



Ю. В. ХОДАКОВ
Д. А. ЭПШТЕЙН
П. А. ГЛЮРИОЗОВ

9

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. Ходаков
Д. А. Эпштейн
П. А. Глорнозов

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ 9 КЛАССА

Утвержден
Министерством
просвещения СССР

Издание 7-е,
исправленное

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1976

Условные обозначения

- — правила
- ▲ — упражнения
- ? — вопросы
- — домашние задания

1
ТЕОРИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ
ДИССОЦИИАЦИИ

В VIII классе вы приступили, опираясь на периодический закон и теорию строения атомов, к систематическому изучению химических элементов. Чтобы более успешно продолжить его, вам предстоит познакомиться с новыми важными выводами из электронной теории строения атомов, объясняющими общие свойства химических соединений каждого класса: оксидов, кислот, оснований и солей.

§ 1. Электролиты и неэлектролиты

Вы познакомились с двумя видами химической связи: ковалентной — на примере соединений неметаллов друг с другом и ионной — на примере соединений неметаллов с металлами.

Молекулы ионных соединений существуют в их парах. Так образуются, например, молекулы хлорида натрия при горении натрия в хлоре. При сближении друг с другом молекулы притягиваются своими разноименно заряженными ионами. Первая ступень образования из ионных молекул ионной кристаллической решетки изображена на рисунке 1. Стрелками, направленными навстречу друг другу, на нем показано взаимное притяжение разноименно заряженных ионов, а стрелками, направленными в противоположные стороны, — отталкивание ионов, заряженных одноименно.

Но вам известны соединения более сложного состава: гидроксиды металлов, соли кислородсодержащих кислот. Каков вид химической связи в них?

В гидроксидах и солях имеются оба вида связи. Атомы элементов, входящих в состав гидроксид-ионов и кислотных остатков, связаны друг с другом ковалентными связями, а между металлами и гидроксид-ионами или металлами и кислотными остатками связь ионная. Таким образом, кристаллы щелочей и солей кислородсодержащих кислот, подобно солям бескислородных кислот, например хлорида натрия NaCl , состоят из ионов. Положительно заряжены в них ионы металла, а отрицательно заряжены гидроксид-ионы и ионы

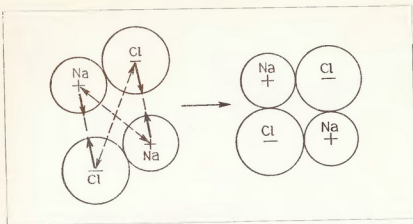
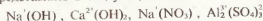


Рис. 1. Образование ионной кристаллической решетки

кислотных остатков. Ионами, таким образом, могут быть не только заряженные атомы, но и заряженные группы атомов.

Заряды гидроксид-ионов и ионов кислотных остатков, как и ионов металлов, численно равны их валентности: OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Поэтому формулы оснований и солей кислородсодержащих кислот мы можем представлять в следующем виде:



Следует ожидать, что вещества с ионными связями будут и по свойствам отличаться от веществ с ковалентными связями. Это подтверждается изучением электропроводности растворов веществ с ковалентными и ионными связями с помощью прибора, изображенного на рисунке 2. Прибор представляет собой два угольных стержня, присоединенных проводами к вылке. К одному из проводов подключена электрическая лампочка. Если вставить щипселя в розетку осветительной сети, лампочка не засветится, потому что цепь не замкнута, между стержнями имеется зазор. Но если прикоснуться концами стержней к металлическому предмету, то цепь замкнется и лампочка ярко засветится.

Продолжим опыт. Погрузим концы стержней в дистиллированную воду. Лампочка не засветится, цепь останется разомкнутой. Значит, вода электрический ток не проводит. Погрузим концы стержней в сухую поваренную соль. Лампочка не засветится, твердая соль тоже не проводит тока. Но если щепотку поваренной соли растворить в дистиллированной воде и погрузить стержни в полученный раствор, лампочка ярко засветится. Раствор соли в отличие от самой соли и воды хорошо проводит электрический ток. Подобно поваренной соли, ведут себя другие соли, щелочи и кислоты. Взятые в отдельности

вода, соли, щелочи и кислоты тока не проводят. Но водные растворы кислот, щелочей и солей проводят электрический ток.

Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами. Соли, кислоты и щелочи — электролиты. Соли и щелочи в отличие от кислот проводят ток не только в растворе, но и в расплавленном состоянии.

Если подтвердим такому же исследованию растворы в воде веществ, в молекулах которых имеются лишь ковалентные неполярные или малополярные связи, например растворы кислорода, спирта, сахара, то убедимся, что лампочка при погружении стержней прибора в такие растворы не засветится: эти растворы не проводят электрического тока.

Вещества, растворы которых не проводят электрического тока, называются неэлектролитами.

Кислород, спирт, сахар — неэлектролиты.

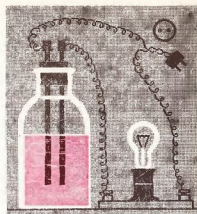


Рис. 2. Прибор для испытания электропроводности жидкостей

1. Какие вещества называются электролитами, неэлектролитами?
2. Вещества каких классов относятся к электролитам?
3. Какие из перечисленных веществ и смесей электропроводны: а) сжиженный хлорводород, б) раствор хлорводорода, в) расплавленный гидроксид натрия, г) раствор иодида калия?
4. С помощью прибора, изображенного на рисунке 2, испытайте, проводит ли ток: а) дистиллированная вода, б) водопроводная или колодезная вода, в) дождевая вода. Чем объясняется электропроводность одной из исследуемых вод?
5. Воспользовавшись прибором для обнаружения электропроводности растворов, найдите способ обнаружения растворимых солей в почве, взятой с пришкольного участка или из цветочного горшка.
6. Из каких ионов состоят кристаллы: а) сульфата калия, б) сульфата алюминия, в) гидроксида кальция?

§ 2. Электролитическая диссоциация

Почему водные растворы электролитов проводят электрический ток? Чтобы понять это, недостаточно знать, что электролиты в отличие от неэлектролитов состоят из ионов. Электрический ток — это упорядоченное движение заряженных частиц. Тело может проводить ток лишь в том случае, если в нем содержатся заряженные частицы и эти частицы могут свободно перемещаться. Как вам известно из курса физики, в металлических проводниках такими час-

тицами — носителями зарядов — являются электроны. Какие же заряженные частицы содержатся в растворе электролита, например поваренной соли? В нем содержатся молекулы воды H_2O и, возможно, молекулы соли $NaCl$. Носителями заряда не могут быть молекулы воды: ведь они не заряжены. Впрочем, мы и на опыте убедились, что чистая вода тока не проводит. Ее заряжены и не могут служить носителями заряда и молекулы поваренной соли $NaCl$, хотя они и состоят из заряженных частиц — ионов Na^+ и Cl^- . Остается предположить, что при растворении в воде кристаллы поваренной соли распадаются на ионы, из которых они составлены.

В кристаллах поваренной соли ионы Na^+ и Cl^- не могут свободно перемещаться. Поэтому твердая соль не проводит электрического тока. При растворении же солей в воде ионы металла и кислотного остатка отрываются друг от друга и распределяются между молекулами воды. В растворе появляются свободно движущиеся заряженные частицы, и раствор становится электропроводным.

Щелочи тоже ионные соединения, состоящие из ионов металла и гидроксид-ионов. Твердые щелочи, как и твердая поваренная соль, не могут проводить электрического тока, потому что ионы в них не могут свободно перемещаться. При растворении щелочи под действием молекул воды распадаются на ионы, и раствор становится электропроводным. Кристаллическая решетка кислот не ионная, а молекулярная, и связь между атомами водорода и кислотным остатком не ионная, а ковалентная. Однако электронные пары, связывающие атомы водорода с кислотным остатком, смещены в этих молекулах в сторону кислотного остатка.

Вследствие взаимодействия кислоты с водой связь между водородом и кислотным остатком из полярной превращается в ионную, и молекулы кислоты распадаются в растворе на ионы, например молекулы соляной кислоты HCl на ионы водорода H^+ и хлора Cl^- .

● Распад электролита на ионы при растворении его в воде или расплавлении называют электролитической диссоциацией.

При растворении в воде или расплавлении соединений с ковалентными неполярными или малополярными связями, например сахара, происходит только распад его кристаллов на отдельные молекулы, ионов не образуется, и раствор или расплав сахара тока не проводит.

Теория, объясняющая особое поведение электролитов в расплавленном или растворенном состоянии распадом их на ионы, называется теорией электролитической диссоциации. Автор этой теории — шведский ученый Сванте Аррениус.

- ? 1. Как объясняется электропроводность растворов электролитов?
2. Какие вещества диссоциируют на ионы? Ответ оцените с характером химической связи в них.

Почему диссоциация электролитов происходит в воде и не происходит, например, в керосине? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно ближе познакомиться со строением молекулы воды. Она образуется путем присоединения к атому кислорода двух атомов водорода за счет сшивания двух неспаренных p -электронов атома кислорода с неспаренными электронами атомов водорода. Электронные облака, образованные p -электронами, имеют вытянутую, гантелеобразную форму, и оси их взаимно перпендикулярны. Поэтому два атома водорода присоединяются к атому кислорода так, что их связи образуют между собой угол около 100° (см. рис. 74 в учебнике 7—8 класса). Эти связи сильно полярны, электронные пары в них смещены к атому кислорода, и молекулу воды можно рассматривать как оксид-ион, т. е. ион кислорода, к которому присоединены два протона¹.

При погружении ионного кристалла в воду молекулы воды притягиваются своим отрицательным полюсом — атомом кислорода — к положительным ионам, выступающим на поверхности кристалла (рис. 3). Точно так же протоны притягиваются отрицательно заряженными ионами кристаллической решетки. Притянутые молекулы воды во много раз ослабляют притяжение ионов друг к другу. Кристалл растворяется: он как бы растаскивается молекулами воды на ионы.

Разумеется, молекулы воды, притянувшиеся к ионам при растворении кристалла, остаются связанными с ними и в растворе. Поэтому ионы, содержащиеся в растворе, не те ионы, которые содержались в кристаллической решетке. Так, нам известно, что безводный сульфат меди $CuSO_4$ бесцветен, значит, бесцветны и ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} , из которых складывается его кристаллическая решетка. Лишь присоединяя при растворении молекулы воды, ионы Cu^{2+} приобретают голубую окраску, свойственную растворам солей меди. Эта голубая окраска принадлежит, таким образом, гидратированным, т. е. связанным с молекулами воды, ионам меди.

Подобно солям и щелочам, под влиянием молекул воды расплаиваются на ионы и кислоты. При этом молекулы воды, притягиваясь своим отрицательным полюсом — атомом кислорода — к протонам, содержащимся в молекулах кислот, отрывают протон от кислотного остатка. Связавшись с ним, молекулы воды превращаются в ионы гидроксония H_3O^+ . Протон присоединяется к молекуле воды за счет одной из двух электронных пар во внешнем слое атома кислорода, не участвовавших в образовании химических связей. Обозначив протоны, содержащиеся в молекулах кислоты и воды, кружками с крес-

¹ В последующем тексте молекулы водородных соединений металлов мы также будем условно рассматривать как ион металла, к которому присоединены протоны.

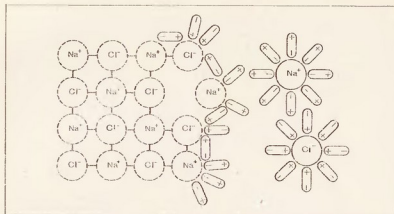
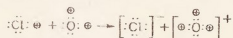


Рис. 3. Схема электролитической диссоциации хлорида натрия в водном растворе

Таким образом, электролитическую диссоциацию хлороводорода в водном растворе можно изобразить следующей схемой:



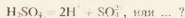
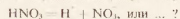
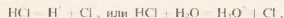
Ион гидроксония можно рассматривать как гидратированный ион водорода, или протон. Подобно ионам водорода, в растворах электролитов все ионы гидратированы, т. е. связаны с молекулами воды. Но впрямь молекулы воды, присоединившись к ионам, мы не будем учитывать, так как в химических реакциях электролитов они обычно не участвуют.

- ?** 1. Что такое электролитическая диссоциация? Какое участие принимает в ней вода?
 2. Чем отличаются ионы, содержащиеся в кристаллической решетке хлорида натрия, от ионов, содержащихся в растворах этих веществ?

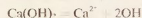
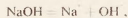
§ 4. Диссоциация кислот, щелочей и солей

Электролитическую диссоциацию электролитов выражают уравнениями, как и любые другие химические реакции.

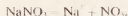
Кислоты диссоциируют на ионы водорода и ионы кислотного остатка, например:



Щелочи диссоциируют на ионы металла и гидроксид-ионы, например:

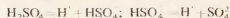


Соли диссоциируют на ионы металла и ионы кислотного остатка, например:



Разберем один из приведенных примеров — электролитическую диссоциацию серной кислоты. Уравнение читается так: каждая молекула серной кислоты диссоциирует на два положительно заряженных иона водорода и ион «се-о-четыре», несущий два отрицательных заряда. Заметим, что ионы водорода в отличие от атомов водорода друг не соединяются ипорино: они не могут не только связаться друг с другом, но даже приблизиться друг к другу, так как заряжены одноименно, а одноименно заряженные тела отталкиваются.

Уравнение изображает диссоциацию серной кислоты суммарно. По существу же диссоциация многоосновных кислот является ступенчатой. Ионы водорода отщепляются от молекулы кислоты не одновременно, а последовательно, один за другим:



Так как молекула или кристалл любого вещества в целом электро-нейтрален, общая сумма зарядов положительно заряженных ионов, образующихся при диссоциации, всегда равна общей сумме зарядов отрицательно заряженных ионов.

- ?** 1. Что доказывают уравнения: а) $\text{NaCl} = \text{Na}^{+} + \text{Cl}^{-}$, б) $\text{Na}^{+} + \text{Cl}^{-} = \text{NaCl}$? Как осуществить ту и другую реакцию в домашних условиях?
▲ 2. Напишите уравнение электролитической диссоциации в растворах следующих веществ: а) иодоводородной кислоты, б) селеной кислоты H_2SeO_4 , в) гидроксида лития, г) гидроксида бария Ba(OH)_2 , д) нитрата меди (II) $\text{Cu(NO}_3)_2$, е) сульфата железа (III), ж) сульфата натрия, з) гидросульфата натрия NaHSO_4 (если известно, что его раствор окрашивает лакмус в красный цвет). Проверьте, одинаковы ли суммы зарядов положительно и отрицательно заряженных ионов. Прочтите первые два уравнения.
 3. Напишите уравнение трех последовательных ступеней диссоциации фосфорной кислоты H_3PO_4 . Проверьте, одинаковы ли суммы зарядов положительно и отрицательно заряженных ионов.

§ 5. Свойства ионов

Как много не новые смелые идеи, теория электролитической диссоциации была встречена некоторыми современниками недоверчиво. Они отказывались верить, что когда мы растворяем поваренную соль, например солим суп, то в растворе натрия и хлор разъединяются. Ведь известно, что представляют собой свободный натрий и свободный хлор. Свободный натрий «растворяется» в воде с выделением

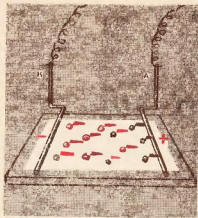


Рис. 4. Движение ионов в электрическом поле

ная соль же содержит натрий в виде ионов Na^+ , которые переходят из кристаллической решетки в раствор.

Химическая активность свободного хлора, в частности его ядовитость, связана, наоборот, с недостатком одного электрона во внешнем электронном слое атома хлора до его завершения. В хлорид-ионах, содержащихся в кристаллах поваренной соли и в ее растворе, эта недостача уже восполнена. Поэтому химические свойства хлорид-ионов совсем иные, чем свойства свободного хлора: хлорид-ионы Cl^- в отличие от молекул хлора бесцветны, лишены всякого запаха и неядовиты. Поэтому и раствор поваренной соли, в котором содержатся ионы Cl^- вместе с ионами Na^+ , бесцветен, лишен запаха и неядовит. Более того, хлорид-ионы и ионы натрия необходимы нашему организму; это и заставляет нас прибавлять в пищу поваренную соль. Различие в свойствах атомов и ионов одного и того же элемента обусловлено, таким образом, различием в строении тех и других.

Гидратированные ионы Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} бесцветны. Поэтому бесцветны и растворы солей NaCl , KCl , NaNO_3 , KNO_3 , Na_2SO_4 . Существуют и окрашенные ионы. Любая растворимая соль меди (с бесцветными ионами кислотного остатка) при растворении в достаточно большом количестве воды образует растворы совершенно одинакового голубого цвета. Носителями этой голубой окраски являются, очевидно, гидратированные ионы меди Cu^{2+} . Примером окрашенного отрицательно заряженного иона служит ион кислотного остатка хромовой кислоты (H_2CrO_4), он желтого цвета. Ионы CrO_4^{2-} и придают желтую окраску растворам солей хромовой кислоты, например K_2CrO_4 .

Солями с окрашенными ионами можно воспользоваться для доказательства наличия у ионов электрических зарядов. Если набросать

водорода, а при растворении поваренной соли водород не выделяется. Свободный хлор ядовит, а поваренная пища ничего, кроме пользы, нашему организму не приносит. Но свободный натрий — это незаряженные атомы натрия Na , свободный хлор — это молекулы хлора Cl_2 . Раствор же поваренной соли содержит не атомы натрия, а ионы натрия Na^+ , не молекулы хлора, а хлорид-ионы Cl^- .

Химическая активность свободного хлора определяется наличием в его атомах валентного электрона, от которого атом натрия освобождается, реагируя с водой с выделением водорода и обращаясь в ион Na^+ . Поваренная соль же содержит натрий в виде ионов Na^+ , которые переходят из кристаллической решетки в раствор.

крупинки окрашенной соли, например CuCl_2 или K_2CrO_4 , на фильтровальную бумагу, смоченную раствором какого-нибудь бесцветного электролита, крупинки будут растворяться и вокруг каждой из них на бумажке образуется окрашенное круглое пятно. Но если, перед тем как бросить крупинки соли, мы опустим на бумажку два электрода в виде загнутых проволочек, присоединенных один к положительному, а другой к отрицательному полюсу аккумулятора (рис. 4), то картина получится иная. Вместо круглого пятнышка от каждой крупинки потянется окрашенный язычок по направлению к отрицательно заряженному электроду, если окрашены положительно заряженные ионы соли, или по направлению к положительно заряженным, если окраску раствору придадут отрицательно заряженные ионы.

Перемещение ионов к отрицательно заряженному электроду — катоду и к положительно заряженному электроду — аноду — происходит вследствие притяжения соответствующих ионов электродами.

● Так как **положительно заряженные ионы** притягиваются к катоду, они называются **катионами**, а **отрицательно заряженные ионы**, притягивающиеся к аноду, — **анионами**.

❓ 1. Составьте свойства свободного иода и иодид-ионов. Объясните разницу.
2. Марганцовка, раствор которой применяют для дезинфекции ран, — калийная соль марганцевой кислоты KMnO_4 . Что обуславливает малиновую окраску этого раствора?

▲ 3. Как доказать, что ионы имеют положительный (отрицательный) заряд, если они окрашены?

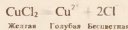
4*. При опыте, изображенном на рисунке 4, от кристаллика какого-то вещества потянулся красный язычок по направлению к аноду и зеленый язычок — к катоду. Что можно отсюда заключить об исследуемом веществе?

5. Какие из нижеперечисленных ионов являются катионами и какие анионами: Cl^- , K^+ , Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} ? Есть ли среди них окрашенные ионы?

§ 6. Степень электролитической диссоциации Сильные и слабые электролиты

Узнав, что электролиты в водном растворе диссоциируют на ионы, мы, естественно, задаем себе вопрос: все ли молекулы электролита расщеплены на ионы или в растворе присутствуют и нерасщепленные молекулы? Проведем всего ответить на этот вопрос, изучая растворы таких электролитов, молекулы которых окрашены иначе, чем ионы.

Безводный хлорид меди (II) CuCl_2 желтого цвета. Желтую окраску имеют и растворы этой соли в таких растворителях, в которых диссоциации не происходит, поэтому носителями окраски могут быть только молекулы CuCl_2 . В водном растворе эти молекулы должны диссоциировать на ионы меди и хлорид-ионы:

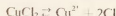


¹ На задачи, обозначенные звездочками, ответы помещены в конце книги.

Хлорид-ионы бесцветны, а гидратированные ионы меди имеют голубую окраску. Значит, если хлорид-ион (II) в водном растворе диссоциирует на ион и молекулу его не остается, желтая окраска молекул при растворении должна смениться на голубую окраску ионов Cu^{2+} . Если же диссоциация неполная и часть молекул не распалась, раствор будет зеленым. (Как известно, при смешивании голубой и желтой красок получается зеленый.)

Концентрированные растворы хлорида меди (II) имеют зеленую окраску. Значит, диссоциация соли в них неполная, часть молекул остается нерасщепленной на ионы.

Почему же в одном и том же растворе одни молекулы расщеплены, а другие нет? Ведь прочность химической связи между ионами во всех молекулах CuCl_2 одна и та же. Очевидно, электролитическая диссоциация — процесс обратимый. Молекулы все время распадается на ионы, а ионы противоположного знака (ионы меди и хлорид-ионы), встречаясь в растворе, притягиваются друг к другу и вновь образуют молекулы CuCl_2 . Электролитическая диссоциация относится к обратимым химическим реакциям. Чтобы отметить эту особенность процессов электролитической диссоциации (когда это нужно подчеркнуть), в уравнениях знак равенства заменяют знаком обратимости:



В зависимости от химической природы электролита и концентрации его раствора в одних растворах электролитов содержится много нерасщепленных молекул и мало ионов, в других мало или вовсе не содержится молекул электролита, весь он расщеплен на ионы.

Количественно распад данного электролита в данном растворе на ионы оценивается степенью диссоциации.

● **Степень диссоциации α — это отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул:**

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число молекул}}$$

Степень диссоциации выражают в долях от единицы, и тогда она изменяется от 0 (если диссоциации нет) до 1 (когда диссоциация полная), или в процентах.

Если степень диссоциации электролита в каком-либо растворе равна, например, $\frac{1}{4}$, это значит, что из каждых 4 молекул электролита распалась на ионы лишь одна, а 3 не расщеплена.

Как изменяется степень диссоциации раствора электролита с изменением его концентрации? Будем разбавлять концентрированный раствор хлорида меди (II) водой, прибавляя ее порцию за порцией и наблюдая, как изменяется окраска раствора. С каждой порцией воды раствор все более голубеет и при достаточно большом разбавлении становится чисто-голубым — желтых молекул CuCl_2 практически в нем не остается.

Наоборот, если раствор концентрировать, выпаривая из него воду, то он зеленеет.

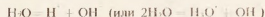
Степень диссоциации в растворах электролитов всегда увеличивается с уменьшением концентрации электролита, т. е. по мере разбавления раствора, потому что при этом ионы все более отдаляются друг от друга и возможность им встречаться и вновь связываться в молекулы уменьшается.

Безводная уксусная кислота при испытании известным нам прибором электрического тока не проводит; ионы в ней отсутствуют. При прибавлении к ней воды лампочка начинает светиться и светится все более ярко: ионы появились, концентрация их с разбавлением раствора уксусной кислоты все более возрастает.

Электролиты, степень диссоциации которых даже в относительно концентрированных растворах велика (близка к 1), называют сильными электролитами, а электролиты, степень диссоциации которых даже в разбавленных растворах мала, — слабыми электролитами. Таким образом, *сильные электролиты те, которые легко распадается на ионы, а слабые те, которые трудно распадается на ионы.*

Будет ли кислота сильной или слабой, зависит от соотношения энергии, затрачиваемой на отрыв протонов от молекул кислоты, и энергии, выделяющейся при присоединении протонов к молекулам воды. Кислота является сильной, если энергия, выделяющаяся при присоединении протона к молекуле воды, превышает затрату энергии на отщепление протона от молекулы кислоты. Из наиболее известных вам кислот к сильным относятся азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , соляная HCl . Из оснований к сильным относятся гидроксиды щелочных металлов (NaOH , KOH и др.) и гидроксиды бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. За очень редкими исключениями, к числу которых принадлежит хлорид меди (II), в растворах солей нерасщепленных молекул не обнаружено. Соли относятся к сильным электролитам независимо от того, образованы ли они сильными или слабыми основаниями и кислотами.

