы. К ним относятся появление трещин и болячек на губах и в углах рта, рези в глазах, затуманенное зрение, раздражение глаз на свету и воспаление роговицы глаза. Недостаток рибофлавина в корме таких животных, как крысы, собаки, домашняя птица, свиньи, приводит к появлению вполне определенных симптомов. Так, у крыс выпадает шерсть, они перестают расти, развивается катаракта; у собак наблюдается потеря веса, рвота, диарея, мышечная слабость, затем наступает смерть.

Физиологические функции. Рибофлавин — важный компонент коферментов флавиномононуклеотида (ФМН) и флавинадениндинуклеотида (ФАД). Эти коферменты входят в состав ферментов, играющих существенную роль в окислительно-восстановительных системах клетки. От наличия этих рибофлавиновых коферментов зависит правильный путь окисления углеводов и аминокислот.

Химическая природа. Рибофлавин представляет собой твердое, окрашенное в оранжевый цвет вещество, слабо растворимое в воде и спирте; образующиеся при этом зеленовато-желтые растворы обладают флуоресценцией. В состав рибофлавина входят рибоза (пентоза) и флавин (пигмент), что видно из структурной формулы этого соединения. Витамин устойчив к кислотам и к нагреванию, но разрушается при действии света и щелочей. При приготовлении пищи может разрушиться от 10 до 20% рибофлавина.



Рибофлавин

Распространение. Рибофлавин близок к тиамину и присутствует в основном в тех же продуктах. Хорошими источниками этого витамина являются, например, пивные дрожжи, печень, яйца, нежирная говядина, листовые овощи. В пшеничной и ржаной муке высших сортов рибофлавин отсутствует. В настоящее время рибофлавин, также как тиамин, начинают добавлять к белой муке.

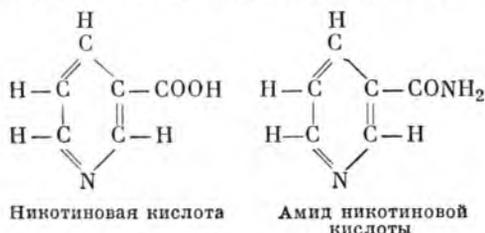
Потребность организма в рибофлавине. Суточная потребность в рибофлавине составляет от 2 до 3 мг. Рибофлавин может в ограниченном количестве накапливаться в организме; его избыток просто выводится с мочой и экскрементами.

Никотиновая кислота. Симптомы недостатка. В отсутствие никотиновой кислоты человек заболевает пеллагрой, а у собак возникает заболевание, получившее название «черный язык». Для пеллагры характерны поражения кожи, развивающиеся на открытых участках тела, доступных действию солнца. Типичные симптомы пеллагры — воспаление слизистой оболочки ротовой полости и языка, потеря аппетита, диарея, расстройство нервной деятельности.

Физиологические функции. Амид никотиновой кислоты играет роль наряду с рибофлавином в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в тканях.

Он входит в состав коферментов — дифосфопиридиннуклеотида (ДПН) и трифосфопиридиннуклеотида (ТФН), играющих очень важную роль в превращениях углеводов, жиров и белков, а также в фотосинтезе.

Химическая природа. Никотиновая кислота представляет собой простое производное пиридина. Она растворима в воде и в разведенном спирте, устойчива к действию кислот, щелочей, не разлагается при нагревании и на свету. Для лечения пеллагры с большой эффективностью в клинических условиях применяется также амид никотиновой кислоты:



Распространение. Хорошие источники никотиновой кислоты — печень, нежирное мясо, дрожжи; очень бедны ею — кукуруза, меласса, жирное мясо. Эти три продукта составляют основу пищи беднейших слоев населения в южных странах, поэтому именно здесь пеллагра встречается чаще всего. Никотиновая кислота давно уже известна как химическое соединение и ее получают синтетическим путем в промышленном масштабе. Синтетически полученный витамин широко применяется для обогащения им белой муки. Сходство названий «никотин» и «никотиновая кислота» было причиной того, что среди населения стали называть хлеб, выпеченный из обогащенной

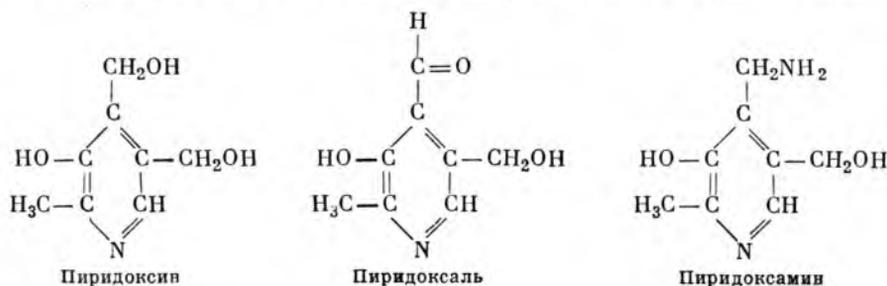
муки, «табачным хлебом». Чтобы устранить неприятные в коммерческом отношении последствия такого термина, никотиновой кислоте присвоили название «ниацин».

Потребность организма в никотиновой кислоте. Суточная потребность человека в никотиновой кислоте или в амиде никотиновой кислоты составляет 10—20 мг. Хотя этот витамин и специфичен в отношении пеллагры, однако для полного выздоровления больные должны получать, кроме него, еще тиамин и рибофлавин.

Пиридоксин. Симптомы недостатка. Отсутствие этого витамина в корме молодых крыс вызывало у них развитие дерматита с характерным отеком ушей, носа и лап. Дерматит такого типа, известный под названием «акродиния», не поддается лечению никотиновой кислотой. Отсутствие пиридоксина в пище вызывает определенные симптомы недостаточности у свиней, коров, собак и обезьян. У человека такие симптомы недостаточности до сих пор не обнаружены.

Физиологические функции. Фосфорилированные производные пиридоксина являются коферментами ферментов, играющих важную роль в превращениях аминокислот, в частности в системах, обуславливающих переаминирование.

Химическая природа. Первоначально этот витамин был назван витамином В₆, однако это название объединяет как пиридоксин, так и два близких ему соединения — пиридоксаль и пиридоксамин:



Пиридоксины, так же как и никотиновая кислота, являются производными пиридина, растворимыми в воде. В подкисленном растворе они устойчивы к нагреванию.

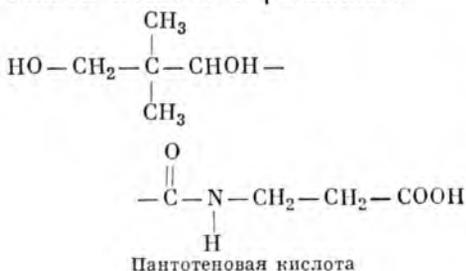
Распространение. Пиридоксин широко распространен в природе; хорошим источником его служат дрожжи, яйца, печень, злаки, овощи и молоко.

Потребность организма в пиридоксине. Хотя этот витамин необходим для многих животных, о потребности человека в нем известно немного. Суточная потребность в пиридоксине составляет около 2 мг.

Пантотеновая кислота. Симптомы недостатка. При отсутствии этого витамина у всех исследованных видов животных появлялись симптомы недостаточности. У крыс прекращался рост, появлялся дерматит, наблюдалась депигментация шерсти, нарушение функций коркового слоя надпочечников. Недавние исследования недостаточности пантотеновой кислоты у человека показали, что при этом наблюдаются эмоциональная неустойчивость, нарушения деятельности желудочно-кишечного тракта, чувство жжения в ногах и кистях рук.

Физиологические функции. Этот витамин входит в состав кофермента А и поэтому участвует во многих процессах обмена веществ, особенно в превращении углеводов и жиров.

Химическая природа. Пантотеновая кислота получена в кристаллическом виде; она представляет собой амид диоксидиметилмалъсяной кислоты в β-аланине:



Кальцевая соль этого витамина — белое кристаллическое вещество, растворимое в воде и разлагающееся при нагревании.

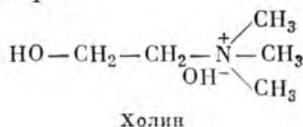
Распространение. Пантотеновая кислота настолько широко распространена в природе, что это обстоятельство послужило основанием для ее названия (от греческого слова *panotos* — всюду). Много пантотеновой кислоты содержится в дрожжах, яйцах, печени, почках и в молоке.

Потребность организма в пантотеновой кислоте. Потребность в пантотеновой кислоте у человека не установлена; предполагается, что необходимая суточная доза составляет 3—10 мг.

Холин. Симптомы недостатка. При отсутствии холина у молодых, быстро растущих крыс происходит значительное накопление жира в печени и кровоизлияние в почках. Образование жировой печени может вызываться невозможностью образования достаточного количества фосфолипидов для переноса молекул жира к другим тканям. Отсутствие холина сказывается на животных, но у человека симптомы недостаточности не наблюдаются.

Физиологические функции. Холин стимулирует образование фосфолипидов, и поэтому его действие связано с переносом молекул жира к другим тканям организма. Он служит предшественником ацетилхолина, а также является донором метильных групп в некоторых процессах обмена веществ.

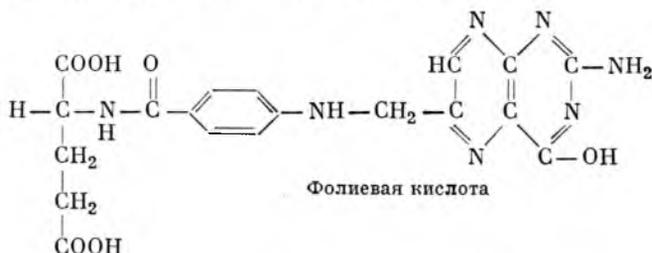
Химическая природа. Холин — легко диссоциирующее сильное основание, растворимое в воде и спирте:



Холин был синтезирован задолго до того, как было установлено, что это витамин.