При помощи чувствительных приборов установлено, что чистая вода, хотя и чрезвычайно слабо, проводит электрический ток. Значит, она тоже содержит ионы. Вода диссоциирует в незначительной степени на ионы водорода и гидроксид-ионы:



Почему от молекул воды не отщепляется второй протон, т. е. не возникают ионы O^{2-} ? Первый протон, отщепляясь, преодолевает притяжение однозарядного иона OH^- ; второму протону пришлось бы преодолеть гораздо более сильное притяжение двухзарядного иона O^{2-} .

Степень диссоциации воды около 10^{-9} (при комнатной температуре), т. е. на каждый миллиард молекул диссоциирована на ионы лишь одна молекула воды. Вода настолько слабый электролит, что ее диссоциацией на ионы мы обычно пренебрегаем, вспоминая о ней лишь в особых случаях.

- ❖ 1. Если к раствору медного купороса прилить концентрированный раствор поваренной соли, окраска изменится из голубой в зеленую. Как это объяснить?
- ▲ 2. Что значит выражение: «Степень диссоциации уксусной кислоты в данном растворе равна 0,3»?
3. Дан раствор слабого электролита. Как увеличить степень диссоциации его? Как уменьшить?
4. Какие электролиты называются сильными, а какие слабыми?
5. Концентрированные растворы хлорида кобальта (II) CoCl_2 , фиолетового цвета, а разбавленные — розового. Какова (предположительно) окраска молекул CoCl_2 ? Какова окраска гидратированных ионов кобальта Co^{2+} ?
6. В молекулах каких электролитов (сильных или слабых) ионы связаны прочно, а в каких слабо?
7. Почему воду можно считать и кислотой, и основанием?
- 8*. Какие четыре вида ионов содержатся в водном растворе сульфата натрия (например, при концентрации 1 *моль/л*)? Каких из них меньше всего, каких больше всего?
9. Индикаторы — это обычно соли слабых органических кислот, у которых нерасщепленные молекулы имеют одну (например, у метилового оранжевого — красную), а анионы другую (у метилового оранжевого — желтую) окраску. Почему раствор метилового оранжевого при добавке кислоты изменяет окраску из оранжевой в красную?

§ 7. Общие свойства растворов электролитов — свойства ионов

Растворы всех кислот имеют ряд общих свойств. Точно так же ряд общих свойств имеют растворы всех щелочей, растворы всех солей одного и того же металла, солей одной и той же кислоты. Как объясняет эти факты теория электролитической диссоциации?

Кислоты диссоциируют на ионы водорода и ионы кислотного остатка. Растворы всех кислот содержат, таким образом, один и тот же вид ионов — ионы водорода H^+ . Кислый вкус ионов H^+ (точнее, H_3O^+) мы и ощущаем, когда едим пищу, приправленную уксусом (раствор уксусной кислоты). Общие свойства кислот — это свойства не молекул кислот, а содержащихся в их растворах ионов водорода.

Щелочи диссоциируют на ионы металла и гидроксид-ионы. Растворы всех щелочей содержат, таким образом, один и тот же вид ионов — гидроксид-ионы OH^- . Точно так же как кислотные свойства обуславливают ионы водорода, щелочные обуславливают гидроксид-ионы. Мыльность растворов щелочей на омыль, действие на лакмус, разделение растительных и животных тканей — все это свойства не молекул щелочей, а содержащихся в их растворах гидроксид-ионов.

Подобно ионам H^+ и OH^- , каждый вид ионов обладает своими характерными свойствами, сохраняющимися у них в любом растворе независимо от того, какие еще ионы или молекулы в нем содержатся.

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью распадаются на ионы, их молекул в растворе не остается. Поэтому все свойства водных растворов сильных электролитов — это свойства содержащихся в них ионов. В растворах слабых электролитов наряду с ионами присутствуют и нерасщепленные молекулы.

Ими и обуславливаются индивидуальные свойства таких растворов, т. е. только данного электролита. Все знакомы с растворами уксусной кислоты: они применяются в быту под названием уксуса. От всех других растворов растворов уксусной кислоты отличаются характерным запахом. Уксусная кислота — слабая кислота, запах ее растворов обуславливается присутствием в растворе нерасщепленных молекул кислоты. Только поэтому ее используют для подкисления пищи вместо сильных кислот. Избегается опасность появления в растворе чрезмерно высоких концентраций ионов водорода.

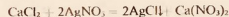
- ❖ 1. Как обнаружить присутствие в растворах ионов водорода, гидроксид-ионов, ионов кислотного остатка уксусной кислоты?
2. Какие свойства придают растворам электролитов ионы водорода, гидроксид-ионы?
3. Каким ионам нужно присписать: а) общее свойство соляной кислоты и ее растворимых солей давать осадок с нитратом серебра, б) общее свойство серной кислоты и ее растворимых солей давать осадок с растворимыми солями бария?

§ 8. Реакции ионного обмена

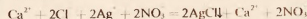
Каждое химическое свойство, проявляемое сильными электролитами в растворах, — это свойство ионов, на которые электролит распался: либо катионов, либо анионов. Между тем реакции обмена между электролитами в водных растворах мы раньше изображали молекулярными уравнениями, не учитывая, что в этих реакциях участвуют не молекулы электролита, а ионы, на которые он диссоциирован.

Как такие реакции происходят в действительности, рассмотрим сначала на примере реакций, сопровождающихся выпадением осадков.

Сливая растворы хлорида кальция и нитрата серебра, мы наблюдаем образование осадка хлорида серебра AgCl , в растворе же остается нитрат кальция:

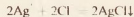


Обе исходные соли — сильные электролиты и в растворе полностью диссоциированы: CaCl_2 — на ионы Ca^{2+} и ионы Cl^- , AgNO_3 — на ионы Ag^+ и ионы NO_3^- . Одна из вновь полученных солей $\text{Ca(NO}_3)_2$ остается в растворе диссоциированной на ионы Ca^{2+} и NO_3^- . Поэтому уравнение реакции можно переписать следующим образом:

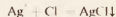


Что же произошло при сливании растворов? Взаимодействие произошло только между ионами Ag^+ и ионами Cl^- : они соединились и образовали хлорид серебра, выпавший в осадок. Ионы же Ca^{2+} и NO_3^- в реакции не участвовали, они остались свободными, какими были и до сливания растворов. Поэтому мы удаляем их знаки из ле-

вой и правой частей уравнения (как в алгебре сокращаем общие члены) и получаем уравнение:



или, сокращая и коэффициенты:

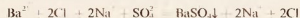


Такие уравнения называются *ионными уравнениями*. Они не только проще молекулярных: ионные уравнения в отличие от молекулярных раскрывают сущность выражаемых ими реакций. Согласно сокращенному ионному уравнению реакции между растворами хлорида кальция и нитрата серебра такой же осадок AgCl должен получаться при сливании любого раствора, содержащего ионы Cl^- , с любым раствором, содержащим ионы Ag^+ . Таким образом, общее свойство соляной кислоты и всех ее растворимых солей образовывать не растворимый ни в воде, ни в кислотах осадок с солями серебра есть свойство ионов Cl^- . Это мы выражаем словами: ионы серебра являются реактивом на ионы Cl^- . В свою очередь хлорид-ионы являются реактивом на ионы серебра. Если какой-либо катион может служить для распознавания какого-либо аниона, то этот анион в свою очередь может быть использован для распознавания того же самого катиона.

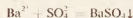
Сливая растворы хлорида бария и сульфата натрия, мы наблюдаем выпадение осадка сульфата бария:



Полное ионное уравнение этой реакции записывают так:



Исключив из уравнения знаки ионов Na^+ и Cl^- , не участвовавших в реакции, получаем сокращенное ионное уравнение:



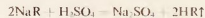
Таким образом, реакция между растворами сульфата натрия и хлорида бария заключается в соединении ионов бария с сульфат-ионами, в результате чего получается нерастворимый в воде сульфат бария. Сокращенное уравнение указывает, что осадок сульфата бария должен получаться при сливании любого раствора, содержащего ионы Ba^{2+} , с любым раствором, содержащим ионы SO_4^{2-} , т. е. при сливании растворов серной кислоты или ее солей с растворами солей бария.

Таким образом, общее свойство серной кислоты и всех ее растворимых солей образовывать не растворимый ни в воде, ни в кислотах осадок при взаимодействии с солями бария есть свойство ионов кислотного остатка SO_4^{2-} . Это мы выражаем словами: ионы бария являются реактивом на ионы SO_4^{2-} , и наоборот.

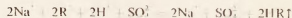
В результате реакций обмена между электролитами могут получаться не только осадки, но и растворимые малодиссоциирующие

вещества. Придем к раствору какой-либо соли уксусной кислоты: раствор серной кислоты. Тотчас появились характерный запах уксусной кислоты. Чтобы в воздухе появились молекулы уксусной кислоты, они сначала должны были появиться в растворе. Они и возникли в результате сплескивания ионов H^+ , содержащихся в добавленном растворе кислоты, с ионами кислотного остатка, содержащимися в растворе соли.

Обозначив анион уксусной кислоты ¹через R^- , мы изобразили бы эту реакцию молекулярным уравнением так:



Но оба исходных вещества (NaR и H_2SO_4) и один из продуктов реакции (Na_2SO_4) — сильные электролиты. Они нацело диссоциированы на ионы. А второй продукт реакции — уксусная кислота, как вам известно, слабый электролит. В ее растворе преобладают молекулы, а не ионы. Учитывая это, составляем полное ионное уравнение реакции:



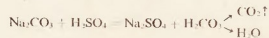
Вычеркивая из уравнения формулы тех ионов, которые в реакции не участвовали, после сокращения коэффициентов получаем сокращенное ионное уравнение:



Реакция сводится, таким образом, к соединению ионов кислотного остатка уксусной кислоты, содержащихся в растворе ее соли, с ионами водорода, содержащимися в растворе серной кислоты, с образованием из них молекул уксусной кислоты.

По этому общему признаку — появлению запаха уксусной кислоты при действии сильных кислот — обозначают все соли уксусной кислоты.

При приливании к раствору соли угольной кислоты, например карбонату натрия, раствора сильной, например серной, кислоты, в результате реакции обмена тоже должна была бы получиться новая соль — сульфат натрия — и новая, а именно угольная, кислота H_2CO_3 . Но угольная кислота — вещество неустойчивое и тотчас разлагается на воду и оксид углерода (IV), или углекислый газ. Раствор как бы вскипает, наполняясь пузырьками выделяющегося из него углекислого газа. В молекулярной форме уравнение реакции имеет вид:

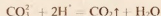


¹ Химический состав уксусной кислоты вы будете изучать в курсе органической химии в X классе.

Карбонат натрия, серная кислота и сульфат натрия, как сильные электролиты, в растворе нацело диссоциируют на ионы. Учитывая это, составляем полное ионное уравнение реакции:



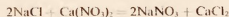
Исключая из него обозначения ионов, которые в реакции не участвовали, получим сокращенное ионное уравнение:



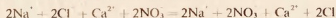
По общему признаку — бурному «вскипанию» при действии сильных кислот — опознаются все соли угольной кислоты. Ионы водорода служат реактивом на ионы CO_3^{2-} .

Реакции обмена в растворах электролитов происходят лишь в тех случаях, когда в результате их образуется малодиссоциирующее вещество или вещество, уходящее из раствора в виде осадка или газа. Если из содержащихся в растворе ионов ни слабодиссоциирующего, ни труднорастворимого, ни газообразного вещества не образуется, то при сливании растворов электролитов не происходит реакции.

Если слить разбавленные растворы хлорида натрия и нитрата кальция, то никакой реакции не происходит, так как не образуется ни осадка, ни газа, ни малодиссоциирующего вещества. В самом деле, если молекулярное уравнение ожидаемой в данном случае реакции



выразим в ионной форме, то получим:



Никаких изменений в химическом составе раствора не произошло.

Таким образом, все реакции обмена в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов. Так как в растворах слабых электролитов преобладают их молекулы, а не ионы, мы и впредь в ионных уравнениях будем представлять распавшимися на ионы только сильные электролиты.

1. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами: а) хлорида калия и нитрата серебра, б) едкого кали и нитрата меди (II), в) сульфата натрия и нитрата бария, г) сульфата алюминия и хлорида бария. Как объяснить, что в двух последних случаях получается одно и то же сокращенное ионное уравнение?

2. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами: а) азотной кислоты и гидроксида кальция, б) гидроксида бария и серной кислоты. Как будет изменяться свечение лампочки, если последнюю реакцию проводить, прибавляя порцию за порцией один раствор к другому в приборе для обнаружения электропроводности растворов (рис. 2)?

3. Объясните, почему идут до конца реакции: а) между кристаллической поваренной солью и концентрированным раствором серной кислоты, б) между растворами едкого кали и азотной кислоты, в) между растворами хлорида бария и сульфата натрия.

4*. В 1 л воды растворили 2 моль нитрата натрия и 1 моль сульфата калия. Из каких других двух солей и как можно приготовить раствор в точности такого же состава?

§ 9. Обобщение теории электролитической диссоциации

Теория электролитической диссоциации может быть теперь обобщена в виде следующих положений:

1. Вещества, растворы которых проводят электрический ток, называются электролитами. Электролитами являются растворимые кислоты, основания и соли.

2. Электролиты в водных растворах, а соли и щелочи также в расплавленном состоянии распадаются на ионы, из которых состоит кристаллическая решетка щелочей и солей, кислоты же диссоциируют на ионы за счет отрыва от их молекул протонов и присоединения их к молекулам воды с образованием ионов гидроксония H_3O^+ .

3. Расщепление электролитов на ионы называется электролитической диссоциацией, положительно заряженные ионы — катионами, а отрицательно заряженные ионы — анионами.

4. Электролитическая диссоциация — реакция обратимая, поэтому обычно в растворах электролитов в любой момент наряду с ионами содержатся и нерасщепленные молекулы.

5. Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу растворенных молекул электролита называется степенью диссоциации электролита в данном растворе; с разбавлением раствора электролита степень диссоциации его возрастает.

6. Одни электролиты даже в относительно концентрированных растворах диссоциируют практически нацело и называются сильными электролитами, а электролиты, степень диссоциации которых даже в разбавленных растворах мала, называются слабыми электролитами.

7. Общие физические и химические свойства растворов кислот — это свойства ионов гидроксония, щелочей — гидроксид-ионов, солей одного и того же металла — его катионов, солей одной и той же кислоты — ее анионов, т. е. ионов ее кислотного остатка.

8. Все реакции обмена между растворами электролитов протекают в направлении связывания катионов и анионов в практически нерастворимые или плохо диссоциирующие вещества.

§ 10. Оксиды и гидроксиды

Во всеоружии электронно-ионных представлений мы возвращаемся к классификации сложных веществ. Как нам известно, особое значение в этой классификации уделяется соединениям элементов с кислородом — оксидам элементов и продуктам соединения оксидов с водой — гидроксидам, потому что кислород является преобладающим элементом в окружающей нас природе, а вода — преобладающим в ней растворителем.

Кислород — самый электроотрицательный из химических элементов, за исключением фтора. Поэтому при соединении с кислородом всех остальных элементов электроны от их атомов смещаются

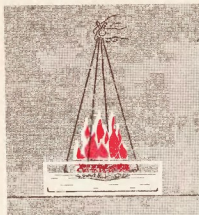
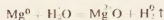


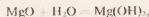
Рис. 5. Горение магния в водяных парах

H_2SO_4 . В гидроксидах степень окисления элементов остается та же, какова она в отвечающих им оксидах.

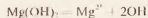
Примером основного оксида, соединяющегося с водой, является оксид магния MgO . Зажжем на металлической сетке стружки магния и потрузим сетку с горящим магнием в воду (рис. 5). Горение магния не только не прекращается, но усиливается. Магний горит в водяных парах за счет отщепляемого им кислорода:



(при этом над горящим в водяных парах магнием вспыхивает бледное пламя водорода). Вода становится мутной от накопления в ней частичек оксида магния. Прибавим к воде фенолфталеин. Некоторое время раствор остается бесцветным, затем окрашивается в малиновый цвет. Оксид магния соединится с водой, образуя гидроксид магния:



а гидроксид магния частично растворяется в воде, диссоциируя в растворе на ионы магния и гидроксид-ионы:



С примерами соединения с водой кислотных оксидов вы познакомились в VII классе. Молекулы высших оксидов неметаллов, даже принадлежащих к одной и той же группе периодической системы, присоединяют разное число молекул воды, например: молекулы оксида серы (VI) и оксида селена (VI) — по одной молекуле, а молекулы оксида теллура (VI) — три молекулы воды. Поэтому высшие

к атомам кислорода, дополняя шестиэлектронный наружный слой атомов кислорода до восьми: степень окисления кислорода в оксидах — 2.

В оксидах типичных металлов химическая связь ионная, при переходе же от металлов к неметаллам связь становится полярной ковалентной.

Большинство оксидов не растворяется в воде и не соединяется с нею. Соединяются с водой, превращаясь в гидроксиды, только оксиды наиболее ярко выраженных металлов и наиболее ярко выраженных неметаллов. Гидроксиды первых являются основаниями, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а вторых — кислотами, например

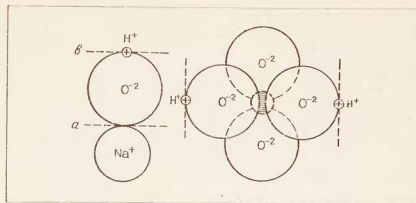
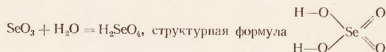


Рис. 6. Схема молекул гидроксида натрия и серной кислоты в одном и том же масштабе. Пунктирным кружком во второй схеме изображен остов атома серы, частично заслоненный атомами кислорода, окружающими его в форме тетраэдра

кислородсодержащие кислоты таких неметаллов имеют неодинаковую форму:



Селеновая кислота H_2SeO_4 и ее соли подобны по строению и очень сходны по свойствам с серной кислотой H_2SO_4 и ее солями, а теллуровая кислота H_6TeO_6 и ее соли совершенно не похожи ни по строению, ни по свойствам на две первые кислоты и их соли. Общей формулы для высших кислородсодержащих кислот неметаллов одной и той же группы не существует.

Изменение формы высших кислородсодержащих кислот неметаллов одной и той же группы объясняется тем, что с возрастанием порядкового номера неметалла увеличивается радиус его атома, точнее, атомного остова¹ (рис. 6). С увеличением радиуса атом может разместить вокруг себя большее число атомов кислорода, подобно тому как на плоскости вокруг одноконечной монеты может разместиться

¹ Вспомните, что атомный остов — это ядро атома, окруженное внутренними слоями электронов, не участвующих в образовании химических связей.

не более четырех, а вокруг пятикопеечной — шесть пятикопеечных монет.

Формулы высших кислородсодержащих кислот неметаллов приведены в таблице I.

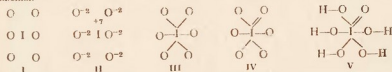
Они размещены в ней так же, как соответствующие элементы в периодической таблице. Число частиц, примыкающих в кристаллической решетке к данному атому вплотную, мы назвали координационным числом этого атома (см. учебник 8 класса). Как мы видим, координационные числа у неметаллов в высших кислородсодержащих кислотах одинаковы у неметаллов одного и того же периода (а не группы). Общее координационное число у неметаллов II периода — 3, у неметаллов III и IV периодов — 4, а у неметаллов V периода — 6. Таким образом, координационные числа у неметаллов в высших кислородсодержащих кислотах (и в их солях и даже в отвечающих им оксидах, как вы увидите далее) изменяются с возрастанием порядкового номера закономерно, но не периодически в отличие почти от всех остальных свойств элементов.

Таблица I

Период	Группы						Координационное число
	III	IV	V	VI	VII	VIII	
II	H ₃ BO ₃	(H ₂ CO ₃)	HNO ₃	—	—	—	3
III	H ₂ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄	—	—	4
IV	H ₄ GeO ₄	H ₃ AsO ₄	H ₂ SeO ₄	—	—	—	4
V	—	—	H ₆ TeO ₆	H ₆ IO ₆	H ₄ XeO ₆	—	6
			слабые				

Чертой отделены сильные кислоты от слабых. Угловая кислота, как зам известно, в свободном виде не существует.

В качестве примера для уяснения понятия «координационное число» решим задачу: составить структурную формулу высшей кислородсодержащей кислоты иода, руководствуясь положением иода в периодической таблице. Последовательность решения:



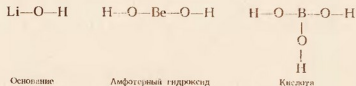
Сначала (I) в соответствии с координационным числом иода, как неметалла V периода, вокруг его химического знака размещаем 6 атомов кислорода, проставляем степени окисления (II). С каждым атомом кислорода атом иода должен быть связан по крайней мере одной связью (III). По у атома иода, как элемента VII группы, в на-

ружном слое 7 электронов, и все они должны быть затрачены на образование химических связей, т. е. всего связей должно образоваться 7, а не 6. Очевидно, с одним из атомов кислорода атом иода образует еще одну — вторую — связь (IV). Но тогда у остальных пяти атомов кислорода остается по одному несвязанному электрону, за счет которого каждый из них связывается с атомом водорода (V).

■ По примеру, приведенному в параграфе, составьте структурные формулы высших кислородсодержащих кислот: а) азота, б) фосфора, в) селена.

§ 11. Зависимость свойств гидроксидов от зарядов и радиусов ионов

Возникает вопрос: почему одни гидроксиды являются основаниями, а другие — кислотами? Зависит ли это от строения молекул? Выпишем структурные формулы гидроксидов трех первых элементов II периода:



Никакой существенной разницы в строении молекул между основаниями и кислотами нет. В самом деле, по приведенной структурной формуле гидроксиды бора мы не догадались бы, что это кислота. Только зная из опыта, что гидроксид бора является кислотой, мы выпишем его формулу как H₃BO₃, а не как B(OH)₃. Ответ на вопрос, почему кислоты являются кислотами, а основания — основаниями, следует искать не в строении их молекул, а во взаимном влиянии образующих их атомов, проявляющемся в неодинаковой прочности взаимных связей частиц, образующих молекулу. Выпишем формулы гидроксидов элементов III периода:



Кислоты в этом ряду начинаются с гидроксида кремния; поэтому в формулах химический знак водорода и выносятся на первое место, начиная с кремниевой кислоты: H₂SiO₄, а не Si(OH)₄.

Почему этот ряд начинается основанием (NaOH), т. е. электролитом, отщепляющим при растворении в воде гидроксид-ионы? Представим себе упрощенно молекулу гидроксида натрия как сплетение ионов Na⁺, O²⁻ и протона H⁺, радиус которого (ведь это ядро водо-

родного атома!) практически равен нулю (рис. 6). Молекула может распасться, как показано пунктиром *a*, на ионы Na^+ и OH^- или, как показано пунктиром *b*, на H^+ и NaO^- . Так диссоциируют кислоты. Почему же молекула распадается в расплаве и в растворе на ионы Na^+ и OH^- , а не на H^+ и NaO^- ?

Вспомним из курса физики: одноименно заряженные тела отталкиваются, а разноименно заряженные притягиваются. И притягиваются, и отталкиваются заряженные тела тем с большей силой, чем больше их заряды и чем меньше расстояние между ними. При этом в случае шарообразных тел за расстояние между ними принимается расстояние между их центрами.

Ион Na^+ и протон H^+ , имеющие заряды, одинаковые и по величине (1), и по знаку (+), взаимно отталкиваются. Но их удерживает в молекуле притяжение к отрицательно заряженному оксид-иону. Расстояния между ними и оксид-ионом неодинаковы, как видно из рисунка: протон ближе к оксид-иону, чем ион натрия. Значит, ион Na^+ должен удерживаться в молекуле слабее, чем протон H^+ . Этим и объясняется, что гидроксид натрия диссоциирует как основание.

При переходе от гидроксида натрия к гидроксиду магния, далее к гидроксиду алюминия возрастает заряд иона металла, уменьшается его радиус. Это влечет за собой упрочнение связи металлического иона с оксид-ионом. Отщепление гидроксид-ионов все более поэтому затрудняется, т. е. основные свойства ослабевают, а затем утрачиваются. У гидроксидов металлов упрочнение связи между ионом металла и гидроксид-ионами проявляется в уменьшении растворимости гидроксида. Гидроксид натрия хорошо растворим, т. е. является щелочью, гидроксид магния малорастворим, а гидроксид алюминия практически нерастворим в воде.

Примем теперь во внимание отталкивание центрального ионом (натрия, затем магния, алюминия и т. д.) протонов, содержащихся в гидроксильных группах. При переходе от гидроксида натрия к гидроксиду магния и т. д. увеличивается заряд центрального иона (точнее, заряд атомного остова), возрастает и отталкивание им протонов. Связь протонов с остальной частью молекулы все более ослабляется, они получают возможность отщепляться от молекулы, т. е. появляются кислотные свойства. Основания сменяются кислотами, сила которых возрастает от кремниевой кислоты к хлорной кислоте.

Пограничное положение между основаниями и кислотами в нашем ряду занимает гидроксид алюминия. В воде он практически нерастворим (как все амфотерные гидроксиды) и, значит, не отщепляет ни ионов OH^- , ни ионов H^+ . Но при химических реакциях гидроксид алюминия может отщеплять гидроксид-ионы (при растворении в кислотах) и ионы водорода (при растворении в щелочах), т. е. гидроксид алюминия может проявлять свойства и основания, и кислоты: он амфотерен.

Теперь мы можем понять зависимость характера гидроксидов элементов от положения элемента в периодической таблице и подразделить их на сильные и слабые электролиты.

Основания. Электролитическая диссоциация оснований заключается в отрыве от ионов металла гидроксид-ионов. Связь их с ионом металла тем слабее, а значит, *основание тем сильнее, чем меньше заряд иона металла и чем больше его радиус*. Поэтому в периодах сила образуемых металлами оснований с возрастанием порядкового номера металла резко уменьшается главным образом из-за увеличения заряда иона металла, а в главных подгруппах увеличивается из-за возрастания его радиуса.

Из оснований сильными электролитами являются лишь гидроксиды металлов с самыми малыми зарядами и большими радиусами иона, а именно гидроксиды металлов главной подгруппы I группы — щелочных металлов — и металлов главной подгруппы II группы, начиная с гидроксида кальция (рис. 7). Они являются щелочами. Основные и амфотерные гидроксиды всех остальных металлов, за исключением гидроксида магния, в воде практически нерастворимы, и в последующем мы будем относить их к слабым электролитам.

Рис. 7. Зависимость от радиуса иона металла растворимости (приведена в молях на литр раствора) гидроксидов металлов главной подгруппы II группы

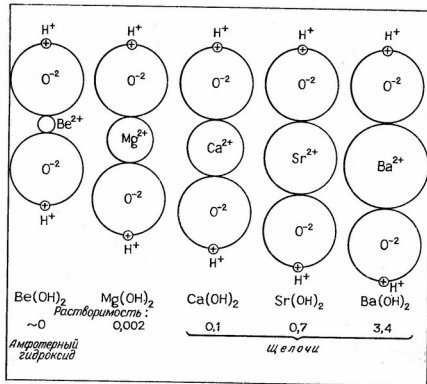


Таблица 2

Название и формула кислоты		Заряд аниона	Степень диссоциации (при концентрации 1 моль/л)
Теллуровая	H_6TeO_6	-6	0,0001
Иодная	H_5IO_6	-5	0,03
Селеновая	H_4SeO_6	-4	0,7

Кислоты. Электролитическая диссоциация кислот заключается в отрыве от ионов кислотного остатка протонов. Связь их с ионами кислотного остатка тем прочнее, чем больше заряд иона кислотного остатка и чем меньше его радиус. Поэтому сила высших кислородсодержащих кислот зависит от заряда и радиуса кислотного остатка так же, как сила оснований зависит от заряда и радиуса иона металла: кислота тем сильнее, чем меньше заряд кислотного остатка и чем больше его радиус.

На странице 110 приведены в качестве примера (с включением бескислородных кислот) степени диссоциации двухосновных кислот при одной и той же концентрации их растворов (0,1 моль/л). В том ряду возрастание силы кислот обусловлено возрастанием радиуса аниона при неизменном его заряде. В ряду же высших кислородсодержащих кислот элементов одного и того же, например V, периода, наоборот, возрастание силы кислот обусловлено уменьшением заряда анионов при почти одинаковых радиусах их (табл. 2).

С возрастанием номера периода размеры анионов кислот увеличиваются, но незначительно, поэтому из любых двух высших кислородсодержащих кислот более сильной является та, у которой заряд кислотного остатка меньше, а если заряды их одинаковы, то несколько сильнее та, у которой больше радиус кислотного остатка.

Решим в качестве примера задачу: какая из известных вам кислот неметаллов VI группы самая сильная и какая самая слабая: H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_6TeO_6 ? Самый большой заряд у аниона теллуровой кислоты TeO_6^{6-} — она самая слабая; у остальных двух кислот заряды аниона одинаковы, но радиус аниона SeO_4^{2-} (селен в IV периоде) больше, чем радиус аниона SO_4^{2-} (серы в III периоде), поэтому самой сильной из трех кислот является селеновая кислота (см. стр. 110).

Из высших кислородсодержащих кислот сильными электролитами в водных растворах являются лишь кислоты с самыми малыми зарядами аниона —1 и —2, т. е. одно- и двухосновные. Практически в качестве сильных из всех кислородсодержащих кислот используются лишь две: азотная и серная.

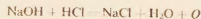
Приводимые ниже задачи должны решаться посредством сопоставления заряда и радиуса ионов (либо ионов металла, либо ионов кислотного остатка).

1. Как зависит сила: а) высших кислородсодержащих кислот от заряда и радиуса аниона, б) оснований от заряда и радиуса катиона; самое сильное из них?
2. Какое из двух оснований и почему более растворимо в воде: а) гидроксид натрия или гидроксид калия, б) гидроксид калия или гидроксид кальция? Почему?
3. Какая из высших кислородсодержащих кислот самая сильная? Почему?
4. В растворе содержится по 1 моль серной и селеновой кислот. Каких ионов в растворе больше: H_2SO_4 или H_2SeO_4 ?
5. *Экспериментальный метод.* Нагрейте в пробирке с дистиллированной водой и добавленным в нее фенолфталеином кусочек магния. Запишите наблюдения; составьте уравнение реакции; сделайте выводы. 1) Чем подтверждается малая растворимость гидроксидов магния по сравнению с гидроксидом натрия? 2) Чем подтверждается, что частично гидроксид магния растворим в воде и диссоциирует в растворе как основание?

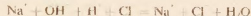
§ 12. Химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации

Кислоты. 1. Все кислоты — растворимые и нерастворимые, сильные и слабые — реагируют со щелочами с образованием солей и воды.

Рассмотрим эту реакцию сначала на примере нейтрализации какой-либо сильной кислоты. Будем приливать к разбавленному раствору соляной кислоты разбавленный раствор едкого натра до тех пор, пока лакмусовая бумажка при погружении в раствор не примет фиолетовую окраску. При этом никакого осадка не образуется, никакого газа не выделяется. Но реакция произошла, кислый вкус раствора кислоты исчез. Опустив в раствор термометр, мы убеждаемся, что раствор нагрелся, следовательно, выделилась теплота. Произошла реакция нейтрализации, которую раньше мы выражали молекулярным уравнением:



Оба исходных вещества ($NaOH$ и HCl) и один из продуктов реакции ($NaCl$) — сильные электролиты. Они почти диссоциированы на ионы. Что же касается второго продукта реакции — воды, то она, как вам известно, на ионы почти не распадается. Учитывая это, составим следующее полное ионное уравнение нейтрализации соляной кислоты едким натром:



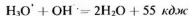
Вычеркивая из уравнения знаки тех ионов, которые в реакции не участвовали, получаем сокращенное ионное уравнение:



То же самое уравнение мы получили бы, если бы заменили соляную кислоту любой другой сильной кислотой, а едкий натр — любой другой щелочью. Таким образом, реакция нейтрализации раствора

любой сильной кислоты раствором любой щелочи сводится к соединению ионов H^+ и OH^- в недиссоциированные молекулы воды.

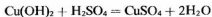
Это подтверждается тем, что при нейтрализации одинаковых количеств раствора какой-либо щелочи раствором любой сильной кислоты выделяется одно и то же количество теплоты (как и при нейтрализации одинаковых количеств любой сильной кислоты разными щелочами):



Соль при реакции нейтрализации обычно не выделяется потому, что вода препятствует не участвовавшим в реакции ионам металла и кислотного остатка соединяться друг с другом. Чтобы выделить соль, нужно выпарить воду.

Такая же реакция, как при взаимодействии сильных кислот со щелочами, происходит при взаимодействии сильных кислот с практически нерастворимыми в воде основаниями с той лишь разницей, что в случае щелочей гидроксид-ионы отщепляются от них заранее (когда щелочь растворяли в воде), а в случае нерастворимых гидроксидов гидроксид-ионы отщепляются от них в процессе реакции.

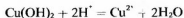
Так, при приливании к практически нерастворимому в воде гидроксиду меди (II) раствора серной кислоты осадок исчезает, а раствор окрашивается в голубой цвет, свойственный гидратированному иону меди. Молекулярным уравнением мы выражали эту реакцию так:



Сильным электролитом из исходных веществ является только серная кислота, а из продуктов реакции — только сульфат меди. Поэтому полное ионное уравнение реакции:



а сокращенное:



Мы видим на этом примере, что в результате ионных реакций обмена осадки могут не только появляться, но и растворяться. Это происходит в тех случаях, когда продукт реакции, хотя и остается в растворе, еще труднее расщепляется на ионы, чем растворяющийся осадок. В нашем случае таким продуктом реакции является вода.

2. *Сильные кислоты в отличие от слабых реагируют с основными оксидами металлов с образованием соли и воды.* Примером может служить реакция между нерастворимым в воде оксидом меди (II) и раствором серной кислоты. При нагревании осадок исчезает, а раствор окрашивается в голубой цвет, свойственный гидратированному иону меди.

Молекулярное уравнение реакции:



Полное ионное уравнение:



и сокращенное ионное уравнение:



3. *Растворимые кислоты вступают в реакции обмена с солями, но только в тех случаях, когда ожидаемая новая соль относится к нерастворимым веществам или новая кислота — к нерастворимым, слабым или непрочным кислотам (примеры приведены на стр. 17).*

4. *Кислоты, растворимые в воде, реагируют с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений (см. стр. 116) до водорода, с образованием соли и выделением водорода.* Так, цинк в растворе серной кислоты «растворяется», превращаясь в сульфат цинка и вытесняя из кислоты водород. Полное ионное уравнение реакции:



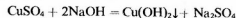
а сокращенное:



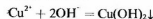
Такие реакции относятся к окислительно-восстановительным.

Основания. 1. *Все основания — и растворимые, и практически нерастворимые — реагируют с сильными кислотами с образованием соли и воды (примеры см. выше).*

2. *Щелочи реагируют с растворами солей с образованием новой соли и нового основания лишь в тех случаях, когда ожидаемое новое основание или новая соль нерастворимы в воде (см. таблицу растворимости), например:*

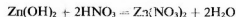


Сокращенное ионное уравнение:

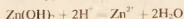


Амфотерные гидроксиды. Амфотерные гидроксиды нерастворимы в воде и индикаторы не окрашивают. Их кислотные и основные свойства проявляются лишь в химических реакциях со щелочами и сильными кислотами. В растворах тех и других амфотерные гидроксиды растворяются, отщепляя при взаимодействии с кислотами гидроксид-ионы, а при взаимодействии со щелочами — ионы водорода. Нерастворимость гидроксидов в воде, но растворимость его и в растворах щелочей и в растворах сильных кислот и является единственным признаком амфотерности.

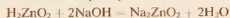
С кислотами амфотерные гидроксиды взаимодействуют как нерастворимые в воде основания, например:



Сокращенное ионное уравнение:



Со щелочами амфотерные гидроксиды взаимодействуют как нерастворимые в воде кислоты, например:



Сокращенное ионное уравнение:



1. Перечислите химические свойства оснований. Приведите примеры, напишите ионные уравнения реакций.
2. Напишите ионные уравнения реакций между: а) гидроксидом алюминия и раствором серной кислоты, б) раствором едкого кали и хлорида железа (III), в) гидроксидом железа (III) и раствором азотной кислоты, г) растворами гидроксида кальция и сульфата меди (II) (см. таблицу растворимости).
3. Перечислите химические свойства кислот. Приведите примеры реакций, подтверждающих каждое свойство, напишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.
4. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций раствора серной кислоты: а) с алюминием, б) с оксидом цинка, в) с раствором гидроксида кальция, г) с раствором хлорида бария (справляясь в таблице растворимости).
5. Как экспериментально доказать, что данный гидроксид амфотерен?

Соли. 1. В водных растворах соли реагируют со щелочами с образованием новой соли и нового основания, если хотя бы один из продуктов реакции нерастворим (см. пример на стр. 29).

2. В водных растворах соли реагируют с сильными кислотами с образованием новой соли и новой кислоты, если хотя бы один из двух продуктов реакции в воде и во вновь получающейся кислоте нерастворим.

3. В водных растворах соли реагируют между собой с образованием двух новых солей, если хотя бы одна из них в воде нерастворима (см. примеры на стр. 15–16).

4. В водных растворах солей металлов, входящих в их состав, может замещаться другими, более активными металлами (эти реакции будут изучаться вами впоследствии).

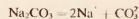
1. Перечислите химические свойства солей. Приведите подтверждающее каждое свойство примеры с молекулярными и ионными уравнениями реакций.
2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций между растворами: а) сульфата магния и хлорида бария, б) хлорида меди (II) и гидроксида кальция, в) фосфата натрия и нитрата алюминия, г) карбоната натрия и хлорида калия, д) нитрата цинка и карбоната натрия (справляясь в таблице растворимости).
3. Как из оксида меди (II) получить: а) нитрат меди (II), б) гидроксид меди (II)? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.
4. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций получения всеми возможными способами: а) хлорида цинка, б) сульфата цинка.

5. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций, которые по другой классификации относятся: а) к реакциям соединения, б) к реакциям разложения, в) к реакциям замещения.
6. Приведите примеры: а) реакции соединения, б) реакции разложения, которые не относятся к окислительно-восстановительным реакциям.

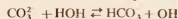
§ 13. Гидролиз солей

При диссоциации воды образуется ничтожно малое и при этом одинаковое количество ионов H^+ и OH^- . Растворы, в которых концентрация ионов H^+ и OH^- одинакова, как в чистой воде, мы называем нейтральными, растворы, в которых преобладают ионы OH^- , — щелочными, а растворы, в которых преобладают ионы H^+ , — кислотными. *Нейтральными растворами солей, образованных сильной кислотой и сильным основанием, например NaCl , KNO_3 . Фиолетовый лакмус окраски в них не меняет.*

Возьмем теперь раствор соли, образованный слабой кислотой и сильным основанием, например раствор соли Na_2CO_3 (соль образована слабой кислотой H_2CO_3 и сильным основанием NaOH). Лакмус в нем окрашивается в синий, а фенолфталеин — в малиновый цвет: раствор оказывается щелочным, в нем присутствуют в избытке гидроксид-ионы. Откуда взялись они? Сода — сильный электролит, она диссоциирует на ионы натрия Na^+ и ионы кислотного остатка угольной кислоты CO_3^{2-} :



Угольная кислота H_2CO_3 относится к слабым кислотам. Это значит, что ионы водорода в ее молекулах прочно связаны с кислотным остатком и с трудом от него отщепляются. В таком случае ионам CO_3^{2-} должно быть свойственно связывать ионы водорода. Они могут даже отнимать их от молекул воды:



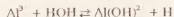
При этом ион водорода нейтрализует одну единицу отрицательного заряда иона кислотного остатка CO_3^{2-} . Образуется ион HCO_3^- . Вспомните, что степень диссоциации у многоосновных кислот по первой ступени больше, чем по второй, поэтому образующийся ион HCO_3^- прочнее H_2CO_3 . Из молекул воды освобождаются гидроксид-ионы. Они и придают раствору соды щелочную реакцию.

Такие реакции обмена между солями в водной среде относятся к реакциям гидролиза (от греческих слов: «гидор» — вода, «лизис» — разложение).

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, заключается в присоединении ионами кислотного остатка ионов водорода от молекул воды с освобождением из них гидроксид-ионов.

Возьмем теперь раствор соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, например хлорид алюминия AlCl_3 (соль образована сильной кислотой HCl и Al(OH)_3 — слабым основанием).

Лакмус в растворе хлорида алюминия окрашивается в красный цвет, метиловый оранжевый — в розовый цвет; раствор оказывается кислым, в нем содержится в избытке ионы водорода. Откуда взялись они? Соль диссоциирует на ионы алюминия Al^{3+} и хлора Cl^- . Гидроксид алюминия относится к слабым основаниям: он практически нерастворим в воде. Это значит, что гидроксид-ионы прочно удерживаются ионами алюминия и с трудом от них отщепляются. Но в таком случае свободным ионам алюминия должно быть свойственно присоединять гидроксид-ионы, отнимая их даже от молекул воды:

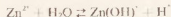


При этом гидроксид-ион, присоединившись к иону алюминия, нейтрализует одну единицу его положительного заряда, и получается положительно двухзарядный ион $Al(OH)^{2+}$. Образуется ион $Al(OH)^{2+}$, а не $Al(OH)_3$, так как ион $Al(OH)^{2+}$ прочнее. Из молекулы воды освобождается ион водорода. Эти ионы водорода и придают раствору кислую реакцию.

Гидролиз солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, заключается в присоединении ионами металла гидроксид-ионов от молекул воды с освобождением из них ионов водорода.

Гидролизу подвергаются лишь соли, растворимые в воде. При этом, как правило: 1) с слабым ионом металла (в случае солей слабых оснований) или ионом кислотного остатка (в случае солей слабых кислот) реагирует одна молекула воды; 2) реакций гидролиза обратимых.

Руководствуясь этим, покажем, как предугадывается реакция гидролиза и составляется ее уравнение на примере реакции гидролиза сульфата цинка. Эта соль образована сильной (серной) кислотой и слабым основанием (гидроксидом цинка). Следовательно, в реакции должны участвовать только ионы металла — цинка. Лесая часть уравнения: $Zn^{2+} + H_2O$. В результате реакции гидроксид-ион отщепляется от молекулы воды и присоединяется к иону цинка. Получается ион $Zn(OH)^+$. Ионное уравнение реакции:



В растворе накапливаются ионы H^+ . Реакция раствора кислая.

В быту в качестве гидролизующихся солей применяются, кроме соды Na_2CO_3 , мыла — соли слабых органических кислот.

1. Составьте ионные уравнения гидролиза: а) сульфата меди (II), б) сульфида калия, в) фосфата лития Li_3PO_4 , г) хлорида железа (III), д) сульфата алюминия, е) сульфида кальция. Какова реакция раствора в каждом случае?

2. Составьте ионные уравнения: а) электролитической диссоциации и б) следующего за ней гидролиза сульфида калия.

3*. Образование щелочи при растворении в воде оксидов щелочных металлов и щелочные мыла представляют как две последовательные реакции: а) электролитическая диссоциация оксида как ионного соединения, б) следующий за ней гидролиз (см. ур. 2). Выразите эти реакции ионными уравнениями для оксида натрия.

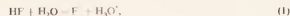
4. Составьте уравнение гидролиза солей Na_3PO_4 и Na_2AsO_4 и объясните, почему соль мыльняковой кислоты подвергается гидролизу в меньшей степени, чем соль фосфорной кислоты, при одинаковых концентрациях того и другого раствора в mol/l .

Исследуйте гидролиз бельевой соды и мыла. Фенолфталеин вы можете найти в домашней аптечке под названием пургена.

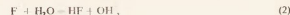
§ 14. Протолитические реакции

При изучении теории электролитической диссоциации нам встретились реакции, механизм которых оказался одним и тем же: он заключается в перемещении протона из одних частиц (молекул или ионов) в другие (молекулы или ионы). К таким реакциям относятся, в частности:

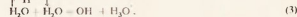
1) диссоциация кислот:



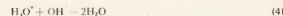
2) гидролиз солей:



3) диссоциация воды:



4) реакция нейтрализации:



Молекулы или ионы, которые отщепляют или присоединяют протоны, называются протолитами, а реакции, заключающиеся в перемещении протонов, — протолитическими реакциями.

Протолит, отщепляющий в рассматриваемой реакции протоны, называют кислотой, а протолит, присоединяющий протоны, — основанием. Тем самым понятия «кислота» и «основание», которые ранее мы относили только к молекулам, распространяются и на участвующие в таких реакциях ионы. При этом один и те же частицы (молекулы или ионы) в одной реакции могут выступать как кислота, а в другой — как основание. Так, в реакции 1 вода выступает в качестве основания (ее молекулы присоединяют протоны), в реакции 2 в качестве кислоты (ее молекулы отщепляют протоны), а в качестве основания в этой реакции выступают ионы F^- .

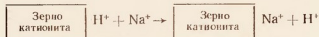
Перепишите уравнения 1, 2 и 4, поставьте в них степени окисления элементов, укажите стрелкой (как это сделано в уравнении 3) перемещение протона и назовите в каждой реакции кислоту и основание.

§ 15. Иониты

Электролиты отщепляют ионы, поскольку они растворимы в воде. Но существуют в природе и получаются искусственно твердые вещества, совершенно не растворимые в воде, но содержащие в своем составе подвижные ионы, которые могут обмениваться на ионы внешней среды. Такие вещества называются ионитами или ионообменниками. Иониты поступают в продажу в виде рассыпчатых крупнозернистых масс.

Если обмениваться могут катионы ионита, он называется катионитом, если анионы — анионитом. Так, если в ионите подвижны ионы водорода H^+ , ионит относится к катионитам.

Бросим горсть зерен катионита, содержащего подвижные ионы водорода H^+ , в дистиллированную воду. В воду из ионита ничего не перейдет, вода останется чистой. После испарения капли на стеклышке не останется мутного пятна. Метиловый оранжевый, добавленный к взвеси зерен ионита в воде, не окрашивается в красный цвет. Но если сюда же прилить раствор поваренной соли и встряхнуть смесь, окраска из желтой мгновенно делается красной. Поскольку метиловый оранжевый покраснел, в растворе появились ионы водорода H^+ . Откуда взялись они? Их отдал в раствор катионит в обмен на эквивалентное количество ионов натрия, которые, наоборот, перешли из раствора в катионит. Схематически этот обмен между катионитом и раствором можно изобразить так:



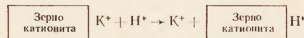
Такой обмен ионами между ионитом и раствором называется ионообменом.

Насыпав ионообменник в длинную трубку, получим ионообменную колонку. Если через ионообменную колонку фильтровать дистиллированную воду, в нее из ионообменника ничего не перейдет. Но если ионообменник — катионит, содержащий подвижные ионы водорода, а фильтруется через него, например, раствор хлорида натрия, то из колонки будет вытекать не раствор хлорида натрия, а раствор соляной кислоты. Все ионы натрия ионообменником задержатся. Произойдет замещение содержащихся в ионите подвижных ионов водорода на ионы натрия.

После того как ионит насытится ионами натрия, его можно регенерировать, т. е. вернуть в первоначальное состояние, вновь заменить в нем ионы натрия ионами водорода. Для этого нужно лишь взболтать зерна ионита в растворе какой-нибудь кислоты, например соляной, или, если ионит находится в ионообменной колонке, пропустить раствор кислоты через колонку, а затем тщательно промыть зерна ионита водой, пока в промывных водах метиловый оранжевый не перестанет окрашиваться в красный цвет.