Распространение. Холин в виде компонента фосфолипидов имеется во всех живых клетках. Им богаты печень, почки, мозги и «сладкое мясо». О необходимости получения холина с пищей человека данных пока нет.

Фолиевая кислота. Симптомы недостатка. Отсутствие этого витамина в корме молодых цыплят и обезьян вызывает анемию и другие болезни крови. Благоприятное действие фолиевой кислоты при лечении анемии у животных показало необходимость проведения исследований влияния этого витамина на разные типы анемии у человека. Недавно



были получены хорошие клинические результаты применения фолиевой кислоты при макроцитарной анемии, характеризующейся появлением в крови гигантских кровяных телец. Этот тип анемии может сопутствовать заболеваниям спру, пеллагре, нарушениям деятельности желудочно-кишечного тракта, а также возникать при беременности и у грудных младенцев.

Физиологические функции. Фолиевая кислота участвует в синтезе пуриновых и пиримидиновых оснований, а также некоторых аминокислот. Ее присутствие существенно для реакций метилирования и процессов образования красных кровяных телец.

Химическая природа. Недавно была выяснена структурная формула фолиевой кислоты; она пред-

ставляет собой сложную молекулу, состоящую из трех частей. Она состоит из желтого пигмента, носящего название птеридина, *p*-аминобензойной кислоты и глутаминовой кислоты; этот витамин поэтому часто называют птероилглутаминовой кислотой. Фолиевая кислота — соединение желтого цвета, очень мало растворимое в воде, устойчивое при нагревании его нейтральных или щелочных растворов и неустойчивое при нагревании кислых растворов.

Распространение. Фолиевая кислота имеется во многих растительных и животных тканях, особенно в листьях растений, откуда она и получила свое название. Дрожжи, соевые бобы, пшеница, печень, почки, яйца — хорошие источники этого витамина.

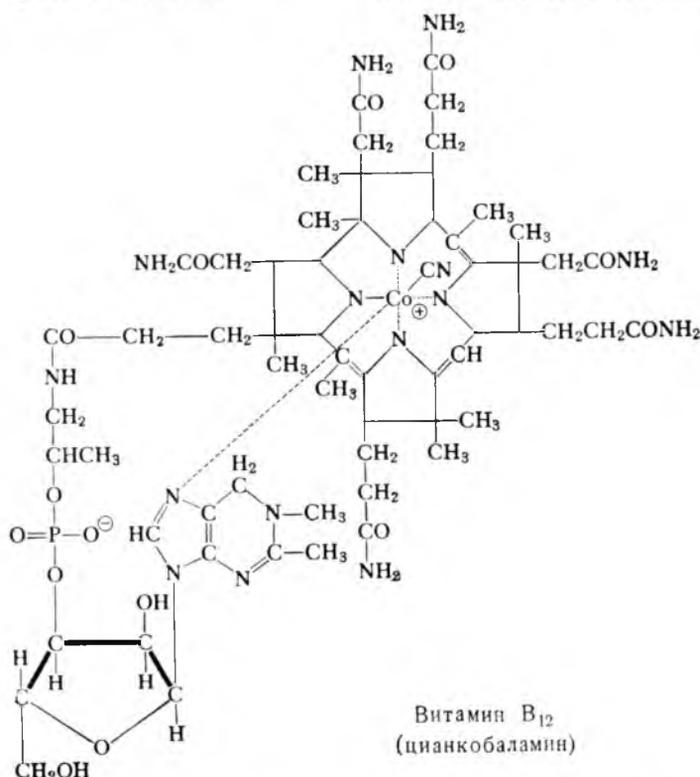
Потребность организма в фолиевой кислоте. Специфическая потребность человека в фолиевой кислоте не установлена, однако при лечении макроцитарной анемии суточная доза составляет 100—200 мг.

Витамин В₁₂. Симптомы недостатка. Установлено, что этот витамин, так же как и фолиевая кислота, чрезвычайно эффективен при лечении анемии человека и животных.

В частности, пернициозная (злокачественная) анемия очень хорошо лечится витамином В₁₂. Внутримышечное введение больным этого витамина повышает содержание в крови гемоглобина и количество красных кровяных телец; кроме того, наблюдается ослабление симптомов расстройства нервной системы.

Физиологические функции. Функции этого витамина точно еще не выяснены. Обнаружено, что он принимает участие в биосинтезе нуклеопротеидов, в частности в процессах образования РНК и ДНК, а также в синтезах с участием метильных групп.

Химическая природа. Химическое строение витамина B_{12} отличается большой сложностью. В его молекуле содержится атом кобальта, соединенный с четырьмя атомами азота, каждый из которых в свою очередь входит в состав гетероцикла типа пиррола с цианогруппой и с нуклеотидом. Витамин B_{12} называют также цианкобаламином. Его структура приведена ниже:



Распространение. Лучшим источником витамина B_{12} служит печень. Его много также в молоке, экстракте из говядины и культуральной среде микроорганизмов.