Так же, как катиониты, ведут себя аниониты по отношению к анионам. Взболтаем зерна анионита с раствором хромата натрия Na_2CrO_4 (вспомним, что ионы CrO_4^{2-} имеют желтую окраску) и после этого промоем водой, приливая и сливая ее до тех пор, пока вода не станет бесцветной. Какие бы подвижные анионы ни содержались в анионите, при этой операции они заменяются ионами CrO_4^{2-} . В чистую воду захваченные анионитом ионы CrO_4^{2-} не переходят. Но если к аниониту прилить раствор какой-нибудь соли, например хлорида натрия, раствор тотчас окрасится в желтый цвет. Произошел обмен анионами между анионитом и раствором соли. Анионит отдал в раствор ионы CrO_4^{2-} в обмен на соответствующее количество ионов Cl^- , которые, наоборот, перешли из раствора в анионит (изобразите схемой).

В технике иониты используют для замещения в растворе одних ионов другими. Ионообмен в природе постоянно происходит в почве. Он играет большую роль в использовании растениями питательных ресурсов. Так, почва часто содержит калий не в виде растворимых солей, а в составе природных ионообменников — катионитов. Это предохраняет калий от вымывания его из почвы дождевыми водами. Корни растений выделяют кислоту, т. е. ионы водорода. Ионы калия вытесняются этими ионами водорода из почвенных катионитов и таким образом становятся доступными растениям. Вместе с тем почва не становится кислой, так как ионы водорода не попадают в почвенный раствор, а удерживаются ионообменниками.



2. Как «зарядить»: а) катионит ионами водорода, б) анионит гидроксид-ионами?

ПЯТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 16. Общая характеристика элементов подгруппы азота

В VIII классе вы изучили типичные неметаллы — элементы главных подгрупп VII и VI групп периодической системы. Продолжая далее изучение химических элементов, рассмотрим теперь неметаллы V группы. Они образуют главную подгруппу ее. Внешний слой их атомов состоит из 5 электронов, а именно из 2 спаренных s -электронов и 3 неспаренных p -электронов.

До завершения слоя недостает 3 электронов. Поэтому наибольшее число электронов, которое может отделиться от атома, равно 5, а число электронов, которое может к нему присоединиться, равно 3.

В первом случае элемент проявляет положительную, во втором — отрицательную степень окисления. Эти свойства атомов рассматриваемых неметаллов определяют состав их высших оксидов и водородных соединений: первые отвечают общей формуле R^2O_3 , например: N_2O_5 — оксид азота (V), P_2O_5 — оксид фосфора (V), а вторые — общей формуле H_3R , например: NH_3 — аммиак, PH_3 — фосфороводород¹.

Водородные соединения неметаллов V группы, как и всех неметаллов, имеют молекулярную кристаллическую решетку и поэтому летучи.

Молекулы водородных соединений образуют за счет спаривания 3 неспаренных p -электронов атома неметалла с электронами 3 атомов водорода. Оси электронных облаков p -электронов взаимно перпендикулярны, поэтому 3 атома водорода присоединяются к атому неметалла так, что их связи образуют одна с другой углы около 100° . По три связи образует каждый атом R и в простых веществах.

Наибольшее значение из неметаллов V группы имеют азот и фосфор.

¹ В порядке исключения в этих соединениях знак элемента, отдающего электроны, в формуле ставится на второе место.

АЗОТ

Химический знак — N. Порядковый номер — 7.

Атомная масса — 14. Строение атома: 

§ 17. Физические свойства азота

Молекула свободного азота N_2 состоит из двух атомов, связанных тремя парами общих электронов, что выражается электронной формулой: $:N::N:$ или структурной формулой: $N \equiv N$.

Молекулярная масса азота (28) немногим меньше средней молекулярной массы воздуха (29), вследствие чего азот лишь немного легче воздуха.

Кристаллическая решетка азота молекулярная, но взаимное притяжение молекул азота настолько слабо, что он сжижается и кристаллизуется лишь при очень низких температурах.

Температура кипения жидкого азота ниже, чем у жидкого кислорода. Поэтому при испарении жидкого воздуха сначала из него удаляется преимущественно азот. Это используют в технике для выделения из воздуха азота и кислорода.

В воде азот малорастворим, еще меньше, чем кислород.

Мы всю жизнь соприкасаемся со свободным азотом: ведь он главная составная часть атмосферы — около $\frac{4}{5}$ по объему. Отсюда легко заключить о его других физических свойствах: азот — бесцветный газ, без вкуса и запаха, неядовит. Животные в азоте погибают лишь оттого, что лишаются необходимого им для дыхания кислорода. Отсюда и произошло название «азот» (a — отрицание, $зоо$ — животные, сравните: зоология).

1. Перечислите известные вам физические свойства азота.
2. Подтвердите молекулярную формулу азота, исходя из его плотности по воздуху (0,95).
3. При отогревании стакана с холодной водопроводной водой на его стенках появляются пузырьки газа. Откуда он взялся? Чем отличается состав газа в этих пузырьках от состава атмосферного воздуха?

§ 18. Химические свойства азота

Тройная связь в молекуле азота обуславливает гораздо большую ее прочность по сравнению с молекулой кислорода, а тем более фтора — элементов, следующих за азотом в периодической таблице. Чем прочнее связаны атомы в молекуле неметалла, тем труднее он вступает в химические реакции. Введем в сосуд с азотом струю горящего водорода, горящую лучинку, зажженный фосфор или серу, пламя тотчас гаснет — азот не вступает в реакцию при данных условиях с водородом, углеродом, серой и фосфором.

Азот расположен в верхнем правом углу периодической таблицы. Это третий по электроотрицательности элемент после фтора и кислорода. Только по отношению к этим двум элементам он выступает в качестве электроположительного элемента, в соединениях же с остальными элементами азот проявляет отрицательную степень окисления. Такие соединения называются нитридами, например Mg_3N_2 — нитрид магния.

В природе мы не встречаем соединений, содержащих ионы N^3- . Но если бы преобладающим элементом в составе земного шара был не кислород, а азот, то земная кора образовалась бы не из кислородных соединений элементов, а из их нитридов, водород же, вместо того чтобы заполнить впадины в ней своим оксидом — водой, содержался бы в атмосфере тоже в виде соединения с азотом — аммиака NH_3 (как в атмосфере внешних планет солнечной системы, начиная с Юпитера).

Далее мы подробно рассмотрим реакции соединения азота с водородом и кислородом.

?

1. Перечислите известные вам химические свойства азота.
2. В VII классе вам показывали опыт выделения азота из воздуха. Опишите этот опыт. Какое химическое свойство азота этим опытом подтверждается?
3. Сравните по химическим свойствам азот с кислородом и фтором. Какая закономерность наблюдается в изменении этих свойств от фтора к азоту?
4. Что общего в химических свойствах азота и углекислого газа? Как отличить эти два газа друг от друга?
5. Составьте формулы соединений с азотом двух наиболее распространенных в земной природе элементов после кислорода, учитывая, что это элементы с постоянной валентностью. Назовите эти соединения.
6. Воздух, содержащий примесь сероводорода и водяных паров, был пропущен последовательно через раствор едкого натра, концентрированную серную кислоту и раскаленную медную стружку. Какие газы были получены каждым из названных веществ и каков окончательный состав газовой смеси? Ответ мотивируйте, приведя уравнения реакций.

§ 19. Взаимодействие азота с водородом

Реакция между азотом и водородом $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ имеет весьма примечательную историю. Многие ученые на протяжении всего XIX в. пытались осуществить эту реакцию, используя все методы, которыми владели тогда химики: нагревали исходные вещества, пропускали через их смесь электрические искры, пытались ускорить реакцию, подсыкая для нее катализаторы. Однако все эти усилия не приводили к сколько-нибудь заметному успеху. Это сейчас легко объяснить, зная, что молекулы азота очень прочны. Лишь в начале XX в., после того как получила развитие теоретическая химия, удалось выяснить условия протекания этой реакции.

Приступим к изучению этой реакции, познакомясь предварительно с ее течением в лабораторной установке (рис. 8). Азот и водород смешиваем в соответствии с уравнением реакции в объемном отношении 1:3 (приблизительно по соотношению объемов подаваемых

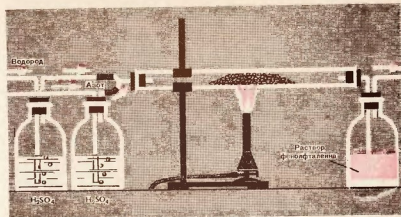
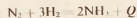


Рис. 8. Лабораторная установка для синтеза аммиака

газов можно судить по количеству пузырьков газов, пропускаемая их через жидкость — концентрированную серную кислоту).

Газовая смесь проходит через стеклянную трубку и присоединенную к выходному отверстию трубки склянку с раствором фенолфталеина. Изменение окраски раствора укажет, что образуется аммиак. Сначала будем пропускать смесь через пустую трубку без нагревания. Опыт показывает, что при комнатной температуре и атмосферном давлении реакция не идет. Изменим условия реакции — будем нагревать проходящую через трубку азотоводородную смесь. Реакция не идет и при повышенной температуре.

Проверим, не является ли реакция каталитической. Поместим в трубку порошкообразное железо и вновь будем пропускать через трубку азотоводородную смесь при обычной температуре — реакция не идет. Подогреем теперь трубку — фенолфталеин окрашивается. В присутствии железа при повышенной температуре образуется аммиак. Значит, данная реакция каталитическая:



Количественное определение содержания аммиака в выходящей из трубки газовой смеси показывает, что при $400^\circ C$, атмосферном давлении и в присутствии катализатора содержание аммиака в ней не превышает 0,4 объемных процента. Сколько должно бы находиться азотоводородная смесь при этих условиях, содержание аммиака не увеличивается.

Вы уже знаете, что этот результат свидетельствует об обратимости реакции. Чтобы подтвердить этот вывод экспериментально, нужно попытаться провести обратную реакцию:

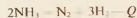


Таблица 3

Объемный процент аммиака в равновесии со смесью азота и водорода (1 объем N_2 на 3 объема H_2)

Температура (в °C)	Объемный процент аммиака при давлении (в ат)					
	100	300	1000	1500	2000	3500
400	25,12	47,00	79,82	88,54	93,07	97,73
450	16,43	35,82	69,69	84,07	89,83	97,18
500	10,61	26,44	57,47	Нет экспериментальных данных		
550	6,82	19,13	41,16			

Пропустим через трубку с тем же катализатором при той же температуре аммиак. Он почти полностью разлагается на азот и водород. Выходящий из трубки газ загорается от пламени спички, это горит образовавшийся водород. Количественные измерения показывают, что содержание аммиака в образующейся смеси в точности то же, что и в смеси, полученной при синтезе аммиака, т. е. 0,4 объемных процента. Следовательно, равновесие при 400°С и атмосферном давлении смещено в сторону азота и водорода.

Реакция азота с водородом — экзотермическая реакция. Следовательно, равновесие смещается в сторону образования аммиака при понижении температуры. Однако, как известно, реакция протекает с достаточной скоростью только при повышенной температуре. Не влияет ли изменение давления на равновесие этой реакции?

Мы не можем в школьной лаборатории провести реакцию при повышенном давлении, но, обратившись к данным, полученным исследователями, мы узнаем, что равновесие зависит от температуры и давления (табл. 3). Как видно из этих данных, равновесие синтеза аммиака смещается в сторону образования аммиака при повышении давления. Обратим внимание на то, как меняется объем газовой смеси при синтезе аммиака: из уравнения реакции видно, что объем уменьшается вдвое.

Здесь проявляется общая закономерность смещения равновесия: если реакция идет с уменьшением объема, то при повышении давления равновесие смещается в сторону образования продуктов реакции;

если реакция идет с увеличением объема, то при повышении давления равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что даже при очень высоких давлениях не удается полностью сместить равновесие в сторону образования аммиака. Но нельзя ли применить более активный катализатор, на котором реакция шла бы достаточно быстро при более низких температурах, чем 400°С? Этот вопрос привлекает

внимание многих исследователей в течение десятков лет в связи с большим значением его для промышленности. Число веществ (различных металлов, их сплавов и др.), испытанных как катализаторы данной реакции, исчисляется, вероятно, многими десятками тысяч. Но пока проблемы не удалось решить.

?

1. Реакция синтеза аммиака достигла состояния равновесия. За 1 сек в реагирующей смеси образуется, предположим, 1 млрд. молекул аммиака. Сколько за это же время расходуется молекул азота, молекул водорода? Сколько распадается молекул аммиака? Сколько образуется новых молекул водорода, азота? Заполните таблицу 4. Убедитесь, что состав смеси не изменился. Сколько молекул аммиака распадется в этой смеси в течение следующей секунды?

Таблица 4

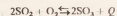
Газ	Расходуется	Образуется
NH_3	?	1 млрд.
N_2	?	?
H_2	?	?

2. Вы получите более наглядное представление о зависимости равновесия реакции синтеза аммиака от температуры и давления, если изобразите ее графически. Выполните два графика: на одном покажите, как изменяется равновесный выход аммиака при повышении давления при температуре 400°С и при температуре 550°С, на другом — изменения выхода аммиака при повышении температуры и давлениях, например, 100 ат и 1000 ат.

3. Пользуясь графиком, определите, каков равновесный выход аммиака при 100 ат и 200°С.

4. Сколько водорода и азота расходуется на образование 1 кг аммиака? Результаты выразите в килограммах и в литрах (при н. у.).

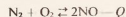
5. Как смещается равновесие



при повышении давления?

§ 20. Взаимодействие азота с кислородом

Мы находимся как бы на дне воздушного океана, состоящего в основном из азота и кислорода, и при обычных условиях не наблюдаем реакции между ними. Но во время гроз, когда молния пронизывает воздух, происходит реакция:



Она возможна благодаря тому, что температура воздуха в канале молнии повышается до нескольких тысяч градусов.

Реакция окисления азота в оксид азота (II) обратима, и в соответствии с известной вам закономерностью равновесие смещается в сторону образования оксида азота (II) при повышении температуры.

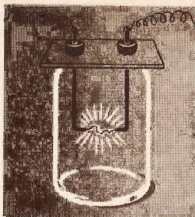


Рис. 9. Соединение азота с кислородом

При этом даже при температуре около 2000 °С содержание оксида азота (II) в равновесии очень мало.

Нетрудно получить искусственную молнию в установке, изображенной на рисунке 9.

При пропускании через воздух электрических искр между концами проволок появляется «пламя» и в сосуде образуется газ бурого цвета с резким запахом. При высоких температурах азот, соединяясь с кислородом, образует бесцветный оксид азота (II) NO.

Молекулы оксида азота (II) уже при обычной температуре присоединяют дополнительный кислород с образованием другого оксида азота, тоже газообраз-

ного при обычных условиях, но имеющего характерный бурый цвет и запах, — оксида азота (IV) NO₂.

1. Правильно ли называть реакцию окисления азота кислородом горением азота? Ответ мотивируйте.
2. Как влияет изменение температуры и давления на равновесие реакции окисления азота кислородом?
3. Содержится ли оксид азота (II) в выхлопных газах автомобильного двигателя? Почему?

§ 21. Аммиак

Для всех неметаллов характерно существование летучих соединений их с водородом. У азота таким соединением является аммиак NH₃.

Электронная формула аммиака: $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\text{H}$.

Аммиак — бесцветный газ, с резким характерным запахом, почти вдвое легче воздуха. Уже при обычной температуре, но повышенном давлении он переходит в жидкое состояние. Жидкий аммиак при испарении вызывает сильное охлаждение. Испарение жидкого аммиака используют в холодильных машинах.

Рассмотрим, как взаимодействует аммиак с кислородом. Если в прибор, изображенный на рисунке 10, направить по внутренней трубке аммиак, а по внешней кислород и поднести к струе аммиака зажженную спичку, аммиак загорается и горит голубоватым пламенем. При горении аммиака образуются свободный азот и водяной пар:

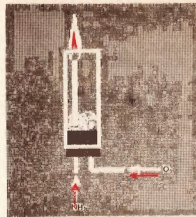
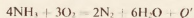


Рис. 10. Горение аммиака

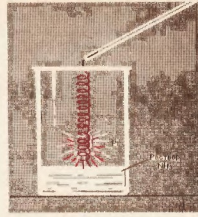
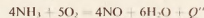


Рис. 11. Каталитическое окисление аммиака

Эта реакция сильно экзотермическая и необратимая. Смеси аммиака с кислородом или воздухом при нагревании могут взрываться — они взрывоопасны.

Аммиак может реагировать с кислородом и иначе. Если, пропуская через нагретый в стакане раствор аммиака кислород или воздух, опустить в стакан платиновую спираль, не касаясь его жидкости (рис. 11), то спираль раскаляется и ярко светится. Выделяющийся из раствора аммиак реагирует на ее поверхности с кислородом с образованием оксида азота (II) и водяного пара:



Эта реакция также необратима. Платина участвует в реакции в качестве катализатора. Она раскаляется за счет выделяющейся при реакции теплоты. Катализаторами для каталитического окисления аммиака, кроме платины, могут служить оксиды некоторых металлов, например железа и хрома.

Изучая окисление аммиака, мы впервые встретились с химической реакцией, направление которой можно менять, изменяя условия течения реакции. Проводя ее без катализатора, получаем только азот, а на лучших катализаторах до 98% аммиака окисляется в оксид азота (II), остальные 2% — до азота.

1. Опишите известные вам физические свойства аммиака.
2. Опишите реакции: а) горения, б) каталитического окисления аммиака, приведите их уравнения. Составьте уравнения реакций (как окислительно-восстановительных, учитывая переход электронов) с электронным балансом.
3. Запишите уравнение реакции восстановления аммиаком меди из оксида меди (II). Разберите реакцию с точки зрения электронной теории. Что в ней окисляется, что восстанавливается?

§ 22. Аммиачная вода

Водородные соединения уже изученных нами неметаллов, растворяясь в воде, реагируют с ней с образованием ионов гидроксония. Реагирует с водой при растворении в ней и аммиак, но иначе.

Опустим в кристаллизатор с водой сосуд, наполненный аммиаком, отверстием вниз. Вода быстро заполнит сосуд доверху. Это показывает, что аммиак очень хорошо растворяется в воде. В 1 объеме воды при обычной температуре растворяется до 700 объемов аммиака. Водный раствор аммиака называется аммиачной водой.

Водородные соединения изученных нами неметаллов диссоциируют в растворе как кислоты. Исследуем и аммиачную воду при помощи прибора для обнаружения электропроводности растворов (рис. 2). При погружении в нее электродов лампочка засветится. Следовательно, в растворе содержатся ионы.

Какие же ионы образуются при растворении аммиака в воде? Прильем к раствору несколько капель раствора фиолетового лакмуса или фенолфталеина: в аммиачной воде лакмус окрашивается не в красный цвет (как в растворах галогеноводородов, сероводорода), а в синий, фенолфталеин — в малиновый цвет. Мы обнаружили присутствие в аммиачной воде гидроксид-ионов OH^- . Откуда они появились? Очевидно в результате какой-то реакции между аммиаком и водой.

В электронной формуле аммиака выделим пунктиром химический знак атома азота вместе с его электронным окружением:

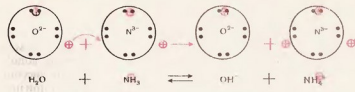


Что представляет собой выделенная часть молекулы? Это не атом азота; ведь внешний слой атома азота содержит лишь 5, а не 8 электронов. За счет электронов, доставленных присоединившимися атомами водорода, атом азота превратился в отрицательно заряженный ион N^{3-} . Но в таком случае и знаки H придется рассматривать как знаки ионов водорода — протонов, а не атомов водорода, поскольку валентные электроны водородных атомов мы включили в выделенную часть молекулы. Для отличия в подобных случаях протонов от водородных атомов мы будем изображать, как и ранее, протоны кружками с крестиком. Молекулу аммиака можно рассматривать, таким образом, как нитрид-ион N^{3-} , к которому за счет трех электронных пар присоединены три протона:



Четвертая же электронная пара при ионе азота остается свободной, не участвующей в образовании химической связи. За счет

этой пары ион азота может связать добавочный протон (как ион кислорода в молекуле воды при образовании иона гидроксония), что и происходит при взаимодействии молекул аммиака и воды:

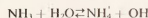


Оксид-ион и нитрид-ион имеют одинаковое строение: у них по 10 электронов (2 электрона во внутреннем и 4 электронные пары во внешнем слое); не участвующие в образовании химической связи электронные пары в молекулах воды и аммиака имеются и у того и у другого иона. Почему же протоны перепадают из молекул воды в молекулы аммиака, а не наоборот? У ионов неодинаковые заряды ядер (+7 у нитрид-иона, +8 у оксид-иона). Неодинаковы поэтому и заряды самих ионов: —3 у нитрид-иона, —2 у оксид-иона.

Трехзарядный нитрид-ион в молекуле аммиака сильнее удерживает связанные с ним протоны и сильнее притягивает добавочный протон, чем двухзарядный оксид-ион в молекуле воды. Поэтому при взаимодействии аммиака с водой происходит перемещение протонов из молекул воды в молекулы аммиака.

Образуются гидроксид-ионы OH^- и положительно заряженные ионы NH_4^+ , которые получили название ионов аммония.

Упрощенно реакция между аммиаком и водой изображается так:



Эта реакция обратимая. Лишь малая доля растворенного аммиака присутствует в растворе в виде ионов аммония, большая часть его содержится в виде молекул NH_3 . Поэтому аммиачная вода пахнет аммиаком и при стоянии на открытом воздухе или при нагревании выделяет весь растворенный в ней аммиак.

В молекуле аммиака атом азота образует три ковалентные связи, а в ионе аммония — четыре.

Эти четыре связи, как мы убедились, образовались по-разному: три — за счет спаривания электронов атома азота с электронами, присоединившимися от атомов водорода, а четвертая — за счет присоединения к свободной электронной паре атома азота протона. Но независимо от различного происхождения все 4 связи в ионе аммония совершенно равноценны, и этот ион имеет форму правильной трехгранной пирамиды — тетраэдра.

В медицине и быту разбавленный раствор аммиака пьют, чтобы привести в сознание. В домашнем хозяйстве он применяется в качестве слабой щелочи при стирке белья и выведении пятен.

В сельском хозяйстве концентрированную аммиачную воду используют в качестве жидкого удобрения.

? 1. Что представляет собой водный раствор аммиака? Какие молекулы и ионы в нем присутствуют? Как эти ионы образуются?

▲ 2*. Во что превратилась бы молекула метана CH_4 , если бы в ядро углеродного атома внедрился дополнительный протон?

3. Перед нами стакан, наполненный аммиаком и закрытый пластинкой, и второй, открытый, стакан. Как опровергнуть аммиак из первого стакана во второй, чтобы аммиак по возможности не смешался с воздухом? Как обнаружить результаты опыта, если в нашем распоряжении имеется бумага, пропитанная раствором фенолфталеина?

§ 23. Соли аммония

Свойство молекул аммиака связывать протон должно проявляться не только в отношении аммиака к воде, но и в других химических свойствах аммиака. Нужно ожидать, что особенно легко связывание молекулами аммиака протонов будет происходить при взаимодействии аммиака с кислотами как веществами, содержащими особенно слабо связанные протоны.

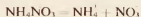
Приблизим друг к другу две стеклянные палочки (или два комка бумаги), смоченные одна концентрированной аммиачной водой, другая концентрированной соляной кислотой. Между ними появится обильный белый дым. Этот дым состоит из мельчайших кристалликов хлорида аммония:



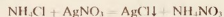
Аммиак соединяется с кислотами с образованием солей.

Как все соли, соли аммония построены из ионов и кристаллизуются в ионной решетке, например нитрат аммония — из ионов NH_4^+ и NO_3^- . По внешнему виду аммонийные соли представляют собой кристаллические вещества, очень похожие на соответствующие соли щелочных металлов, особенно соли калия, так как радиус иона аммония близок к радиусу иона калия. Численные значения всех физических свойств растворов аммонийных солей при одинаковой концентрации (в молях соли на литр раствора) близки к соответствующим солям калия.

Подобно солям щелочных металлов, все соли аммония в воде растворимы и являются сильными электролитами, т. е. в водном растворе нацело диссоциируют на ионы, например:



Поэтому соли аммония должны вступать в реакции обмена с другими солями. Так, приливая к раствору хлорида аммония раствор нитрата серебра, мы получаем осадок хлорида серебра, а в растворе — нитрат аммония:



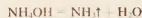
Нитрат аммония можно выделить в виде кристаллов, если отфильтровать хлорид серебра и выпарить раствор.

Ионы аммония при реакциях обмена между солями не разрушаются, а переходят без изменения в состав одной из вновь образующихся солей. Таким образом, в реакциях, не сопровождающихся разрушением иона аммония, соли аммония ведут себя так же, как и все другие соли.

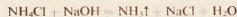
Со щелочами соли аммония взаимодействуют иначе, чем другие соли. При приливании к раствору любой соли аммония (или твердой соли) раствора щелочи должен был бы получиться гидроксид аммония, например:



Но гидроксид аммония — вещество неустойчивое и разлагается на воду и аммиак:



Поэтому при взаимодействии солей аммония со щелочами получается новая соль, аммиак и вода:



Учитывая только частицы, подвергнувшиеся изменению, реакцию можно выразить следующим ионным уравнением:



Полученное уравнение выражает следующее общее свойство аммонийных солей: все соли аммония разлагаются щелочами с выделением аммиака.

Свойство солей аммония отщеплять при действии на них щелочей аммиак используется для получения аммиака в лаборатории. Это же свойство используют для распознавания солей аммония. В пробирку с испытуемой солью или ее раствором приливают раствор щелочи и смесь подогревают. По запаху или по посинению смоченной водой красной лакмусовой бумажки, которую подносят к отверстию пробирки, заключают, происходит ли выделение аммиака. Если аммиак выделяется, то, значит, в растворе соли содержались ионы аммония.

Ионы аммония могут разрушаться также при нагревании аммонийных солей. При нагревании в пробирке кристаллического хлорида аммония NH_4Cl он возгоняется, подобно иоду (рис. 12). Но возгонка иода относится к физическим явлениям, а возгонка хлорида аммония — к обратимым химическим реакциям. При нагревании хлорид

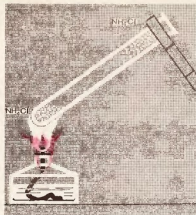
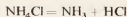


Рис. 12. Возгонка хлорида аммония

аммония разлагается на хлороводород и аммиак:



Аммиак и хлороводород улетучиваются, а соприкасаясь с холодными стенками пробирки, снова соединяются:



?

▲

1. Напишите формулы: а) бромида аммония, б) сульфата аммония, в) сульфида аммония, г) сульфата аммония.
2. Укажите способы получения аммонийных солей, напишите уравнения реакций.
3. Опишите общие: а) физические, б) химические свойства солей аммония. Приведите уравнения соответствующих реакций.

4. Как опытным путем доказать, что исследуемое вещество — а) хлорид аммония, б) сульфат аммония?

5*. Существует азотсодержащее соединение, в котором на 1 атом азота приходится 1 атом серы, 5 атомов водорода и 4 атома кислорода. При действии на раствор этого соединения щелочи выделяется аммиак, а при действии раствором хлорида бария выпадает осадок, нерастворимый в соляной кислоте. Что это за соединение и как оно называется? Как окрашивается лакмус в его растворе? Ответ подтвердите приведением возможных уравнений упомянутых реакций.

6. Дана смесь хлорида аммония и льда. В каких случаях: а) нагревательный прибор или б) вода и лабораторное оборудование, какими двумя способами можно разделить смесь? Напишите уравнения реакций, которыми вы воспользуетесь.

7. Почему белый дым получается более обильный, если бумажку, смоченную соляной кислотой, держать над бумажкой, смоченной аммиачной водой, а не наоборот?

§ 24. Оксиды азота

Мы уже знаем, что азот образует с кислородом не один, а несколько оксидов. Из них мы встречались с высшим оксидом азота N_2O_5 , оксидом азота (II) NO и оксидом азота (IV) NO_2 .

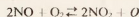
Изучим подробнее свойства оксида азота (II) и оксида азота (IV). Оксид азота (II) NO — бесцветный газ.

Опрокинем в ванну с водой цилиндр с оксидом азота (II). Вода в цилиндр не входит. Значит, оксид азота (II) с водой не реагирует и, очевидно, очень малорастворим в ней.

Оксид азота (II) не реагирует и с растворами кислот и щелочей — это несолеобразующий оксид.

Оксид азота (IV) NO_2 при обычных условиях — газ бурого цвета, ядовит, и вдыхание его вредно действует на сердце и легкие. Он

образуется при окислении оксида азота (II) кислородом: достаточно снять с сосуда с оксидом азота (II) крышку (рис. 13), как над сосудом появляется бурое облако оксида азота (IV):



Легкость протекания этой реакции объясняется одной очень редкой особенностью строения молекулы NO. В соответствии с теорией образования ковалентных связей молекула громадного большинства простых и сложных веществ содержит четное число электронов. Просуммировав же порядковые номера кислорода и азота, мы получаем нечетное число 15. Столько же должно содержаться в молекуле NO электронов, следовательно, кроме спаренных электронов, в ней содержится один неспаренный электрон. В органической химии мы тоже встретимся с молекулами, содержащими неспаренные электроны. Такие молекулы называются свободными радикалами и отличаются, естественно, высокой химической активностью.

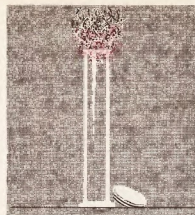


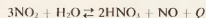
Рис. 13. Окисление оксида азота (II) на воздухе

Реакция идет с выделением теплоты. Она обратима. При обычных условиях оксид азота (II) может полностью окислиться в оксид азота (IV), т. е. равновесие будет смещено в сторону образования оксида азота (IV). Равновесие смещается в обратную сторону при повышении температуры и понижении давления. При высоких температурах оксид азота (IV) неустойчив, он разлагается на оксид азота (II) и кислород. Реакция окисления оксида азота (II) кислородом — одна из немногих, скорость которой увеличивается не при повышении, а при понижении температуры.

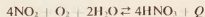
Рассмотрим, что произойдет при соприкосновении оксида азота (IV) с водой. Снова опрокинем в воду цилиндр, наполненный оксидом азота (II) и закрытый крышечкой, удалим крышечку и введем в цилиндр трубку от газометра, наполненного кислородом. Вступим в цилиндр немного кислорода. Появляется бурое облачко оксида азота (IV), оно быстро исчезает, а уровень воды в цилиндре поднимается. В отличие от оксида азота (II) оксид азота (IV) в воде растворим. Образующийся в результате окисления оксида азота (II) оксид азота (IV) растворяется в воде с образованием бесцветного раствора.

Что представляет собой этот раствор?

Прибавив к нему раствор синего лакмуса, мы установим, что образовалась кислота. При взаимодействии оксида азота (IV) с водой образуется азотная кислота HNO_3 :



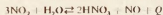
Если проводить реакцию в присутствии кислорода, то выделяющийся оксид азота (II) будет окисляться в оксид азота (IV) и в конечном итоге получится только азотная кислота:



Эта реакция, как и предыдущая, экзотермическая и обратимая.

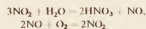
Оксид азота (IV) — сильный окислитель. Уголь, сера, фосфор и другие вещества сгорают в нем. Он сжигается под атмосферным давлением уже при температуре +21 °С. Жидкий оксид азота (IV) образует со многими органическими веществами взрывчатые смеси.

1. Объясните, используя общие закономерности, почему равновесие реакции окисления оксида азота (II) кислородом смещается в сторону образования оксида азота (IV) при повышении давления и понижении температуры.
2. Определите, в какую сторону смещается равновесие реакции между оксидом азота (IV) и водой при изменении температуры.
3. Способствует ли повышение давления смещению равновесия реакции?



Дайте обоснованный ответ. Учтите при этом, что если в какой-либо реакции участвуют, кроме веществ в газообразном состоянии, вещества в жидком или твердом состоянии, то об изменении объемов реагирующих веществ в ходе реакции судят только по объемам газообразных веществ.

4. Сколько граммов 60-процентной азотной кислоты образуется из 1 кг оксида азота (IV), если превращается в кислоту 98% NO_2 ?
5. Получите суммированный уравнений реакции

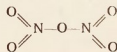


уравнение реакции между оксидом азота (IV), водой и кислородом.

6. При нарушении контакта между трамвайной дугой и проводом появляется бурое облачко над дугой. Почему это происходит? Напишите уравнения реакций.
7. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?
8. Даны воздух и вода. Как, не расходуя никаких других веществ, получить известную вам соль? Напишите уравнения соответствующих реакций, оговорите условия каждой из них.

§ 25. Азотная кислота

При высшей степени окисления азота +5 координационное число атома азота (как и остальных неметаллов II периода, см. стр. 22) равно 3, как это видно из структурных формул оксида азота (V) и отвечающей ему азотной кислоты:

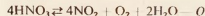


Оксид азота (V)



Азотная кислота

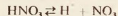
Безводная азотная кислота — непрочное соединение. Она разлагается уже при обычных условиях с образованием оксида азота (IV):



Выделяющийся оксид азота (IV) частично растворяется в азотной кислоте и окрашивает ее в желтый цвет.

С водой азотная кислота смешивается в любых отношениях. Водные растворы азотной кислоты более стойки к нагреванию, чем чистая кислота.

В водных растворах азотная кислота диссоциирует на ионы:



Это сильная одноосновная кислота. Подобно другим кислотам, она реагирует с основными оксидами металлов и основаниями с образованием соли и воды, например с оксидом меди (II):



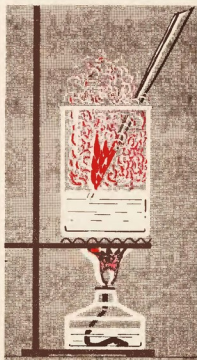
Но с металлами азотная кислота реагирует иначе, чем другие кислоты. При взаимодействии азотной кислоты с металлами водород не выделяется. Восстанавливается в ней не водород, а азот за счет понижения степени окисления с +5 до более низкого значения, вплоть до —3.

Поместим в круглодонную колбу обрезки медной проволоки. Прием немного концентрированной азотной кислоты и слегка нагреем. Мы наблюдаем образование газа — бурого оксида азота (IV); азотная кислота восстанавливается до оксида азота (IV), а медь окисляется до оксида меди (II). Эта реакция окислительно-восстановитель-



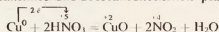
Рис. 15. Воспламенение скинда в азотной кислоте

Рис. 14. Горение лучинки в азотной кислоте

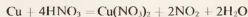


ная. Оксид меди (II) тотчас же реагирует с азотной кислотой, как указано выше, в колбе образуется водный раствор голубого цвета, характерного для гидратированных ионов меди.

Уравнение окислительно-восстановительной реакции таково:



Суммарное уравнение реакции:



Концентрированная азотная кислота реагирует таким образом и с металлами, которые в электрохимическом ряду напряжения расположены после водорода, — с медью, ртутью, серебром. Только золото и платина не реагируют с ней. Однако концентрированную азотную кислоту (96–98-процентную) хранят и перевозят в алюминиевых цистернах. При обычной температуре такая кислота не взаимодействует и со сталью. Как объяснить это? Образовавшийся на поверхности алюминия и железа слой оксида металла не реагирует с азотной кислотой высокой концентрации и является защитным слоем.

В зависимости от концентрации и от восстановителя азотная кислота при окислении ею других веществ может восстанавливаться до любой нижней степени окисления, вплоть до —3. До какой степени будет восстанавливаться азот, зависит в первую очередь от концентрации азотной кислоты, а во вторую — при сильно разбавленных растворах — от химической активности восстановителя:

Значение степени окисления:

+4 +3 +2 +1 0 —3

Химическое соединение, в которое переходит азот:

NO_2 N_2O_3 NO N_2O N_2 $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$

Кислый
раствор

Сильно
разбавленный
раствор;
сильный
восстановитель

Если степень окисления сохраняет положительный знак, азот остается связанным с кислородом в оксид соответствующего состава; если она становится равной нулю, азот выделяется в свободном виде, а если становится отрицательной, азот связывается с водородом в аммиак, который в свою очередь соединяется с избытком азотной кислоты в нитрат аммония.

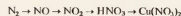
Азотная кислота, особенно концентрированная, окисляет и многие другие вещества, кроме металлов. Если погрузить в концентрированную азотную кислоту тлеющую лучину, то лучина разгорается ярким пламенем (рис. 14). Скипидар при соприкосновении с концентрированной азотной кислотой воспламеняется (рис. 15). Древесные

опилки, стружки также воспламеняются при попадании на них концентрированной азотной кислоты.

Концентрированная азотная кислота взаимодействует с белковыми веществами, образуя соединения ярко-желтой окраски. Вследствие этого на коже под действием кислоты образуются желтые пятна. Кислота разрушает шерсть и натуральный шелк.

При работе с азотной кислотой необходимо соблюдать крайнюю осторожность: не проливать ее, не допускать попадания кислоты на кожу, на одежду.

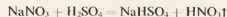
2. Как влияет изменение температуры и давления на равновесие реакции разложения азотной кислоты?
3. Как реагирует гидроксид меди (II) с раствором азотной кислоты? Напишите полное и сокращенное уравнения этой реакции.
4. В трех склянках без надписей находятся соляная, серная и азотная кислоты. Какие химические реакции следует провести, чтобы обнаружить, в какой склянке какая кислота содержится? Напишите уравнения реакций.
5. Какой элемент выступает в качестве окислителя при взаимодействиях азотной кислоты с металлами?
- 6*. Назовите соль, состав которой может быть выражен формулой $\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_2$.
7. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



8. Напишите уравнения реакций разбавленной азотной кислоты с магнием, при которых азот восстанавливается до степени окисления: а) 0, б) —3.

§ 26. Нитраты

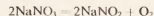
Азотная кислота образует соли — нитраты. Все они хорошо растворяются в воде. При нагревании нитратов с концентрированной серной кислотой выделяется газообразная азотная кислота:



При охлаждении паров получается концентрированная азотная кислота. Таким способом получают ее в химических лабораториях, а ранее так получали и на химических заводах из природного нитрата натрия.

Характерным свойством нитратов является их разложение при нагревании с образованием в числе других продуктов кислорода. Поместим в пробирку чистого нитрата натрия или калия и будем ее нагревать. При температуре около 300 °С соли плавятся, при дальнейшем нагревании начинает выделяться газ — кислород. Бросим в расплавленную соль кусочек раскаленного угля — уголь быстро сгорает в выделяющемся кислороде (рис. 16).

Отщепляя кислород, нитраты натрия или калия переходят в соли азотистой кислоты HNO_2 :



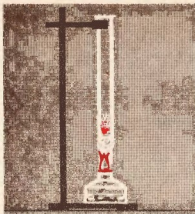


Рис. 16. Горение угля в расплавленной нитрате

На легкости отдачи кислорода нитратами основано их применение в пиротехнике для изготовления черного пороха и взрывчатых веществ. Наибольшее применение для этих целей нашли нитрат калия и нитрат аммония. На этом же свойстве основано распознавание твердых нитратов: если на накаленный уголек бросить щепотку нитрата, произойдет вспышка.

Наличие в соли иона NO_3^- легко устанавливается при нагревании соли с концентрированной серной кислотой и медью.

1. Составьте уравнение электролитической диссоциации нитрата натрия, нитрата аммония, нитрата кальция.

2. Вычислите, сколько нитрата калия нужно разложить для получения 1 л кислорода (при н. у.).
3. Какие меры предосторожности необходимы для хранения нитратов?
4. Так называемый черный порох состоит из нитрата калия, угля и серы в соотношении (приблизительно): на 2 молекулы нитрата калия 3 атома углерода и 2 атома серы. Составьте уравнение реакции горения черного пороха, считая продуктами реакции азот, углекислый газ и сульфид калия. Какой объем смеси газов (при н. у.) образуется при сгорании 270 г черного пороха?
5. Объясните способ определения иона NO_3^- путем нагревания нитрата с концентрированной серной кислотой и медью. Приведите уравнения реакций.
6. Существует соль, обладающая следующими свойствами: При нагревании кристаллов этой соли с едким натром выделяется пахучий газ. При нагревании кристаллов ее с концентрированной серной кислотой отгоняется адсорбция, в которой растворится медь. Что это за соль? Напишите уравнения указанных реакций.

§ 27. Азот в природе. Применение азота и его соединений

Содержание азота в земной коре (включая и земную атмосферу) довольно велико. Однако вследствие химической инертности азота большая часть азота содержится в свободном состоянии в атмосфере.

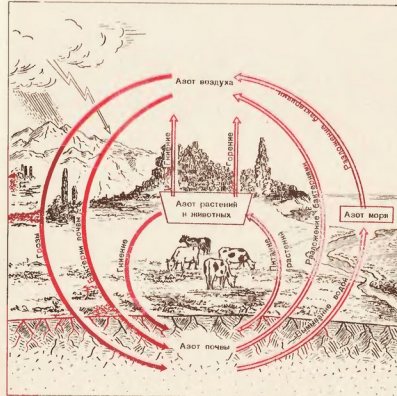
В составе каких же соединений встречается азот в природе?

В земной коре почти не обнаружено сколько-нибудь крупных месторождений азотных соединений. Исключением является узкая полоса земли в Чили, где уже более 150 лет добывается чилийская селитра — нитрат натрия. Небольшое количество азота в виде органических соединений входит в состав ископаемого топлива растительного и животного происхождения.

Из курса биологии известно, что азот играет огромную роль в жизни. Об азоте говорят: он более драгоценен, чем самые редкие из благородных металлов. Мы знаем, что он входит в состав белковых веществ — основы жизни (содержание азота в белках достигает 18%), а также в состав других органических соединений, в том числе хлорофилла. При недостатке азота рост растений задерживается, листья приобретают сначала бледно-зеленую окраску, затем желтеют и процесс фотосинтеза прекращается. Между тем растения не могут усваивать свободный азот из воздуха и азот органических веществ из почвы. Они извлекают азот из почвы в виде ионов аммония NH_4^+ и ионов NO_3^- . Эти ионы образуются из органических соединений азота при участии бактерий. Однако некоторые бактерии переводят азот в свободное состояние.

Существуют виды бактерий как свободно живущих в почве, так и населяющихся на корнях бобовых растений, которые усваивают свободный азот, переводя его в органические соединения.

Рис. 17. Круговорот азота в природе



Обогащение почвы азотом происходит также за счет азотной кислоты, содержащейся в дождевых каплях, выпадающих во время грозы. Эта азотная кислота превращается в почве в нитраты.

Так процессам, при которых происходит извлечение связанного азота из почвы, противостоят в природе процессы, восстанавливающие убыль азота в почве. Происходит круговорот азота (рис. 17).

С сельскохозяйственными продуктами в современном хозяйстве уносится азота больше, чем восполняется природными процессами и вносится в почву с навозом. По мере развития сельскохозяйственного производства проблема недостатка азота становится все острее. После того как в первой половине прошлого века была установлена необходимость минеральных азотных соединений для растений, в ряде стран стали применять как азотное удобрение чилийскую селитру. Но этот источник связанного азота не мог удовлетворить мировую потребность сельского хозяйства. Уже в конце XIX в. ученые очень остро поставили вопрос об использовании атмосферного азота — получении из него на заводах азотных удобрений. Эта проблема была решена всего только несколько десятков лет назад, а сейчас существует очень много таких заводов. Темпы роста производства азотных удобрений необычайно высоки.

Большие количества азотных соединений применяются также на химических заводах для получения продуктов органического синтеза: красителей, взрывчатых веществ и др. Общеизвестно применение аммиака в холодильных машинах. Инертность азота используется во всех тех случаях, когда надо исключить нежелательные химические реакции. Азотом наполняют электрические лампы, его применяют для создания нейтральной атмосферы при хранении и переработке огнеопасных жидкостей.

1. А. Лавуазье предложил название «азот», что в переводе с греческого означает «не поддерживающий жизни». Как, обращаясь к истории химии, объяснить происхождение названия? Ведь азот — основа жизни на Земле!

2. После А. Лавуазье было предложено название для азота «нитрогенум», которое сохранилось до настоящего времени как международное (название «азот» применяется в русском и французском языках). Попробуйте объяснить происхождение этого слова.

3. Происхождение чилийской селитры до сих пор не получило общепризнанного объяснения. Зная химические свойства азота и его соединений и круговорот азота в природе, попытайтесь сформулировать свои предположения по этому вопросу.

4. На рисунке 17 круговорот азота в природе изображен несколько подробнее, чем в тексте. Какие процессы следует указать дополнительно?

5. Исходя из изученных вами химических свойств азота, укажите два возможных способа связывания атмосферного азота на химических заводах. Напишите уравнения реакций получения калийной селитры каждым из указанных вами двух способов.

§ 28. Производство аммиака

Опираясь на достижения теоретической химии, ученые в первом десятилетии текущего века приступили к глубоким физико-химическим исследованиям и поискам инженерного решения процесса «связывания» молекулярного азота. Исследовались главным образом два пути решения проблемы: синтез оксида азота (II) и синтез аммиака.

Окисление азота происходит при высокой температуре, причем образуется очень мало оксида азота (II). Поэтому расход энергии (на нагревание воздуха) чрезвычайно велик. Получение из оксида азота (II) азотной кислоты и пикнатов затрудняется низкой концентрацией оксида азота (II) в газовой смеси. Промышленные установки для окисления азота, сооруженные в начале текущего века, уже в конце 20-х годов были остановлены. Однако поиск более совершенных способов синтеза оксида азота (II) продолжается.

Экономически целесообразным оказалось связывать азот не с кислородом, а с водородом. В настоящее время синтезируются десятки миллионов тонн аммиака в год. Аммиак стал сырьем для получения всех других азотосодержащих химических продуктов.

При разработке промышленного способа синтеза аммиака химики и инженеры встретились с задачами, которые до тех пор не вставали ни в химической, ни в какой-либо другой отрасли промышленности.

Вы знаете, что реакция азота с водородом протекает только при довольно высоких температурах в присутствии катализаторов и что даже при высоких давлениях образуется немного аммиака. При высоких давлениях и температурах водород диффундирует через обычные стали, азот и аммиак реагирует с ними.

Катализатор отравляется сернистыми соединениями, кислородом и кислородными соединениями — водяным паром, оксидом углерода (II).

Как же удалось преодолеть все эти трудности? Каковы оптимальные условия процесса?

В промышленности используют повсеместно дешевый железный катализатор. Для повышения его активности и удлинения срока «жизни» в него вводят добавки, например оксид алюминия и оксид калия.

Рассмотрим вопрос о выборе оптимального давления. Какое бы, следует вести реакцию под возможно более высоким давлением для смещения равновесия в сторону образования аммиака. Но и при высоких давлениях полностью сместить равновесие невозможно. А ведь чем выше давление, тем сложнее устройство машин и аппаратов, тем больше энергии затрачивается на сжатие газовой смеси.

Нужно было искать другой выход. Создатели промышленного процесса синтеза аммиака решили проблему возможно более полного использования азотоводородной смеси иным путем. Из газовой смеси, образующейся в реакционном аппарате — колонне синтеза и содержащей всего только 10—20% аммиака, его отделяют, охлаждая газ. Непрореагировавшие же азот и водород дополнительно сжимают

и направляют обратно в колонну синтеза (рис. 1). Применяя циркуляцию азотоводородной смеси, можно ограничиться сравнительно невысокими давлениями. Так, сейчас синтез аммиака проводят на многих заводах под давлением около 300 ат. На установках с новейшим оборудованием применяют и более низкое давление — 150 ат.

Самой трудной инженерной задачей было конструирование колонны синтеза аммиака хотя бы уже потому, что неизвестны были материалы, которые могли в течение длительного времени сохранять прочность при высоких температурах и давлениях. Эту трудность удалось преодолеть. В современных колоннах стенки корпуса, на которые изнутри давит газ, нагреваются незначительно. Как же этого добились?