Потребность организма в витамине B_{12} . Специфи-

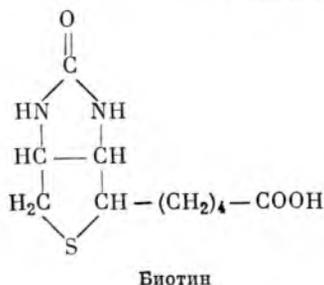
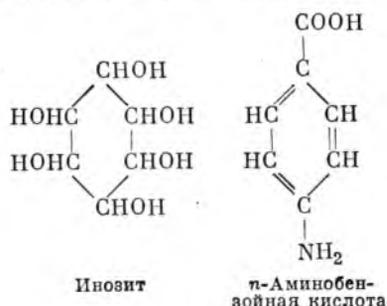
ческая потребность в этом витамине у человека не установлена, однако считают, что доза 1 мкг в день для человека достаточна.

Витамины комплекса В. Другие витамины комплекса В — это инозит, *para*-аминобензойная кислота и биотин. Их химическое строение известно. Симптомы недостаточности наблюдаются у животных, у человека они не отмечены.

Инозит известен как средство, излечивающее выпадение шерсти у мышей, вызываемое недостаточностью этого витамина. Корм, не содержащий достаточного количества *para*-аминобензойной кислоты, вызывает задержку роста молодых цыплят, обесцвечивание шерсти у черных крыс и мы-

шей, пигментацию кожи. Обнаружено, что у человека этот витамин мешает терапевтическому действию сульфаниламида. Структура этих двух соединений почти одинаковая, поэтому они оба способны соединяться с активным центром ферментной сис-

темы, обеспечивающей рост бактерий. Биотин необходим для роста дрожжевых грибов, бактерий и грибов; он излечивает дерматит у крыс, развивающийся в результате скормливания им больших количеств сырого яичного белка. Роль биотина в питании человека еще не выяснена.



Другие водорастворимые витамины

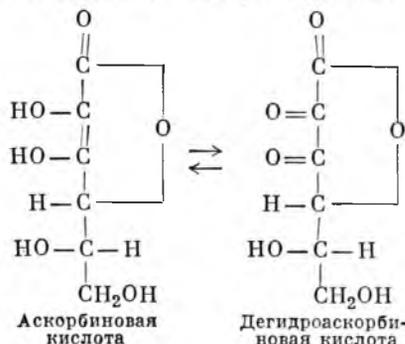
Аскорбиновая кислота. Симптомы недостатка. Недостаток аскорбиновой кислоты (витамина С) в пище вызывает заболевание, известное под названием цинга. Первыми симптомами этой болезни служат потеря веса, малокровие и чувство усталости. По мере развития заболевания начинают распухать и кровоточить десны, расшатываются зубы. Кости становятся хрупкими, легко подвергаются переломам. Появляются кровоизлияния — подкожные и в слизистой оболочке. На последних стадиях происходит выпадение зубов, появляются резкие боли в суставах, головные боли и судороги, потеря сознания; наступает смерть.

Физиологические функции. Одна из важнейших функций аскорбиновой кислоты заключается в образовании и поддержании

интрацеллюлярной (межклеточной) ткани, играющей особенно большую роль в стенках кровеносных сосудов, в сухожилиях, костях и зубах. При отсутствии в пище аскорбиновой кислоты межклеточное вещество разрушается, в результате чего развивается хрупкость стенок кровеносных сосудов, ломкость костей, выпадение зубов. Так как кровоизлияния в мелких капиллярных кровеносных сосудах появляются уже на ранних стадиях цинги, то для диагноза этого заболевания часто применяют пробу на устойчивость капилляров. Эти пробы заключаются в повышении внутрисосудистого давления посредством перетягивания жгутом и учета скорости появления гемморагических пятен на коже. Резко выраженные случаи цинги в настоящее время наблюдаются редко, однако случаи латентных форм ее встречаются. Такие симптомы, как поражение десен и язвочки во рту, утомляемость, понижение устойчивости организма к различным инфекционным болезням, заболевание зубов, боли в суставах, указывают на возможность скрытой формы цинги.

Организм человека, обезьяны и морской свинки не способен синтезировать аскорбиновую кислоту, поэтому необходимо, чтобы аскорбиновая кислота поступала с пищей. Другие животные обладают способностью синтезировать этот витамин.

Химическая природа. Аскорбиновая кислота — простое соединение с шестью углеродными атомами; она представляет собой продукт окисления сахара гексозы:



Водородные атомы у второго и третьего атомов углерода (сверху) при окислении легко удаляются, причем образуются кетогруппы; аскорбиновая кислота при этом превращается в дегидроаскорбиновую кислоту. Реакция обратима и каждое из соединений может образовываться одно из другого. Эта окислительно-восстановительная реакция делает возможным участие аскорбиновой кислоты в окислительных и восстановительных процессах, протекающих в тканях организма.