Катализатор засыпают в цилиндрическую коробку, диаметр которой несколько меньше, чем внутренний диаметр корпуса колонны. Таким образом, между катализаторной коробкой и корпусом образуется щель. Холодная азотоводородная смесь поступает в колонну через эту щель. Поток газа и предохраняет корпус колонны от чрезмерного нагревания.

Вам известно, что реакция начинается при температуре не ниже 400 °С. Следовательно, азотоводородную смесь нужно предварительно подогреть. За счет какого источника теплоты и в каком устройстве?

Ответ на этот вопрос вы можете дать сами, вспомнив, как решается эта задача при производстве серной кислоты. Нужно поместить в колонну синтеза аммиака трубчатый теплообменник, в котором азотоводородная смесь подогревается за счет покидающей катализатор горячей смеси. Теплоты в этом процессе выделяется столько, что внутри колонны синтеза часто помещают и трубки парового котла. Благодаря этому получают одновременно водяной пар и более точно поддерживают оптимальную температуру.

Необходимый для синтеза аммиака азот получают из воздуха. Для этого воздух охлаждают до столь низкой температуры, что он полностью сжижается. Азот отделяют от других веществ, входящих в состав жидкого воздуха, посредством перегонки. Водород получают в настоящее время из природных горючих газов, богатых метаном, а также из газов, образующихся при химической переработке каменного угля и нефти.

Установки для производства аммиака оснащены измерительными приборами, показания которых регистрируются и записываются на общем щите. Здесь же сосредоточено управление процессом. Благодаря автоматизации контроля и управления удается устойчиво поддерживать заданный режим, повысить выход продукта и производительность аппаратов, уменьшить производительность труда. На новых установках электронные счетно-решающие устройства расчитывают режим в соответствии с меняющимися условиями (например, изменением активности катализатора) и выдают показания для управления производством.

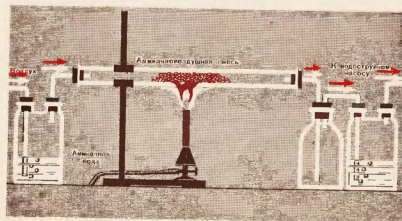
1. Пользуясь изображенной на рисунке 1 схемой синтеза аммиака, объясните назначение всех аппаратов и общий ход технологического процесса.
2. Почему необходим циркуляционный компрессор?
3. Проследите и объясните ход газовой смеси в колонне синтеза.
4. В 20-х годах суточная производительность колонн синтеза не превышала 6—10 т. Сейчас строятся колонны синтеза с производительностью 1000—2000 т аммиака в сутки. Каковы преимущества столь мощных аппаратов по сравнению с небольшими?
5. В катализаторной коробке температуру катализатора, после того как она достигнет максимума, постепенно понижают посредством отвода теплоты. Почему поддерживается такой температурный режим? Для ответа на этот вопрос сравните данный процесс с процессом окисления оксида серы (IV).
6. Ученые стремятся найти катализатор, который обеспечивал бы достаточно высокую скорость реакции при относительно низкой температуре. Каково практическое значение имеют эти исследования?
7. Почему, несмотря на высокое давление в колонне синтеза аммиака, стенки катализаторной коробки и трубки теплообменника изготавливают из тонкой стали? Как объяснить, что катализатор «остарев» и через 4—5 лет его приходится заменять новым?
9. Какие общие принципы химического производства используются в промышленном процессе синтеза аммиака?

§ 29. Производство азотной кислоты

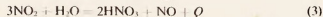
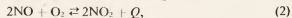
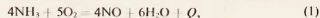
Раньше, когда еще не существовало производства синтетического аммиака, азотную кислоту получали на заводах действием серной кислоты на чилийскую селитру. Кислота использовалась только для производства взрывчатых веществ, красителей и некоторых других химических продуктов. Сейчас же азотную кислоту получают из синтетического аммиака и перерабатывают главным образом в азотные удобрения.

Как из аммиака получить азотную кислоту?

Рис. 18. Лабораторная установка для окисления аммиака



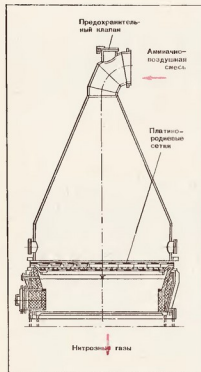
Для этого необходимо провести последовательно несколько реакций, каждая из которых уже изучена вами:



Получим азотную кислоту из аммиака в лабораторной установке (рис. 18). Аммиачновоздушную смесь будем получать, пропуская воздух через аммиачную воду. В горизонтально расположенной стеклянной трубке поместим зерна катализатора — оксида металла. Чтобы реакция началась, необходимо подогреть катализатор. Затем нагревание прекращаем, так как требующаяся температура поддерживается за счет теплоты реакции.

Газовая смесь, выходящая из трубки, попадет в склянку, в которой оксид азота (II) окисляется кислородом, оставшимся в смеси. В другой склянке оксид азота (II) реагирует с водой с образованием водного раствора азотной кислоты.

Рис. 19. Разрез контактного аппарата для окисления аммиака



На заводских установках очищенный от нежелательных примесей воздух смешивают с чистым газообразным аммиаком. Так как окисление аммиака на катализаторе из платинородиевых сплавов протекает очень быстро, катализатор применяют в виде сеток, сплетенных из тонких нитей. Пакет из нескольких сеток помещают горизонтально в контактный аппарат (рис. 19). Применяют также катализаторы, состоящие из одной платинородиевой сетки и слоя оксидов металлов (железа и др.). Благодаря этому в несколько раз уменьшается количество драгоценных металлов, используемых в качестве катализатора в азотнокислотных цехах.

При пуске аппарата катализатор подогревают. Через несколько минут устанавливается необходимая температура, которая затем поддерживается за счет теплоты реакции.

Из контактного аппарата так называемые нитрозные газы, содержащие около 11% оксида азота (II), выходят с очень высокой температурой — до 800 °С. Между тем следующие реакции нужно, как вы знаете, проводить при обычной температуре. Следовательно, необходимо охладить газ, используя, разумеется, теплоту реакции для каких-либо полезных целей, проще всего для получения водяного пара. Поэтому нитрозный газ направляется в паровую котельно-утилизатор.

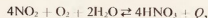
Оксид азота (IV), образующийся в результате окисления оксида азота (II), приводит в соприкосновение с водой. Образование азотной кислоты протекает в башнях с насадкой, с устройством которых вы познакомились, изучая производство серной кислоты. Только эти башни сооружают из листов хромоникелевой стали, стойкой к действию азотной кислоты и оксидов азота.

Так как скорость окисления оксида азота (II) в оксид азота (IV) резко увеличивается с повышением давления, процесс проводят под повышенным давлением — до 10 ат. Объем аппаратов в таких установках значительно меньше, чем в ранее построенных установках, в которых процесс велся под атмосферным давлением.

Вследствие обратимости реакции оксида азота (IV) с водой образуется разбавленная азотная кислота, содержащая только 50–60% HNO_3 . Она применяется для производства азотных удобрений.

Как получить концентрированную, например 98-процентную, кислоту, необходимую для производства красителей и других органических веществ?

Можно предложить сместить равновесие:



повысив давление. Действительно, на заводах получают концентрированную кислоту, проводя реакцию при давлении около 50 ат.

Ее получают и другим способом: к разбавленной азотной кислоте прибавляют концентрированную серную кислоту. При нагревании такой смеси испаряется только азотная кислота, а вода и серная кислота остаются жидкими.

До сих пор еще можно наблюдать на некоторых азотнокислотных установках, что из трубы в атмосферу выбрасывается окрашенный оксидом азота (IV) газ — «лисий хвост». Чем это объясняется? Уловить полностью оксиды азота очень трудно, так как скорость окисления оксида азота (II) из-за низкой концентрации ее в уходящем газе очень мала.

Мы знаем, какой вред наносят оксиды азота здоровью людей. Они губительно действуют и на растительность. Поэтому на современных установках уходящие газы подогревают, затем на катализаторе разлагают оксиды азота и только после этого газы выпускают в атмосферу.

1. Какие общие принципы химического производства используются при получении азотной кислоты?
2. В настоящее время проектируются агрегаты для получения азотной кислоты производительностью 1000 т кислоты в сутки, считая на 100-процентную. Сколько аммиака расходуется в таком агрегате в сутки, если выход оксида азота (II) при контактном окислении аммиака равен 98%, а превращается в азотную кислоту 99%, оксида азота (II). Сколько 55-процентной азотной кислоты получается в таком агрегате в сутки? (Решите задачу, не составляя уравнений реакций.)

§ 30. Фосфор

Химический знак — P. Порядковый номер — 15.

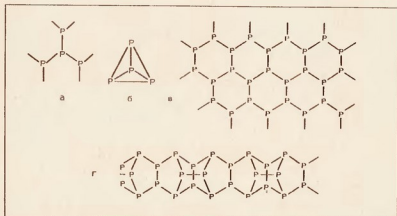
Атомная масса — 31. Строение атома:



Фосфор впервые был получен в свободном состоянии в виде похожей на воск светящейся в темноте массы. Отсюда и произошло название этого элемента: «фосфор» — в переводе с греческого «светоносный». Таким же свойством обладают летучие соединения фосфора, образующиеся при горении органических остатков. Это является причиной редкого природного явления — «блуждающих огней», породивших суеверие о душах умерших, выходящих из могил.

В свободном состоянии фосфор образует несколько аллотропных разновидностей. В соответствии со строением атом фосфора образует три ковалентные связи, как и атом азота. Но в молекуле азота все три связи оба атома затрачивают на связывание друг с другом, а во всех аллотропных разновидностях фосфора все атомы связаны попарно лишь одной связью. Если один атом фосфора присоединил к

Рис. 20. Фрагмент молекулы любой аллотропной разновидности фосфора (а), строение молекулы белого фосфора (б), кристаллической решетки черного (в), решетки красного фосфора (г)



себе подобным образом три других, то у каждого из последних остаются неиспользованными две единицы валентности (рис. 20, а), т. е. по два неспаренных электрона. Эти единицы валентности могут затрачиваться на связывание присоединенных атомов друг с другом. Тогда образуется молекула P_4 из четырех атомов, каждый из которых связан ковалентной связью с каждым из трех остальных. Форма молекулы — правильная трехгранная пирамида (тетраэдр, рис. 20, б). Из таких молекул состоит белый фосфор. Его кристаллическая решетка, таким образом, молекулярная, складывается из молекул, слабо связанных межмолекулярными силами. Поэтому белый фосфор, подобно другим веществам с молекулярной решеткой, легкоплавкий и летуч. В воде он почти нерастворим, но хорошо растворяется во многих органических растворителях. Белый фосфор ядовит.

Возвратимся к рисунку 20, а. Присоединенные атомы фосфора (за счет свободных единиц валентности (т. е. неспаренных электронов) могут связаться не только друг с другом, но и с последующими атомами фосфора. Тогда вместо белого фосфора получаются другие аллотропные разновидности фосфора уже не с молекулярной, а с атомной кристаллической решеткой. Их структурные формулы представлены на рисунке 20, в (черный фосфор) и 20, г (красный фосфор).

На свету или при несильном нагревании без доступа воздуха белый фосфор превращается в красный фосфор. Красный фосфор получается в виде порошка красно-бурого цвета. Как все вещества с атомной кристаллической решеткой, он не летуч и не растворим ни в каких растворителях. Красный фосфор неядовит. При сильном нагревании без доступа воздуха он вновь превращается в белый фосфор. Это превращение вы можете наблюдать, чиркнув в темноте спичкой о коробок не сильно, так, чтобы спичка не загорелась. На мгновение головка спички оставит на коробке светящийся след, это светится белый фосфор.

Фосфор в соответствии с положением в периодической системе элементов электроотрицателен по отношению к металлам и водороду и электроположителен по отношению к неметаллам, расположенным в периодической таблице правее и выше его, в том числе к кислороду (табл. 5)¹. С металлами он соединяется, образуя фосфиды, например фосфид магния Mg_3P_2 .

Радиус атома фосфора больше, чем атома азота. Поэтому атом фосфора слабее удерживает свои валентные электроны и слабее притягивает недостающие электроны при завершении внешнего слоя. Вследствие этого кислородные соединения фосфора (в которых он электроположителен) прочнее, чем кислородные соединения азота,

Таблица 5

III	IV	V	VI	VII	VIII
B	C	N	O	F	Ne
Si	P	S	Cl	Ar	

¹ Знаки элементов, электроотрицательных по отношению к фосфору, даны красным цветом.



Рис. 21. Спички

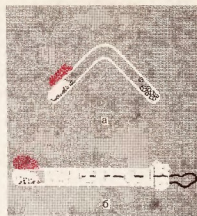
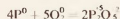


Рис. 22. Превращение красного фосфора в белый

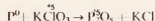
а соединение с водородом (в котором фосфор электроотрицателен), наоборот, менее прочно, чем соединение азота — аммиак. Фосфороводород PH_3 настолько непрочное соединение, что в отличие от аммиака прямым соединением фосфора с водородом не получается.

Наиболее характерны для фосфора реакции окисления его кислородом и другими окислителями. При взаимодействии с кислородом фосфор горит ослепительно белым пламенем с образованием твердого высшего оксида P_2O_5 в виде белого дыма:



Красный фосфор загорается лишь при поджигании. Белый фосфор окисляется на воздухе уже при обыкновенной температуре, при этом он светится. Свечение белого фосфора при медленном окислении — пример прямого превращения химической энергии в световую.

Смесь красного фосфора с бертолетовой солью KClO_3 воспламеняется со взрывом даже при самом слабом трении или нажмении:



(Составьте уравнение.)

Эту химическую реакцию вы воспроизводите всякий раз, когда зажигаете спичку. Бертолетова соль в смеси, например, с серой в качестве горючего содержится в головке спички, а красный фосфор — на боковой стенке коробка, о которую спичка чиркается (рис. 21). Так с помощью красного фосфора удовлетворена древнейшая из потребностей человеческого рода — добытие огня.

1. Опишите физические свойства белого и красного фосфора. В левом колене сосуда (рис. 22, а), из которого выкачан воздух, сильно нагревается красный фосфор, а правое колесо охлаждается. Что накапливается в нем?
2. Опишите химические свойства фосфора, связав их с положением фосфора в периодической таблице.
3. Подсчитайте число электронов, содержащихся в наружном слое каждого атома фосфора в молекуле белого и кристаллических решетках черного и красного фосфора.
4. Напишите формулы: а) фосфиды алюминия, б) соединения фосфора с серой, в) соединения фосфора с азотом, в которых электроотрицательный элемент (его знак, как всегда, в формуле ставится на первое место) проявляет высшую степень окисления. Назовите эти соединения.
5. Составьте электронные уравнения реакций, происходящих при зажигании спички: запах какого газа при этом ощущается?

■ Соскребите со спичечной коробки фосфорную намазку вместе с бумагой, поместите, уплотняя ее, в отрезок зашпилькой с одного конца трубки или в пробирку, подливая винный уксусный раствор. Предварительно продел через него нитку, и сильно нагрейте фосфорную намазку (рис. 22, б). Затем в темное быстро выверните за нитку ватный тампон из трубки. Запишите и объясните, что увидите.

§ 31. Кислородсодержащие соединения фосфора

В высшей степени окисления +5 координационное число фосфора как элемента III периода во всех его кислородсодержащих соединениях равно 4, что видно из структурных формул оксида фосфора (V) и отвечающих ему метафосфорной и ортофосфорной кислот:



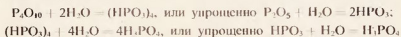
Каждый атом фосфора в каждом из этих соединений заключен в тетраэдр из 4 атомов кислорода. (Формулы приводятся не для запоминания.) Обычно в учебниках для оксида фосфора (V) вместо P_4O_{10} приводится упрощенная, сокращенная делением на 2 формула P_2O_5 , а в формулах метафосфорных кислот¹ опускается индекс после скобок.

¹ Кроме приведенной выше, существуют и другие метафосфорные кислоты с общей для всех формулой $(\text{HPO}_3)_n$.

При сгорании фосфора образуется густой белый дым, осаждающийся на стенках сосуда в виде белого порошка. Это оксид фосфора (V) P_2O_5 . Прilив в сосуд воды и вблзтав ее, мы получаем сначала мутную жидкость. Но вскоре муть исчезает, и получается прозрачный раствор, окрашивающий синий лакмус в красный цвет. Реакция присоединения воды к оксиду фосфора (V) идет в несколько ступеней.

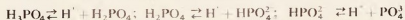
Сначала к молекуле оксида мгновенно присоединяются две молекулы воды, и получается метафосфорная кислота, в которой сохраняются существование в оксиде связи атомов фосфора через атомы кислорода (сравните структурные формулы). Затем с течением времени к метафосфорной кислоте присоединяются еще 4 молекулы воды, и молекула метафосфорной кислоты распадается на четыре молекулы ортофосфорной или фосфорной кислоты.

Эти ступени реакции соединения оксида фосфора (V) с водой выражены уравнениями:



Оксид фосфора (V) энергично присоединяет не только жидкую воду, но и ее пары. Поэтому он применяется для осушения газов.

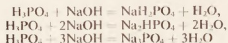
Фосфорная кислота H_3PO_4 — твердое вещество, хорошо растворимое в воде. В отличие от азотной фосфорная кислота нелегуча. В растворе она диссоциирует ступенчато:



Как трехосновная, фосфорная кислота относится к слабым кислотам.

При диссоциации многоосновных кислот каждый последующий ион водорода отщепляется труднее, чем предыдущий, из-за возрастания заряда аниона, притяжение которого ему приходится преодолевать: в первой ступени — от однозарядного, во второй — от двухзарядного, в третьей — от трехзарядного (PO_4^{3-}). Поэтому в растворах фосфорной кислоты наряду с нерасщепленными молекулами H_3PO_4 содержится много ионов $H_2PO_4^-$, очень мало ионов HPO_4^{2-} и ничтожно мало ионов PO_4^{3-} .

Фосфорная кислота взаимодействует только с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений левее водорода. Ее средние соли называются фосфатами. В зависимости от количества добавленного к раствору фосфорной кислоты основания в ее молекулах могут заместиться металлом один, два или все три атома водорода:



Поэтому с одним и тем же металлом фосфорная кислота может образовывать три разные по составу и свойствам соли. Если в молекулах фосфорной кислоты заместиться металлом лишь один атом водорода,

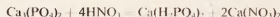
а остальные два атома водорода остались связанными с кислотным остатком в одновалентном анионе $H_2PO_4^-$, то соль называется дигидрофосфатом (*ди* — два). Если в молекулах кислоты заместиться металлом два атома водорода, а с кислотным остатком остался связанным лишь один, образуя ион HPO_4^{2-} , то соль называется гидрофосфатом. Если же все атомы водорода заменены металлом, то соль называется просто фосфатом. Приведем пример таких солей:

дигидрофосфаты: NaH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$, $NH_4H_2PO_4$;

гидрофосфаты: Na_2HPO_4 , $CaHPO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$;

фосфаты: Na_3PO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$.

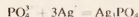
Дигидрофосфаты всех металлов хорошо растворимы в воде. Фосфаты нерастворимы в воде, за исключением фосфатов щелочных металлов. Гидрофосфаты по растворимости занимают промежуточное положение между дигидрофосфатами и средними фосфатами. Все нерастворимые в воде фосфаты растворяются при прилипании сильных кислот, так как переходят в кислые соли — дигидрофосфаты, например:



или сокращенное ионное уравнение:



Реактивом на ионы PO_4^{3-} служит нитрат серебра. При прибавлении его к раствору, содержащему эти ионы, образуется осадок фосфата серебра:



Фосфат серебра ярко-желтого цвета и как все фосфаты, растворяется при добавлении раствора сильной кислоты. Получаемые в промышленности ортофосфаты и метафосфаты используются в качестве фосфорных удобрений.

2. Опишите физические и химические свойства: а) оксида фосфора (V), б) фосфорной кислоты.
3. Какие ионы содержатся в растворе фосфорной кислоты?
4. Почему фосфор не образует оксида с молекулярной формулой P_2O_3 , подобно по строению молекулы оксиду азота N_2O_3 ?
5. Напишите формулы дигидрофосфатов, гидрофосфатов и фосфатов калия и кальция.
6. Какие из нижеперечисленных солей фосфорной кислоты растворимы и какие практически нерастворимы в воде: $AlPO_4$, MgH_2PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $FePO_4$, K_3PO_4 ? Назовите каждую соль.
7. Составьте уравнения реакций фосфорной кислоты: а) с металлами, б) с оксидами металлов, в) с основаниями.
8. Почему фосфору в высшей степени окисления отвечают метафосфорные кислоты (HPO_3), (HPO_3), но не существует метафосфорной кислоты с молекулярной формулой HPO_3 , аналогичной формуле азотной кислоты HNO_3 ? (Обратите внимание на координационные числа азота и фосфора в высших кислородных соединениях.)

8. В воде растворили оксид фосфора (V), раствор нейтрализовали и разделили на две порции. К первой порции добавили нитрат серебра — осадок не получился; ко второй порции добавили раствор нитрата серебра лишь после долгого стояния — получился желтый осадок; при приливании азотной кислоты осадок растворился. Изобразите все происходящие реакции уравнениями.

9*. К раствору гидроксида кальция приливали порцию за порцией раствор фосфорной кислоты. Сначала получился осадок, который исчез при дальнейшем прибавлении кислоты. Объясните эти явления, составьте уравнения реакций.

10. Какие вещества и в какой последовательности будут получаться: а) при пропускании в раствор фосфорной кислоты аммиака, б) при постепенном приливании к раствору фосфорной кислоты раствора гидроксида калия, в) при постепенном приливании к раствору гидроксида калия раствора фосфорной кислоты? Какие явления будут при этом наблюдаться (образование или растворение осадков)? Присоедините реакции изобразите молекулярными и ионными уравнениями.

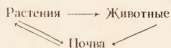
11*. К раствору, содержащему 2 *моль* фосфорной кислоты, прибавили раствор, содержащий 3 *моль* едкого кали. Воду испарили. Каков состав выпавших кристаллов?

12. Растворы всех гидрофосфатов окрашивают фенолфталеин в малиновый цвет. Почему? Напишите в ионной форме уравнение реакции между гидрофосфатом и водой. Как называются такие реакции?

§ 32. Фосфор в природе. Применение соединений фосфора

Вследствие высокой химической активности фосфор в свободном виде в природе не встречается. В земной коре он содержится только в виде солей ортофосфорной кислоты, преимущественно в виде фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В виде соединений фосфор входит в состав костной, мышечной и нервной тканей человека и животных. В скелете фосфор содержится в виде фосфата кальция — эта соль и придает скелету твердость. В нервной, мышечной тканях фосфор содержится в виде органических соединений. Работа мозга, сокращение мышц связаны с химическими превращениями этих соединений. Фосфор играет, таким образом, исключительно большую роль во всех жизненных процессах. Выдающийся советский геолог академик А. Е. Ферсман назвал его «элементом жизни и мысли».

Источником фосфора для человека и животных является растительная пища. Растения могут произрастать, если в почве есть фосфаты. Но даже в наиболее плодородных почвах доступных растениям соединений фосфора содержится мало. При естественно протекающих в природе процессах фосфор вновь возвращается в почву при гниении остатков растений и животных. Так осуществляется круговорот фосфора в природе:



В круговороте фосфора, как и в круговороте азота, посредником между почвой и растениями выступают бактерии. Фосфобактерии превращают в почве органические соединения фосфора, не усвояемые

растениями, в неорганические — фосфаты. При интенсивном сельскохозяйственном производстве необходимо вносить в почву навоз и искусственные (минеральные) удобрения. Это основная область применения фосфорных соединений.

- ?
1. В виде каких соединений и где содержится фосфор в природе?
 2. Опишите круговорот фосфора в природе, роль в нем бактерий.
 3. Почему А. Е. Ферсман назвал фосфор «элементом жизни и мысли»?