Аскорбиновая кислота — сильный восстанавливающий агент, легко разрушающийся при нагревании в присутствии атмосферного кислорода. Такого рода окислительный распад ускоряется в щелочном растворе, а также при действии некоторых металлов, например меди.

Распространение. Богатейшим источником витамина С служат перец и плоды цитрусовых — лимоны, апельсины, грейпфруты. Много его также в помидорах, свежей капусте, клубнике и овощах; бедны витамином С злаки, мясо, яйца и молоко.

Значительная часть аскорбиновой кислоты разрушается или теряется при кулинарной обработке продуктов питания. От 70 до 90% витамина С, содержащегося в капусте и в зеленых овощах, разрушается при их 30-минутной варке в кипящей воде. Еще более повышает потерю бикарбонат натрия, добавляемый для сохранения зеленой окраски овощей.

Потребность организма в аскорбиновой кислоте. Суточная потребность в витамине С значительно выше, чем в других витаминах. Рекомендуемая ежедневная доза этого витамина составляет 70—80 мг. При беременности и кормлении грудью это количество необходимо увеличивать.

ЖИРОРАСТВОРИМЫЕ ВИТАМИНЫ

Витамин А. Симптомы недостатка. При отсутствии в пище витамина А происходит задержка

роста; именно этот факт привел к открытию витамина А. Отсутствие этого витамина вызывает также ряд других, более специфических симптомов: наблюдается, например, поражение эпителиальных клеток роговой оболочки глаз, дыхательных и мочеполовых путей. Если эпителиальные клетки теряют способность к нормальной секреции, то слизистая оболочка твердеет и высыхает — этот процесс называется кератинизацией (ороговением). Недостаток витамина в первую очередь сказывается на глазах, развивается заболевание, которое называется ксерофтальмия. Это заболевание характеризуется воспалением глаз и век; затем глаза инфицируются, и если инфекция проникает в роговицу и хрусталик, то наступает постепенная потеря зрения. При длительном отсутствии витамина А в пище инфекция проникает в дыхательные пути, в пищеварительный тракт, в мочеточники. Этот витамин часто называют антиинфекционным витамином, так как он препятствует проникновению инфекции, чему благоприятствует высыхание слизистых оболочек. Следует подчеркнуть, что действие этого витамина заключается не в том, что он непосредственно уничтожает вредоносные организмы, а в том, что поддерживает нормальное состояние слизистых оболочек. Отсутствие витамина А приводит также к бесплодию, что вызывается поражением слизистых оболочек половых путей. Отсюда следует, что этот витамин необходим для нормального деторождения и лактации.

Одним из первых симптомов отсутствия витамина А может служить ослабление зрения при плохом освещении, так называемая «куриная» или «ночная» слепота. Как известно, сетчатка глаз содержит пигмент, который называется зрительным пурпуром, или родопсином. Этот пигмент представляет собой белок, соединенный с витамином А; именно этот пигмент обуславливает остроту сумеречного зрения. На свету этот пигмент обесцвечивается и в отсутствие витамина регенерируется очень медленно.

В результате глаз оказывается неспособным адаптироваться к быстрым изменениям освещенности, и зрение нарушается. Исследования последнего времени показали, что «куриная» слепота распространена гораздо шире, чем это до сих пор полагали.

Физиологические функции. Как уже было сказано выше, витамин А выполняет две основные биохимические функции. Одна из них — это поддержание нормальных эпителиальных структур во всех частях тела. Вторая функция заключается в образовании родопсина, пигмента колбочек сетчатки глаза, и иодопсина, пигмента палочек сетчатки, ответственных за сумеречное зрение.

Химическая структура. Витамин А весьма близок по строению группе пигментов — каротиноидов. Эти пигменты широко распространены в растениях; сюда относятся каротины, от которых зависит окраска желтой кукурузы, моркови и коровьего масла. В организме животного четыре таких пигмента — альфа-, бета-, гамма-каротины и криптоксантин — могут превращаться в витамин А. Этот витамин растворим в жире и в растворителях жира; при комнатной температуре он представляет собой жидкость. Недавно осуществлен синтез витамина А.

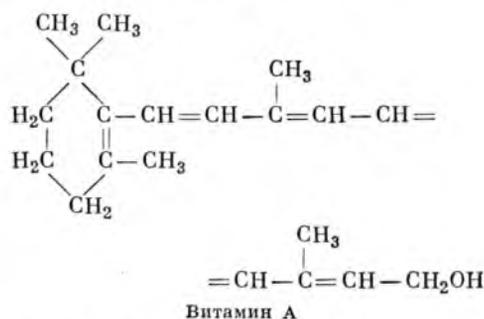
В химическом отношении он представляет собой половину молекулы бета-каротина ($C_{40}H_{56}$) с окисленным концевым углеродом, образовавшим первичную спиртовую группу.

Витамин А устойчив к действию кислот и оснований; он не разлагается при нагревании, но неустойчив при протекании окислительных процессов. Так, при прогоркании (окислении) жира содержание витамина А в нем снижается. При обычных методах кулинарной обработки продуктов содержание витамина А в пище снижается очень незначительно.

Распространение. Пищевыми источниками витамина А служат четыре каротиноидных пигмента

в растительных продуктах и свободный витамин в продуктах животного происхождения. Эти две формы здесь рассматриваются совместно. Очень богат витамином А рыбий жир. Хорошими источниками этого витамина являются яйца, печень, молоко и молочные продукты, зеленые овощи, помидоры.

Организм способен сохранять витамин А в печени в том случае, когда его присутствие в пище превышает потребность в нем организма. Грудной младенец получает запас витамина с впервые выделенным молоком (молозивом) матери, которое этим витамином богаче, чем обычное молоко, в 10—100 раз.



Потребность организма в витамине А. Рекомендуемая суточная доза витамина А составляет приблизительно 5000 международных единиц (3 мг бета-каротина). При беременности суточная потребность повышается приблизительно до 8000 международных единиц. Одна-две чайные ложки рыбьего жира обеспечивают суточную потребность в этом витамине.

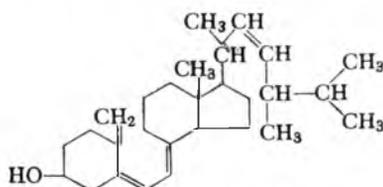
Витамин D. Симптомы недостатка. Отсутствие витамина D в пище младенцев и детей приводит к ненормальному развитию костей — к заболеванию, называемому рахитом; поэтому витамин D часто называют антирахитическим витамином. Нормальное развитие костей зависит от поступления кальция и фосфора — важнейших элементов, содержащихся в костях, а также витамина D. При рахите нормальное образование костей нарушается, они становятся

ся слабыми и мягкими. Под влиянием тяжести туловища ноги в этом случае искривляются, суставы расширяются, на ребрах появляются утолщения, известные под название «рахитических чётков», ребра деформируются, образуя так называемую «голубиную грудь». Уродливая форма грудной клетки и слабость мышц живота создают впечатление пузатости.

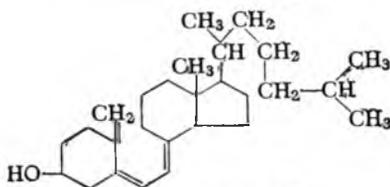
У взрослых после завершения процесса костеобразования рахит не развивается, однако явление остеомаляции может появляться у женщин, имевших несколько беременностей. При остеомаляции кости размягчаются, могут появиться нарушения строения кости. Недостаточность витамина D нарушает также нормальное развитие зубов. Поскольку состав костей и зубов одинаков, отсутствие этого витамина во время образования постоянных зубов приводит к тому, что зубы растут дефектные. Образование плохих зубов (кариес зубов) можно предотвратить, давая детям достаточное количество витамина D.

Физиологические функции. Наиболее важная функция витамина D заключается в его воздействии на повышение всасывания кальция из тонкого кишечника и удержания фосфора в крови. Повышение содержания кальция и фосфора в крови благоприятно сказывается на образовании костей и зубов.

Химическая природа. Существует несколько соединений, обладающих активностью витамина D, однако только два из них обычно используются в антирахитических лекарственных препаратах, а также в пище. Эти два соединения образуются при облучении ультрафиолетовым светом эргостерина и 7-дегидрохолестерина. Эргостерин — стерин дрожжей и плесневых грибов; 7-дегидрохолестерин найден в коже животных. Облученный эргостерин называется кальциферолом, или витамином D₂; облученный 7-дегидрохолестерин называется витамином D₃. Строение обеих форм витамина D очень сходно между собой:



Кальциферол
(витамин D₂)



Витамин D₃

Распространение. Рыбий жир наиболее богат витамином D; сардины, лосось, сельдь также служат хорошими источниками этого витамина. Яйца и коровье масло содержат много витамина D, однако в большинстве других продуктов его очень мало. Поэтому детям с пищей обычно дают дополнительные количества этого витамина.

Ультрафиолетовые лучи солнечного света при действии на кожу способствуют превращению в ней 7-дегидрохолестерина в витамин D; так, у детей, играющих летом на солнце или облучаемых ультрафиолетовым светом, в организме наблюдается значительное повышение содержания витамина D. Если с пищей будет поступать достаточное количество кальция и фосфора, то образование костей будет протекать нормально. Следует подчеркнуть, что ни солнечный свет, ни витамин D не могут заменить эти два элемента, получаемые с пищей. Главная функция витамина D заключается в повышении использования кальция и фосфора при образовании костей и зубов.