§ 33. Подгруппа азота

В главную подгруппу V группы, кроме азота и фосфора, входят мышьяк (As), сурьма (Sb) и висмут (Bi). С возрастанием порядкового номера неметаллические свойства у них убывают, а металлические усиливаются. Сурьма и висмут в свободном состоянии имеют металлический блеск и электропроводны. Водородные соединения мышьяка и сурьмы (AsH_3 и SbH_3) еще менее прочные соединения, чем фосфородород.

Мышьяковая кислота H_3AsO_4 очень сходна по свойствам с фосфорной кислотой. Гидроксиды, соответствующие высшим оксидам сурьмы и висмута, проявляют кислотные свойства лишь в очень слабой степени.

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Изучая биологию, вы познакомились с ролью различных химических элементов в жизни растений. Многие из вас знакомы на практике с применением минеральных удобрений в сельском хозяйстве. Обобщите известный вам материал и подготовьте ответы на следующие вопросы:

1. Какие вещества входят в состав растений?
2. Из каких элементов состоят эти вещества?
3. Из каких источников растения получают необходимые им вещества?
4. Какие минеральные удобрения вам известны? Каков их состав и свойства?
5. Какие удобрения применяют в совхозе или колхозе, в котором вы живете и учитесь или в котором были на практике? Что вам известно об эффективности их применения?

§ 34. Питание растений

В состав растений входят десятки химических элементов. Одни из элементов входят в состав растений в значительных количествах, другие, так называемые микроэлементы, — в очень небольших.

Значение в жизни растений углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора и калия освещалось уже в биологии. По вопросу о роли микроэлементов вы могли бы высказать предположение, опираясь на известные вам данные о катализе. Не играют ли вещества, в состав которых входят микроэлементы, роль катализаторов? Действительно, всем живым организмам необходимы вещества, регулирующие скорость биохимических реакций. Микроэлементы и входят в состав таких веществ, например ферментов. Действие их многообразно. Например, железо, марганец и цинк входят в состав некоторых ферментов — катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Железо способствует образованию хлорофилла. При внесении ничтожных количеств молибдена урожайность бобовых резко возрастает. Соединения молибдена повышают каталитическую активность ферментов, участвующих в реакциях связывания атмосферного азота бактериями.

Как осуществляется питание растений содержащимися в почве элементами? Разобраться в существе вопроса вам поможет теория

электролитической диссоциации. Растения избирательно извлекают необходимые элементы из водного почвенного раствора в виде ионов (катионов NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ , анионов NO_3^- , H_2PO_4^- , SO_4^{2-} и др.).

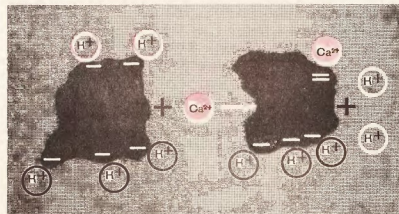
По мере извлечения питательных веществ растениями почвенный раствор должен пополняться ими. Как происходит этот процесс? Азот почвы почти целиком входит в недоступные растениям органические соединения. Основная масса фосфора входит в состав нерастворимых в воде неорганических соединений (фосфаты алюминия, железа и др.) и органических соединений. В почвах содержится много соединений серы, калия, магния, микроэлементов. Но лишь малая часть их находится в доступных усвоению растениями формах.

Под влиянием разнообразных химических реакций и при участии микроорганизмов происходит постепенный переход питательных элементов из неусвояемого состояния в ионное. Но эти ионы были бы утеряны для растений — вымыты водой, если бы они не удерживались почвенными ионитами.

Удерживаемые ионитами ионы составляют основную массу содержащихся в почве питательных материалов в доступной для растений форме. Между ионитами и растворенными веществами протекают обменные реакции (рис. 23), в результате которых растворы пополняются необходимыми растениям питательными веществами.

Нужно заботиться о создании наилучших условий для физических, химических и биологических процессов, способствующих обогащению почвы усвояемыми веществами: вносить местные удобрения — навоз, пепельную золу, торф и минеральные удобрения. Рациональное применение минеральных удобрений возможно лишь тогда, когда известны состав почвы и потребность потребляемых растений в удобрениях. Поэтому необходим химический анализ почв. Большое

Рис. 23. Схематическое изображение обмена ионами между частицей ионита и раствором



значение имеет также определение потребности растений в удобрениях по химическому анализу листьев. На опытных участках проводят полевые опыты с разными дозами удобрений, а урожай сравнивают между собой и с контрольными участками.

«Минеральные удобрения — это основа основ подъяма сельского хозяйства... Нужно в полной мере использовать могучую силу химии для повышения урожайности полей и продуктивности животноводства...» — говорится в решениях Коммунистической партии Советского Союза.

При высоком уровне агротехники и применении удобрений можно управлять урожайностью, повысить ее в несколько раз — такую задачу решают наши химики и сельскохозяйственные работники в настоящее время, с тем «чтобы в достатке обеспечить потребности страны в продуктах питания и промышленности в сырье».

1. Охарактеризуйте роль макро- и микроэлементов в жизни растений.
2. Раньше было широко распространено представление, что растения получают необходимые питательные элементы, вытасывая воду с растворенными в ней веществами. Почему такая точка зрения ошибочна?
3. Почему для повышения урожайности сельскохозяйственных культур необходимы минеральные удобрения?

§ 35. Общие свойства минеральных удобрений и нелиорация почв

Какими свойствами должны обладать минеральные удобрения, чтобы удовлетворить требования сельского хозяйства?

Минеральное удобрение характеризуется прежде всего содержанием в нем питательных элементов. Условилось количественно выражать питательную ценность удобрений по процентному содержанию азота N, оксида фосфора (P), P_2O_5 , оксида калия K, O, оксида кальция CaO и т. д.

Поясню, как вычисляется в удобрениях «процентное содержание» K, O и P_2O_5 . Пусть требуется определить содержание K, O в чистом хлориде калия. Оксид калия в этом удобрении не содержится, и ясно, что это условный расчет. Необходимо:

- 1) вычислить молекулярную массу хлорида калия;
- 2) зная молекулярную массу оксида калия и учитывая, что молекула хлорида калия содержит один атом калия, а молекула оксида калия — два атома, разделить молекулярную массу оксида калия на удвоенную молекулярную массу хлорида калия и результат умножить на 100.

Для определения содержания P_2O_5 в чистом дигидрофосфате калия $K_2H_2P_2O_7$ необходимо:

- 1) вычислить молекулярную массу дигидрофосфата калия;
- 2) зная молекулярную массу оксида фосфора (V) и учитывая, что в молекулах обоих сравниваемых веществ содержится одинаковое число атомов фосфора (по 2 атома), разделить второе число на первое и результат умножить на 100.

Производство минеральных удобрений исчисляется миллионами тонн в год — это многотоннажные продукты. Их нужно упаковать на заводах, загрузить в железнодорожные вагоны, перевезти, выгрузить,

хранить на складах, внести в почву. Все это трудоемкие операции, связанные с большими расходами. Чтобы уменьшить эти расходы, развивают производство *концентрированных удобрений*, например вместо простого суперфосфата, который содержит до 20% P_2O_5 , производят двойной — с содержанием P_2O_5 до 48%.

Многие удобрения, например нитрат аммония, хлорид калия, суперфосфат, содержат только один питательный элемент — азот, калий, фосфор. Такие удобрения называются простыми. Но растения почти всегда нуждаются не в каком-либо одном питательном элементе, а в двух-трех и более. Поэтому необходимо производить *комплексные удобрения* с различным соотношением питательных элементов в соответствии с требованиями отдельных видов растений и почвенно-климатическими условиями. Некоторые из них представляют собой вещества, в состав которых входят два питательных элемента. Примером может служить аммофос (смесь дигидрофосфата аммония $NH_4H_2PO_4$ с гидрофосфатом аммония $(NH_4)_2HPO_4$), получаемый на химических заводах нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком.

Комплексные удобрения с заданным соотношением питательных веществ получают, смешивая удобрения. Не все удобрения можно смешивать, так как в ряде случаев исходные вещества реагируют друг с другом с переходом питательных веществ в газообразное состояние или в менее усвояемую форму.

При хранении некоторые удобрения слеживаются, спекаются, образуя крупные комки или сплошные глыбы. Перед применением их необходимо измельчать, это трудоемкая операция. Свойство некоторых удобрений спекаться обусловлено в основном их гигроскопичностью. Удобрения, которые даже из относительно сухого воздуха поглощают влагу, считаются гигроскопичными. К ним относятся, например, аммиачная селитра. Удобрения, которые даже из воздуха с относительной влажностью выше 80% не поглощают влагу, считаются негигроскопичными. Сульфат аммония — пример негигроскопичного удобрения. Удобрения в виде зерен (диаметром 2–4 мм) — гранулированные удобрения, как правило, менее слеживаются. К тому же их удобнее вносить в почву. При внесении в рядки они значительно эффективнее используются растениями, чем порошковидные. Поэтому многие удобрения в настоящее время выпускаются в гранулированном виде.

Сейчас все шире применяются жидкие удобрения (например, жидкий аммиак), аммиачная вода (раствор аммиака в воде, содержащий 20–25% аммиака), водный раствор аммиачной селитры (содержащий растворенный аммиак), комплексные (содержащие азот, фосфор, калий и микроэлементы). Жидкие удобрения дешевле твердых, но для внесения их в почву необходимы особые устройства.

1. Составьте содержание азота в следующих веществах: $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 . Какое из этих удобрений может быть названо концентрированным? Каковы экономические преимущества концентрированных удобрений?

2. Вычислите содержание питательных веществ: а) в двойном суперфосфате, считая его чистым дигидрофосфатом, б) в чистом хлориде калия, в) в силицигите, содержащем 28% KCl, остальное NaCl.
3. Вычислите содержание питательных элементов в KNO_3 , $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$. Можно ли смешивать аммиачную селитру с известью?
4. Вычислите содержание азота в жидком аммиаке и 25-процентной аммиачной воде и сопоставьте с содержанием азота в твердых удобрениях.
5. Рассчитайте, сколько нужно внести аммиачной селитры, двойного суперфосфата, хлорида калия под сахарную свеклу при норме на гектар 75 кг N, 80 кг P_2O_5 , 80 кг K_2O .

§ 36. Химическая мелиорация почв

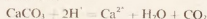
Мелиорация (от латинского «мелиорацио» — «улучшение») *почва* — это *методы, посредством которых почва и падающая на нее осадки улучшают их свойства*. К ним относятся *гидротехнические, лесотехнические и химические методы*.

Для каждого вида растений на каждой стадии развития наиболее благоприятные условия жизни создаются при определенном составе почвенного раствора. Особое значение при этом имеет реакция раствора. В природе и технике часто ничтожные величины играют очень большую роль. К таким величинам относится концентрация ионов водорода (гидроксония) в почвенных растворах.

Многие почвы Советского Союза кислые. Как ни мала в них концентрация ионов водорода, она во много раз превышает концентрацию их в чистой воде и нейтральных растворах. Ионы водорода, когда они находятся в значительном избытке, вредны для растений не только сами по себе. В чрезмерно кислых почвах резко снижается жизнедеятельность полезных организмов. Физические свойства таких почв неудовлетворительны, они плохо проницаемы для воздуха и воды. Кислые почвы улучшают посредством известкования, т. е. внесения достаточных количеств известковых материалов. К числу их относится гидроксид кальция. Как щелочь, гидроксид кальция в почвенном растворе диссоциирует на ионы Ca^{2+} и OH^- . Гидрокси-ионы связывают в молекулы воды как избыточные ионы водорода, уже содержащиеся в почвенном растворе, так и ионы водорода, выделяемые ионами кальция из почвенных катионитов.

В результате снижения кислотности изменяется и структура почвы: почвы разрыхляются и становятся более проницаемыми для воды и воздуха, так как прелопачивается слипание глинистых частиц.

На практике для снижения кислотности кислых почв вместо гидроксида кальция применяют измельченную природную соль кальция — карбонат $CaCO_3$. Будучи нерастворимым в воде, карбонат кальция реагирует с водородными ионами, образуя растворимую соль и оксид углерода (IV):

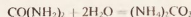


Действие однократного известкования может сказываться на урожае в течение длительного времени — до 15 лет.

1. Что такое мелиорация почвы?
 2. Какое влияние оказывает кислотность почвы на урожай? Почему?
 3. Что такое известкование? Когда оно применяется и как влияет на урожай?
- ▲ Напишите уравнения реакций, происходящих в почвенном растворе при известковании.
4. Почвы считаются силикатными, если почвенный раствор содержит ионы водорода в концентрации, не менее чем в 300 раз превышающей концентрацию их в чистой воде. Какова концентрация (масса в граммах) ионов водорода, содержащихся в 1 л такого раствора, если степень диссоциации воды при обычных условиях равна $2 \cdot 10^{-7}$?

§ 37. Азотные удобрения

Из аммиака и азотной кислоты получают на химических заводах разнообразные азотные и комплексные (содержащие азот) удобрения. Из твердых азотных удобрений наиболее концентрированным является мочевина, или карбамид $CO(NH_2)_2$. При умеренной влажности воздуха она не поглощает воду, поэтому при хранении мало слеживается. В почве мочевины превращается в карбонат аммония:



Мочевина употребляется и как кормовое средство. В химической промышленности она служит одним из важнейших видов сырья для производства пластмасс и многих других продуктов. Планом развития химической промышленности в нашей стране предусмотрено значительное увеличение объема ее производства.

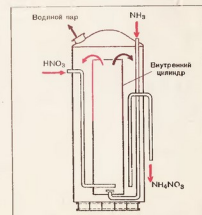
В данное время наиболее широко из азотных удобрений применяется нитрат аммония под названием «аммиачная селитра». Содержание азота в ней выше, чем в остальных твердых азотных удобрениях.

Кроме мочевины. Большим ее недостатком является слеживаемость. Она устраняется посредством гранулирования и добавки веществ, препятствующих поглощению влаги. Хранить аммиачную селитру нужно в мешках, не пропускающих влагу, например полиэтиленовых.

Получают аммиачную селитру, нейтрализуя азотную кислоту аммиаком. Эта реакция экзотермическая, необратимая. Исходные вещества полностью вступают в реакцию, если они подаются в количествах, соответствующих химическому уравнению.

Промышленный аппарат-нейтрализатор изображен на рисунке 24. В аппарат непрерывно по-

Рис. 24. Промышленный аппарат для получения нитрата аммония



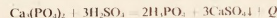
Сырьем для производства фосфорных удобрений, фосфора и всех фосфорных соединений служат апатитовые и фосфоритовые руды. В состав обоих видов сырья входит минерал фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Апатитовые руды вулканического происхождения, фосфориты же представляют собой морские осадки.

В дореволюционной России были известны и разрабатывались лишь маломощные месторождения фосфоритов низкого качества. Поэтому событием огромного пародикохозяйственного значения было открытие в 20-х годах месторождения апатита на Кольском полуострове в Хибинах. Здесь построена крупная обогащательная фабрика, которая разделяет добываемую горную породу на концентрат с высоким содержанием фосфора и примеси — «нефелиновые хвосты», используемые для производства алюминия, соды, поташа и цемента.

Мощные месторождения фосфоритов открыты в Южном Казахстане, в горах Кара-Тау.

Самое дешевое фосфорное удобрение — это тонко измельченный фосфорит — фосфоритная мука. Фосфор содержится в ней в виде нерастворимого в воде фосфата кальция. Поэтому фосфориты усваиваются не всеми растениями и не на всех почвах. Основную массу добываемых фосфорных руд перерабатывают химическими методами в вещества, доступные всем растениям на любой почве. Это воднорастворимые фосфаты кальция: дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, входящий в состав суперфосфата, смесь $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — аммофос, гидрофосфат кальция CaHPO_4 (прениптит), плохо растворимый в воде, но растворимый в слабых кислотах, и др. Для производства растворимых фосфатов необходима фосфорная кислота. Как ее получить из природного сырья?

При взаимодействии фосфата кальция с серной кислотой образуется почти нерастворимый сульфат кальция и водный раствор фосфорной кислоты:



Продукты реакции разделяют посредством фильтрования. В этой реакции участвуют вещества: одно — в твердом, другое — в жидком состоянии. Поэтому для увеличения ее скорости сырье предварительно тонко измельчают и в ходе реакции перемешивают с серной кислотой. Реакция идет с выделением теплоты, за счет которой часть воды, поступающей с серной кислотой, испаряется.

Фосфорную кислоту получают в промышленности и другим способом. При взаимодействии природных фосфатов с углем и оксидом кремния (IV) при температуре около 1600°C получают фосфор в газообразном состоянии:

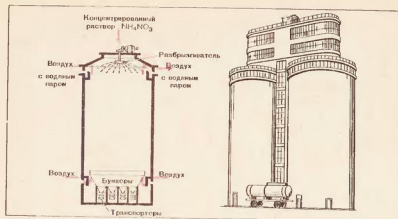
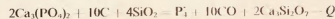


Рис. 25. Грануляционная баня:
слева — в разрезе, справа — общий вид

ступают разбавленная азотная кислота и газообразный аммиак, и из аппарата непрерывно удаляется раствор аммиачной селитры. За счет теплоты реакции температура раствора повышается, вследствие чего вода частично испаряется и раствор концентрируется. Его дополнительно нагревают для получения высоконцентрированного раствора — плава. Плава гранулируют. Его подают на верх высоких башен (рис. 25) — во вращающийся разбрызгиватель. Снизу в башню навстречу падающим каплям плава движется воздух. При соприкосновении с ним капли охлаждаются и затвердевают. Получаются зерна-гранулы диаметром 1—3 мм.

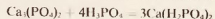
В нашей стране растет также производство жидких азотных удобрений.

1. Объясните процесс усвоения растениями азота, входящего в состав мочевины.
2. Сульфат аммония получают на коксохимических заводах, нейтрализуя содержащийся в коксовом газе аммиак разбавленной серной кислотой. Какое количество серной кислоты, считая на 100-процентную, необходимо для получения 1 т сульфата аммония (потери не учитывайте)?
3. Составьтеcheme сырья, необходимые для получения на заводах: а) аммиачной селитры, б) сульфата аммония, в) натриевой селитры. Какие из этих производств требуют более доступного сырья?
4. Почему гранулированная аммиачная селитра подлагает воиной пар из воздуха медленнее, чем порошкообразная?
5. Составьте на основании имеющихся у вас данных список производственных операций (последовательно по ходу производства), необходимых для получения: а) твердой аммиачной селитры, б) жидких азотных удобрений. Какой вывод можно сделать: а) о капиталовложениях, необходимых для строительства заводов, б) об эксплуатационных расходах, в) о себестоимости 1 кг азота в каждом из этих удобрений?

Эту реакцию проводят в электрических дуговых печах. Фосфор сжигают и получают фосфорную кислоту взаимодействием образующегося оксида фосфора (V) с водой.

По этому способу получают более чистую кислоту, чем по первому. Она может быть получена и из низкосортных фосфатов. Благодаря электрификации страны этот способ получил в последние годы широкое применение.

Действуя на измельченные природные фосфаты фосфорной кислотой, получают фосфорное удобрение с довольно высоким содержанием P_2O_5 , так называемый двойной суперфосфат:



Взаимодействием фосфорной кислоты с аммиаком получают еще более ценное удобрение — аммофос, сложное удобрение, содержащее наряду с фосфором также и азот.

Двойной суперфосфат и аммофос находят широкое применение в сельском хозяйстве.

Раньше в течение более 100 лет в качестве фосфорного удобрения применяли почти исключительно так называемый простой суперфосфат, который образуется при действии серной кислоты на природный фосфат кальция. Получается смесь дигидрофосфата кальция и сульфата кальция. Это удобрение с низким содержанием питательного вещества — до 20% P_2O_5 . Сейчас он еще производится на ранее построенных заводах, но по перспективному плану развития производства минеральных удобрений в нашей стране новых заводов простого суперфосфата не будут строить.

? 1. Каково содержание минерала фторапатита в хибинской апатито-нефелиновой породе, если концентрат содержит 39,4% P_2O_5 и если предположить, что фторапатит полностью выделен?

▲ 2. Почему тонкое измельчение фосфоритов повышает эффективность фосфоритной муки? Почему фосфоритную муку целесообразно вносить в почву до посева под зыбную вспашку и хорошо перемишавать с почвой? Как объяснить, что действие фосфоритной муки наблюдается в течение нескольких лет?

3. Вычислите теоретическое содержание P_2O_5 в простом и двойном суперфосфате.

§ 39. Калийные удобрения

До Октябрьской революции в России не было известно ни одного калийного месторождения. Но уже в 20-х годах геологические поиски привели к открытию месторождения в Соликамске, которое оказалось крупнейшим в мире. Здесь на глубине от 100 до 300 м залегают миллиарды тонн сильвинита. Сильвинит представляет собой сростники кристаллы хлорида калия и хлорида натрия. Калийные соли добывают также в Белоруссии близ Солігорска, на базе которого построены калийные комбинаты. Советский Союз располагает неисчерпаемыми запасами калийных солей. Их добыча исчисляется десятками миллио-

нов тонн в год. Большую часть калийных удобрений получают у нас в стране из сильвинита.

Каким образом отделить хлорид калия от хлорида натрия? Растворимость хлорида натрия с понижением температуры почти не изменяется, а растворимость хлорида калия резко падает. Поэтому при охлаждении насыщенного при 100 °C раствора сильвинита в воде до комнатной температуры значительная часть хлорида калия выпадает из раствора. Кристаллы отделяют фильтрованием, а раствор используют для растворения следующей порции сильвинита. Этот способ осуществляется в промышленности. Однако он довольно сложен, требует больших капитальных вложений и расхода энергии.

Поэтому получил распространение способ разделения хлоридов калия и натрия — фотолизометрический (фотолитический — вспышечный). Сильвинитовую руду тонко измельчают и смешивают с ее насыщенным раствором. К раствору добавляют реагент, который удерживается на поверхности частиц хлорида калия и не удерживается на хлориде натрия. Вследствие этого частицы хлорида калия в отличие от хлорида натрия не смачиваются водой. При продувании через эту смесь воздуха его пузырьки закрепляются на поверхности зерен хлорида калия. Они всплывают и удаляются с пеной.

Многие растения страдают от избытка хлорид-ионов. К таким растениям относятся картофель, виноград, табак. Одной из мер борьбы с вредным влиянием хлора является внесение удобрений, содержащего хлориды, с осени с расчетом на вымывание хлорид-ионов из почвы. Но наилучшим решением в этих случаях является замена хлорида калия бесхлорными удобрениями, такими, как фосфат калия или нитрат калия. Сульфат калия получают переработкой соли прикарпатских месторождений.

Местным высококачественным калийным удобрением служит образующаяся при сжигании растительных материалов зола. В ней, кроме карбоната калия K_2CO_3 , содержится также соединения фосфора и микроэлементов.

? Какие продукты могут быть получены при комплексной переработке сильвинита?

§ 40. Развитие производства минеральных удобрений в СССР

Изучив тему «Минеральные удобрения», вы можете представить себе их роль в народном хозяйстве СССР, основные способы производства минеральных удобрений, задачи, которые стоят перед промышленностью и сельским хозяйством, направления научно-технического развития.

До Октябрьской революции в России производилось ничтожное количество удобрений — 89 тыс. т. (Данные об объеме производства минеральных удобрений даются в пересчете на «стандартные» удобрения.) В 1965 г. в СССР было произведено удобрений 31 млн. т, в 1970 г. — около 65 млн. т. Но для решения задачи интенсификации

сельского хозяйства необходимо развивать производство удобрений еще более быстрыми темпами. Особое внимание уделяется концентрированным удобрениям.

До недавнего времени минеральные удобрения в нашей стране применялись преимущественно под технические культуры (хлопчатник, сахарная свекла и др.). В связи с громадным увеличением производства удобрений направляются значительные количества минеральных удобрений и под продовольственные культуры (зерновые, картофель, овощи и др.). Необходимо повышать культуру использования удобрений, с тем чтобы каждый грамм их давал наибольший эффект.

Бурное развитие химической промышленности и химизация сельского хозяйства требуют и от вас, учащихся средних общеобразовательных школ, больших усилий. Вы должны овладеть необходимыми знаниями по химии, чтобы принять участие в решении поставленных партией и правительством грандиозных задач.