Для того чтобы добиться увеличения содержания витамина D в пищевых продуктах, их часто подвергают облучению или же добавляют к ним небольшое количество облученного эргостерина. Так достигается повышение содержания витамина

**Витамины. Симптомы недостаточности, функции витаминов;
потребность в витаминах; источники витаминов**

<i>Витамин</i>	<i>Основные симптомы недостаточности</i>	<i>Функция</i>	<i>Средняя суточная потребность</i>	<i>Продукты, богатые витаминами</i>
В ₁ , тиамин	Бери-бери	Окисление углеводов	1—2 мг	Дрожжи и пшеничные отруби
В ₂ , рибофлавин	Трещины и болячки на губах, ухудшение зрения	Процессы окисления в тканях	2—3 мг	Дрожжи и печень
Никотиновая кислота	Пеллагра	Процессы окисления в тканях	10—30 мг	Печень, мясо и дрожжи
С, аскорбиновая кислота	Цинга	Поддержание межклеточной ткани	70—80 мг	Плоды цитрусовых, помидоры и капуста
А, каротины	Ксерофтальмия, «куриная» слепота	Поддержание эпителиальных клеток в нормальном состоянии	5000 и. е.; 3 мг бета-каротина	Рыбий жир и зеленые овощи
Д, кальциферол	Рахит	Регулирование обмена кальция и фосфора	400—800 и. е. 10—20 мкг кальциферола	Рыбий жир, рыба
Е, альфа-токоферол	Бесплодие, мышечная дистрофия (у животных)	Необходим для нормального обмена веществ мышц	Неизвестна	Проросшая пшеница, листовые овощи
К	Ухудшение свертывания крови	Образование протромбина	Неизвестна	Люцерна, шпинат и листовая капуста

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	7

Часть первая

ОСНОВЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1

Введение	11
---------------------------	-----------

История химии.— Области химии.— Значение химии.— Предлагаемые методы изучения.

2

Некоторые основные понятия	18
---	-----------

Физические и химические свойства.— Физические и химические превращения.— Элементы.— Соединения.— Смеси.— Метод научного исследования.— Метрическая система.

3

Строение атома	25
---------------------------------	-----------

Законы химических превращений.— Атомная теория Дальтона.— Элементарные частицы.— Строение атома.— Атомные веса.— Изотопы.— Символы атомов.— Молекулы.— Молекулярный вес.— Формулы.

4

Радиоактивность и ядерная энергия	41
--	-----------

Радиоактивность.— Свойства радиоактивных элементов.— Превращения элементов.— Ядерная энергия.— Использование ядерной энергии.— Производство радиоактивных изотопов.— Применение радиоактивных изотопов в биологических исследованиях и медицине.— Применение радиоактивных изотопов в промышленности.

5	
Классификация элементов	61
Периодические таблицы.— Периодичность свойств.— Связь между строением атома и периодичностью свойств.	
6	
Валентность и химические уравнения	72
Ионные связи.— Ковалентные связи.— Полярные связи.— Электроотрицательность.— Валентность.— Переменная валентность.— Радикалы.— Применение значений валентности.— Химические уравнения.— Составление химических уравнений.— Типы химических реакций.— Общие правила и выводы.	
7	
Кислород	83
Распространенность кислорода в природе.— Получение.— Свойства.— Горение.— Применение кислорода.— Озон.	
8	
Водород	93
Распространенность в природе.— Получение.— Физические свойства.— Химические свойства.— Водородная связь.— Изотопы водорода.— Применения водорода.	
9	
Окисление и восстановление	101
Окисление.— Восстановление.— Окислительно-восстановительные реакции.— Применение окислителей и восстановителей.	
10	
Свойства газов и законы газообразного состояния	104
Молекулярно-кинетическая теория.— Зависимость между давлением и объемом газа при постоянной температуре.— Атмосферное давление.— Абсолютная температурная шкала.— Зависимость объема газа от температуры при постоянном давлении.— Зависимость объема газа от давления и температуры.— Закон парциальных давлений Дальтона.— Закон диффузии Грэхема.— Закон объемных отношений (закон Гей-Люссака).— Закон Авогадро.	
11	
Вода	114
Распространенность в природе.— Физические свойства.— Химические свойства.— Тяжелая вода.— Гидраты.— Очистка воды.— Жесткая и мягкая вода.	

12	
Растворы	123
Растворенные вещества и растворители.— Факторы, влияющие на растворимость.— Типы растворов.— Способы выражения концентрации растворов.— Некоторые физические свойства растворов.	
13	
Коллоиды	132
Типы коллоидов.— Образование коллоидов.— Свойства коллоидов.— Важное значение коллоидов.	
14	
Кислоты, основания и соли.	140
Определения.— Кислоты.— Основания.— Действие кислот и оснований на ткани.— Нейтрализация.— Соли.— Растворимость солей.	
15	
Электролиты и ионизация	150
Электролиты.— Коллигативные свойства электролитов.— Теория ионизации.— Ионизация электролитов.— Гидролиз солей.— Важное значение ионов.— Концентрация водородных ионов.— Важное значение величины рН.	
16	
Галогены	158
Хлор.— Бром.— Иод.— Фтор.— Способы обнаружения галогенов.	
17	
Неметаллы	165
Углерод.— Кремний.— Сера.— Азот.— Фосфор.— Другие неметаллы.	
18	
Металлы	182
Железо и сталь.— Алюминий.— Медь.— Никель.— Олово.— Свинец.— Цинк.— Титан.— Ртуть.— Серебро.— Золото.— Платина.	

Часть вторая
ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

19	
Введение в органическую химию	201
Важное значение органических соединений.— Сравнение органических и неорганических соединений.— Свойства углерода.	
20	
Углеводороды	208
Насыщенные углеводороды.— Ненасыщенные углеводороды.— Циклические углеводороды.— Источники получения углеводородов.— Галогенопроизводные углеводородов.— Алкильные группы.	
21	
Спирты, простые эфиры, альдегиды и кетоны . . .	223
Спирты.— Эфиры.— Альдегиды.— Кетоны.	
22	
Кислоты, соли, сложные эфиры и амины	235
Органические кислоты.— Соли органических кислот.— Сложные эфиры.— Амиды.— Амины.	
23	
Бензол и его гомологи	245
Бензол.— Конденсированные ароматические углеводороды.— Источники получения ароматических углеводородов.	
24	
Соединения ароматического ряда	254
Ароматические спирты.— Жирноароматические амины.— Фенолы.— Альдегиды.— Кетоны.— Ароматические кислоты.— Ароматические сложные эфиры.— Ароматические амины.	
25	
Гетероциклические соединения	264
Пятичленные циклы.— Шестичленные циклы.— Алкалоиды.	
26	
Полимеры	273
Важнейшие природные полимеры.— Синтетический каучук.— Полимеры, используемые для получения синтетических волокон.— Синтетические полимеры, используемые в качестве пластмасс и пластиков.	

Часть третья
ОСНОВЫ БИОХИМИИ

27	
Углеводы	289
Оптическая активность.— Состав.— Классификация.— Реакции углеводов.— Важнейшие моносахариды.— Дисахариды.— Полисахариды.	
28	
Липиды	303
Жирные кислоты.— Глицерин.— Жиры.— Воска.— Фосфолипиды.— Глюколипиды.— Стерины.— Реакции жиров.— Мыла.	
29	
Белки	313
Элементарный состав.— Молекулярный вес.— Гидролиз.— Аминокислоты.— Строение белка.— Расшифровка строения молекулы инсулина Сэнгером.— Классификация белков.— Реакции окрашивания белков.— Определение белков.— Осаждение белков.	
30	
Нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды	325
Сахара (пентозы).— Пиримидиновые основания.— Пуриновые основания.— Нуклеозиды.— Нуклеотиды.— Нуклеиновые кислоты.— Биологическое значение нуклеиновых кислот.	
31	
Ферменты	331
Химическая природа ферментов.— Свойства ферментов.— Классификация ферментов.	
32	
Пищеварение и всасывание пищи	339
Пищеварение.— Суммарный процесс пищеварения.— Всасывание.	
33	
Гормоны	348
Гормоны пищеварительного тракта.— Гормоны поджелудочной железы.— Гормоны щитовидной железы.— Гормоны паращитовидных желез.— Гормоны надпочечных желез.— Женские половые гормоны.— Мужские половые гормоны.— Гормоны питуитарной железы (гипофиза).	

34**Обмен углеводов 362**

Сахар крови.— Гликоген.— Гликолиз.— Окисление углеводов.— Анаэробный путь гликолиза (схема Эмбдена — Мейергофа).— Аэробный цикл, или цикл Кребса.— Другие пути окисления углеводов.— Фотосинтез.— Превращение углеводов в жиры.

35**Обмен жиров 371**

Липиды крови.— Запасные жиры.— Синтез тканевых липидов.— Окисление жирных кислот.— Образование кетоновых тел.— Обмен фосфолипидов (фосфатидов). Обмен стероидов.— Взаимосвязь углеводного и жирового обменов.

36**Белковый обмен 378**

Динамическое состояние белков организма.— Синтез белка.— Обмен аминокислот.— Креатин и креатинин.— Обмен серы.— Обмен нуклеопротеидов.— Взаимосвязь превращений углеводов, жиров и белков.

37**Кровь 387**

Функции крови.— Общий состав крови.— Свертывание крови.— Гемоглобин.— Анемия.— Дыхание.— Кислотно-основное равновесие.

38**Моча 397**

Образование мочи.— Общие свойства мочи.— Составные части нормальной мочи.— Патологическое изменение состава мочи.

39**Витамины 403**

История витаминов.— Водорастворимые витамины.— Жирорастворимые витамины.

Дж. Роут

ХИМИЯ XX ВЕКА

Редактор В. М. САХАРОВ
Художник В. А. Вольф
Художественный редактор
Е. И. Вескова
Технический редактор В. П. Сизова
Корректор А. Ф. Рыбальченко

Сдано в производство 26/III-66 г.
Подписано к печати 14/VII-66 г.
Бумага $70 \times 108^{1/16} = 13,25$ бум. л.
37,1 печ. л. Уч.-изд. л. 34,73
Изд. № 3/3299
Цена 1 р. 86 к. Зак. 168

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Комитета по печати
при Совете Министров СССР
Москва, Трехпрудный пер., 9