4 УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

Среди элементов IV группы периодической системы наибольшее значение имеют углерод C и кремний Si: первый — как важнейший из элементов, входящих в состав живых организмов, второй — как важнейший из элементов, образующих земную кору.

Положение в периодической системе, строение атомов. Во внешнем слое атомов углерода и кремния содержится 4 электрона — столько, сколько недостает этим атомам до завершения наружного слоя. Углерод и кремний относятся к неметаллам. Но в периодической системе они занимают промежуточное положение между неметаллами, атомы которых в реакциях легче присоединяют, чем отдают, электроны, и металлами, легко отдающими валентные электроны. Нужно поэтому ожидать, что атомы углерода и кремния не будут полностью отдавать или захватывать электроны при химических реакциях, а будут образовывать ковалентные связи. Действительно, четыре наружных электрона атомов этих элементов обычно образуют четыре ковалентные связи с другими атомами. В огромном большинстве своих соединений углерод и кремний четырехвалентны.

§ 41. Углерод

Химический знак — C. Порядковый номер — 6.

Атомная масса — 12. Строение атома: 

В наружном слое атома углерода 4 электрона, а именно два спаренных s-электрона и два неспаренных p-электрона. Судя по числу неспаренных электронов, атом углерода должен быть двухвалентным. Но в атомах спаренные электроны могут разъединяться. Тогда все 4 электрона в атоме углерода окажутся неспаренными, и атом углерода станет четырехвалентным. При этом электронные облака всех четырех электронов приобретают одинаковую вытянутую фор-

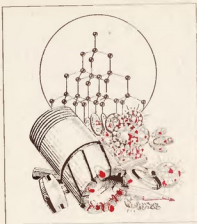
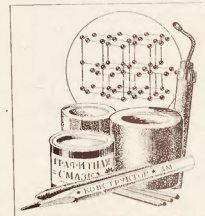


Рис. 26. Строение алмаза и его применение

Бриллианты, наконечники бур, алмазы в оправе для резки стекла, алмазные «карандаши» (кристаллы алмаза выделены красным цветом)

Рис. 27. Строение графита и его применение

Смывка, карандаш, уголь, электрод



му, а их оси оказываются теперь направленными к вершинам тетраэдра (рис. 26). Затрата энергии на разъединение в атоме углерода спаренных s -электронов возмещается за счет выделения энергии при образовании двумя добавочными неспаренными электронами двух новых химических связей с другими атомами, в том числе и с другими атомами того же углерода.

§ 42. Аллотропные видоизменения углерода

В свободном состоянии углерод образует два аллотропных видоизменения: алмаз и графит. Оба они имеют атомную кристаллическую решетку, но различаются расположением атомов в ней. Решетка алмаза нами уже рассматривалась. Каждый атом углерода в кристалле алмаза связан ковалентными связями с четырьмя другими, размещенными вокруг него на одинаковых расстояниях (рис. 26). Во всех направлениях в алмазе связи одинаково прочные.

Кристаллы графита слабые, как стопка бумаги из листов, из атомных пластин, образованных смыкающимися друг с другом (наподобие пчелиных сот) шестигранными кольцами из углеродных атомов (рис. 27).

(Для атомов углерода способность смыкаться в такие шестигранные кольца так же характерна, как образование друг с другом связей, направленных к вершинам тетраэдра. С соединениями углерода, содержащими шестигранные кольца из его атомов, вы познакомитесь в курсе органической химии, где разьяснится

электронный механизм образования их, а тем самым разьяснится и строение графита.)

Связи между соседними пластинами слабые, и кристалл легко расщепляется на чешуйки. В графите у каждого атома участвуют в образовании обычных ковалентных связей лишь 3 из 4 валентных электронов, образуя с соседними атомами три связи, направленные под углом 120° друг к другу. Четвертый электрон остается, как в металлах, подвижным. Эти электроны сообщают графиту электропроводность. Из-за различного строения алмаз и графит проявляют не только различные, но как бы противоположные физические свойства. Алмаз прозрачен, бесцветен, не проводит электрического тока, это самое твердое из природных веществ. Алмазы применяются для резки стекла, бурения горных пород (рис. 26) и в виде «алмазного инструмента» (режцы, сверла, шлифовальные круги) в машиностроении при резке и шлифовке металлов, обеспечивая высокую производительность и высокое качество труда.

Графит непрозрачен, серого цвета, с металлическим блеском. Благодаря наличию подвижных электронов он довольно хорошо проводит электрический ток и тепло, скользок на ощупь, как смазочные масла, и представляет собой одно из самых мягких среди твердых веществ. Даже при слабом трении о бумагу графит расслаивается на тончайшие чешуйки, застревающие между волокнами бумаги и оставляющие на ней серый след, например при писании графитовым карандашом. Отсюда произошло и название графита (в переводе с латинского «пишущий»). Из-за мягкости графит в виде порошка заменяет смазочные масла при высоких, а также слишком низких температурах, устлая своими скользкими чешуйками зазор между осью и втулкой. В этих случаях используют также подшипники со втулками из прессованного графита. Из-за электропроводности графит применяют в качестве материала для электродов, а из-за теплопроводности — в виде теплообменных труб в химической промышленности (рис. 27).

В земной коре свободный углерод встречается в виде графита и отдельных кристаллов алмаза: графит — довольно часто, алмаз — чрезвычайно редко. В СССР месторождения природных алмазов разрабатываются в Западной Якутии.

Аллотропные разновидности углерода взаимопревратимы при высоких температурах: при этом при обычных давлениях алмаз превращается в графит, а при очень высоких давлениях — графит в алмаз. Алмазный инструмент из искусственных алмазов несколько не уступает инструменту, изготовленному из природных алмазов.

Часто нам приходится встречаться с аморфным углеродом в виде сажи и угля. По строению аморфный углерод — это тот же графит, но в состоянии тончайшего измельчения. С образованием аморфных форм углерода мы встречаемся в быту. При несомкритии керосиновых лампы коптят, выделяя углерод в виде сажи, а пища «пригорает», выделяя углерод в виде угля. То же самое происходит при сильном нагревании без доступа воздуха в пробирке луночки. Дерево чернеет,

превращаясь в уголь. При этом образуются горючие газы, их можно поджечь, поднеся к отверстию пробирки зажженную спичку.

Разложение органических веществ посредством нагревания без доступа воздуха (чтобы предотвратить горение) называется сухой перегонкой или пиролизом (от греческих слов «широ» — огонь, «лизис» — разложение, ср. гидролиз, стр. 31).

Посредством сухой перегонки каменный уголь превращается в кокс, а древесина — в древесный уголь.

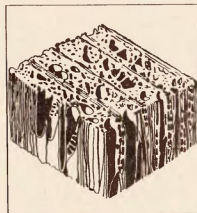
Практическое применение аморфных форм углерода разнообразно. Одно из применений сажи сейчас перед нашими глазами: типографская краска, которой напечатаны буквы этой книги. Из сажи получают тушь. Добавка сажи к резине при производстве автопокрышек повышает их прочность и увеличивает срок службы. Шинная промышленность — главный потребитель сажи.

Кокс и уголь применяют как высококалорийное горючее и как восстановитель в металлургии при выплавке железа и других металлов из руд. Специальные сорта угля применяются в качестве адсорбентов.

§ 43. Адсорбция

Свободный углерод не только нелетуч, но и неплавок. Поэтому в древесном угле сохраняется тонкопористое строение древесины, все тончайшие каналы, по которым в дереве перемещались соки (рис. 28). Если сложить поверхность всех частиц, содержащихся в 1 г угольного порошка, или всех пор и каналов в кусочке древесного угля, получится площадь во много квадратных метров.

Рис. 28. Тонкопористое строение древесины, сохраняющееся в древесном угле



Бросим в колбу с примешанным к воздуху оксидом азота (IV) кусочек угля или в самом деле толченый уголь. Бурая окраска газа исчезнет: оксид азота (IV) поглотится углем. Уголь при этом не изменится, он лишь впитывает в свои поры оксид азота (IV), как губка впитывает воду. Нагреем уголь, и оксид азота (IV) в колбе появится вновь, он тоже не изменился. Взболтаем с угольным порошком раствор лакмуса. Окраска раствора тоже исчезнет, лакмус поглотится углем.

Удержание углем и другими твердыми веществами на своей поверхности частиц газа или растворенного вещества называется адсорбцией.

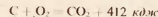
Чем больше пористость угля, тем больше количество газа или растворенного вещества он может поглотить или адсорбировать. Для увеличения пористости угля его активируют повторным нагреванием без доступа воздуха. Тогда окончательно удаляются остатки продуктов сухой перегонки, закупоривающие капилляры в угле.

Уголь адсорбирует все газы, включая инертные, но неодинаково. Чем легче сжимается газ, тем сильнее он адсорбируется. Адсорбированный углем газ можно извлечь из него, нагревая уголь. Этим пользуются для *регенерации* угля, т. е. возвращения ему способности к адсорбции. Уголь применяется в производстве сахара и спирта для очистки их от примесей. В аптеках активированный уголь продается в виде таблеток под названием «карболом». Они принимаются внутрь для удаления из желудка растворенных вредных веществ. Активированный уголь используется в фильтрующих противогазах для защиты дыхательных путей от вредных примесей воздуха.

§ 44. Химические свойства углерода

В периодической таблице углерод расположен почти на границе между металлами и неметаллами. Поэтому он электроотрицателен, т. е. выступает в качестве окислителя в соединениях с металлами, и электроположителен, т. е. выступает в качестве восстановителя в соединениях с неметаллами, расположенными правее и ниже его в периодической таблице, в том числе с кислородом (см. табл. 6¹).

Если нагреть уголь до температуры воспламенения, то на воздухе, как и в кислороде, он сгорает без пламени и дыма с образованием оксида углерода (IV) — углекислого газа:



Пламя — это горящие газы или пары, образуемые летучими при температуре горения горючими веществами: вспомним, что так сгорали в наших опытах в кислороде фосфор, сера, парафин. Уголь же при температуре горения совершенно нелетуч, поэтому сгорает без пламени, только дышет.

Уголь может отнимать кислород и от сложных веществ. Так, при нагревании он восстанавливает многие металлы из их оксидов. Например, при нагревании в пробирке смеси двух черных порошков — угля и оксиды меди (II) — черный цвет смеси изменится и красный: получается в виде порош-

Таблица 6

III	IV	V	VI	VII	VIII
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar

¹ Электроотрицательные по отношению к углероду элементы выделены красным цветом.

ка металлическая медь, а второй продукт реакции — оксид углерода (IV) — может быть обнаружен по помутнению известковой воды:



При образовании электрической дуги между угольными стержнями в атмосфере водорода углерод соединяется с водородом, образуя метан CH_4 :



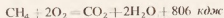
2. Опишите строение: а) алмаза, б) графита. Опишите их физические свойства, свяжите их со строением кристаллической решетки. Опишите практическое применение этих веществ, свяжите его со свойствами графита и алмаза.
3. Опишите известные вам формы аморфного углерода, способы их получения и практическое применение.
4. Опишите явление адсорбции, регенерации угля и известные вам практические применения этих процессов.
5. Какой газ сильнее адсорбируется: аммиак или азот? Почему?
6. Составьте формулы соединений углерода: а) с бериллием, б) с алюминием, в) с серой, г) с фтором. Обозначьте степень окисления каждого элемента, ставя на первое место в формуле электроотрицательный элемент.
7. Напишите уравнения реакций между углем и оксидами: а) SnO_2 , б) PbO_2 .
8. Какое количество теплоты выделяется при сгорании 1 кг угля?

§ 45. Метан

Как все неметаллы, углерод образует летучие соединения с водородом. Простейшее из них — метан. Молекулярная формула метана CH_4 , электронная формула $\text{H}:\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}:\text{H}$.

Метан — газ без вкуса, цвета и запаха, легче воздуха. В воде метан почти нерастворим.

Подобно водороду, метан горюч, а смеси его с воздухом взрывчатые. При поджигании метана в цилиндре он сгорает еле заметным пламенем, на стенках цилиндра оседают капельки воды, а прилитая в цилиндр известковая вода мутнеет; при горении метана и при взрыве его смесей с воздухом образуется вода и углекислый газ:



При неполном сгорании метана, т. е. при недостатке кислорода, углерод частично выделяется в виде сажи.

С металлами, кислотами и щелочами метан не взаимодействует: свойства основания (в отличие от аммиака) он не может проявлять из-за отсутствия у атома углерода свободных электронных пар, а свойства кислоты — из-за прочного удерживания протонов четырехзарядным ионом углерода.

В природе метан образуется при гниении органических веществ без доступа воздуха, например на дне болот. Если поворошить палкой болотную тину, он выделяется на поверхность воды пузырьками (рис. 29). Поэтому метан называется также болотным газом. Метан может скапливаться также в каменноугольных шахтах, откуда еще одно его название — рудничный газ. При взрыве образующейся смеси его с воздухом рудокопы гибнут от урагана раскаленных газов, пронзающегося по коням, и от подземных пожаров угля и его обвалов. В наших рудниках благодаря постоянному контролю со стороны охраны труда, вентиляции шахт подземные пожары и взрывы предотвращаются.

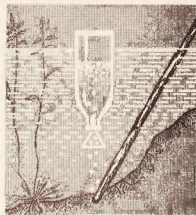


Рис. 29. Собираение болотного газа

Метан — главная составная часть природного горючего газа, которым отапливаются многие города и заводы. Наша страна изобилует месторождениями природного газа. Она покрывается сетью дальних газопроводов, простирающихся на сотни и тысячи километров.

Метан не единственное соединение углерода с водородом. Вспомним строение кристаллов алмаза: атомы углерода могут образовывать прочные ковалентные связи не только с атомами других элементов, но и друг с другом. Если по одной из четырех единиц валентности у двух атомов углерода затрагивается их связывание их друг с другом, то у каждого останется еще по три единицы валентности, которыми они могут связать шесть атомов водорода соответственно формуле C_2H_6 .

Так, нарастая и далее цепочку из атомов углерода, можно вывести формулы углеводородов все более сложного строения: C_3H_8 , C_4H_{10} и т. д.¹ В природе смеси их скапливаются в подземных вмещающих в виде нефти и природного газа.

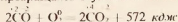
1. Опишите физические и химические свойства метана. Сравните при этом метан с водородом: что общего у них и как их различить. Найдите плотность метана по кислороду и воздуху.
2. В каком виде встречается в природе соединения углерода с водородом?
3. Напишите уравнение реакции горения соединения углерода с водородом, в молекуле которого содержится два атома углерода.
4. Рассчитайте объемный процентный состав наиболее взрывоопасных смесей метана: а) с кислородом, б) с воздухом, зная, что самый большой силы получается в том случае, если в смеси ни метан, ни кислород не содержится в избытке.
5. Какая опасность существует в домах с газовым отоплением?

¹ Подробно эти соединения будут изучаться в X классе.

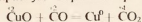
§ 46. Оксид углерода (II)

Углерод образует два оксида: CO и CO₂.

Оксид углерода (II) CO, или угарный газ, — бесцветный газ, без вкуса и запаха, чрезвычайно ядовитый. В образовании химических связей через спаривание с электронами атома кислорода со стороны атома углерода участвуют лишь два валентных электрона из четырех. За счет остальных двух неиспользованных на образование связей электронов атом углерода может образовывать еще две ковалентные связи, присоединяя второй атом кислорода. Это проявляется в двух химических свойствах оксида углерода (II): он горюч и может восстанавливать металлы из их оксидов. Оксид углерода (II) горит синим пламенем¹, превращаясь в углекислый газ:

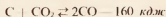


Оксид углерода (II) восстанавливает из оксидов металлов большинство металлов. Так, при пропускании оксида углерода (II) через нагретую трубку с оксидом меди (II) черный оксид меди (II) превращается в красную порошкообразную металлическую медь:



Оксид углерода (II) не реагирует ни с водой, ни с растворами щелочей и кислот. Подобно оксиду азота NO, он относится к безразличным, или несолеобразующим, оксидам.

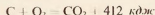
Оксид углерода (II) получается при взаимодействии оксида углерода (IV) с сильно раскаленным углем:



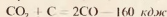
В этом можно убедиться, заглянув в хорошо растопленную печь. Над раскаленными добела углями вспыхивают голубые огоньки. Это пламя оксида углерода (II), сгорающего в поступающем через открытую дилеру печи воздухе. Когда угли несколько остынут, голубые огоньки исчезают: реакция между углем и оксидом углерода (IV) прекратилась и оксид углерода (II) перестал получаться.

Теперь понятно, почему сильно раскаленный уголь сгорает с синим пламенем, а слабо раскаленный — без пламени.

Оксид углерода (II) содержится в некоторых видах газообразного топлива, а именно в генераторном газе. Генератор, в котором получают эти топлива, представляет печь, загружаемую толстым слоем твердого топлива, например кокса (рис. 30). Снизу в газогенератор подается воздух. В нижнем слое топливо сгорает, и углерод превращается в оксид углерода (IV):



Оксид углерода (IV), просачиваясь вместе с азотом через слой раскаленного кокса, восстанавливается в оксид углерода (II):



Получается газ, состоящий из оксида углерода (II) и азота, а также некоторого количества углекислого газа и других примесей. Эта горючая смесь и называется генераторным газом.

Если вместо кокса, т. е. свободного углерода, в газогенераторе используются другие виды твердого топлива, например древесины, то в нем происходят те же реакции, так как древесина уже в верхнем слое превращается в уголь в результате пиролиза. В этом случае к генераторному газу примешиваются летучие и горючие продукты сухой перегонки.

Преобразование твердого топлива в газообразное называется газификацией топлива.

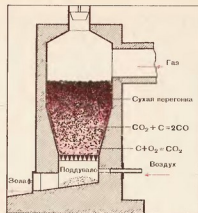


Рис. 30. Схема газогенератора

1. Опишите: а) получение, б) свойства оксида углерода (II). Приведите уравнения реакций.
2. Что такое генераторный газ? Напишите уравнение реакции его получения.
3. Опишите устройство и действие газогенератора.
4. На сколько частей углерода и кислорода получается при образовании каждого моля оксида углерода (IV) из угля и кислорода, чем расходуется на последующее превращение в оксид углерода (II)?

§ 47. Оксид углерода (IV), или углекислый газ

Оксид углерода (IV) CO₂, структурная формула O=C=O — бесцветный газ. Он тяжелее воздуха, и его можно переливать из сосуда в сосуд, как если бы углекислый газ был невидимой жидкостью. При опрокидывании стакана с ним над чашечкой с горящим спиртом (рис. 31) оксид углерода (IV) «проливается» на пламя и оно мгновенно гаснет.

Углекислый газ сравнительно легко сжимается. При испарении жидкого оксида углерода (IV) поглощается как много теплоты, что часть оксида углерода (IV) затвердевает, превращаясь в белый порошок, подобный снегу. Углекислый газ довольно малорастворим в воде. Он не горит и не поддерживает горения обычных горючих веществ.

¹ Окраска пламени угарного газа наблюдается вдоль нижней кромки пламени свечи или спички.



Рис. 31. Гашение пламени углекислым газом

процесс ассимиляции углерода растениями, который привел к замене в земной атмосфере углекислого газа свободным кислородом.

В природе оксид углерода (IV) образуется при дыхании животных и растений и при гниении органических остатков в почве. Вследствие этого почвенный воздух беднее кислородом, чем атмосферный. Он тяжелее атмосферного воздуха и поэтому может скапливаться в опасных концентрациях в погребах и колодцах. В угольных шахтах из-за медленного окисления угля содержание углекислого газа также выше, чем на открытом воздухе. Охрана труда следит, чтобы оно не превышало предельно установленной нормы (0,5% по объему).

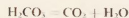
Для растений углекислый газ служит источником углерода, и обогащение им воздуха в парниках и теплицах приводит к повышению урожая.

Оксид углерода (IV) применяется также для газирования воды и напитков, в жидком виде — в огнетушителях и пожарных машинах. Прессованный твердый оксид углерода (IV) под названием сухого льда применяется в холодильных установках. Преимущество сухого льда перед обыкновенным заключается в том, что он поддерживает в окружающем пространстве значительно более низкую температуру и испаряется, не переходя в жидкое состояние.

- ?** 1. Опишите: а) физические, б) химические свойства оксида углерода (IV), в) известные вам применения его в разных физических состояниях, г) способ обнаружения, д) нахождение в природе.
- ▲** 2. Перечислите известные вам источники образования оксида углерода (IV) в природе, быту и промышленности.
- 3*. Элементы А и Б образуют между собой два соединения В и Г разного состава. Вещество В горючее, а вещество Г негорючее, но превращается в горючее при соединении с веществом А. Что такое А, Б, В, Г? Напишите уравнения упоминаемых в задаче реакций и оговорите условия, при которых каждая из них протекает.

§ 48. Угольная кислота и ее соли

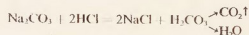
Растворяясь в воде, оксид углерода (IV) почти не соединяется с нею. Его гидроксид — угольная кислота H_2CO_3 существует лишь в момент ее образования. Если при какой-либо реакции угольная кислота получается, она тотчас разлагается на углекислый газ и воду:



Точно так же соединений, в которых с одним и тем же атомом углерода были связаны две гидроксильные группы, не существует и в органической химии: если такое соединение должно было бы получиться в результате какой-то реакции, как в случае угольной кислоты, от него тоже отщепилась бы молекула воды и возникла двойная связь $\text{C}=\text{O}$.

Как двухосновная, угольная кислота образует два ряда солей: средние и кислые. Средние соли угольной кислоты называются карбонатами (например, CaCO_3 — карбонат кальция), а кислые — гидрокарбонатами (например, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — гидрокарбонат кальция). Из средних солей ее растворимы лишь карбонаты щелочных металлов и аммония.

Карбонаты и гидрокарбонаты распознают действием сильных кислот: происходит характерное «вскипание» вследствие бурного выделения углекислого газа:

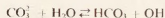


Это испытание удается и с твердыми карбонатами, и с их растворами. Реакция выражается таким ионным уравнением:



Так как при взаимодействии карбонатов с кислотами происходит связывание ионов водорода, карбонатами, как и основаниями, можно пользоваться для нейтрализации кислот. Так, известняк CaCO_3 в размоленном виде применяется для известкования почв при излишней их кислотности.

Из-за слабости угольной кислоты карбонаты в водном растворе гидролизуются, и их растворы обладают сильной щелочной реакцией:



Наиболее распространен из природных карбонатов карбонат кальция. Залежи пород, его содержащих, встречаются часто. Поэтому одной из задач краеведческой работы в районах с кислыми почвами должны быть поиски таких пород.

Из искусственно получаемых карбонатов большое народнохозяйственное значение имеет карбонат натрия Na_2CO_3 , известный под названием соды.

Сода применяется для производства мыла, стекла, а в быту — для стирки белья.

При насыщении раствора соды углекислым газом она переходит в гидрокарбонат натрия NaHCO_3 .

Гидрокарбонат натрия продается в аптеках и продовольственных магазинах под названием питьевой соды. Он принимается внутрь при изжоге, вызванной избытком в желудочном соке соляной кислоты.

Питьевая сода применяется в кондитерском деле, хлебопечении и в огнетушителях как источник углекислого газа. Она входит в состав хлебопекарных порошков, добавляемых к тесту. Такое тесто всходит без применения дрожжей и заквасок, наполняясь пузырьками углекислого газа, и выпеченный из него продукт получается пористым, мягким, вкусным и легче переваривается.

- ▲ 1. Напишите: а) электронную и структурную формулы угольной кислоты, б) формулы карбонатов и гидрокарбонатов калия, магния. Назовите их.
2. Раствор соды добавили к раствору: а) едкого натра, б) гидроксида кальция, в) серной кислоты, г) нитрата калия, д) хлорида магния. В каких случаях будет наблюдаться реакция? Напишите ионные уравнения этих реакций.
3. Улавливание оксида углерода (IV) на известково-обжиговых заводах производится путем пропускания топочных газов через раствор карбоната калия. После насыщения углекислым газом раствор нагревается и отдает поглощенный им оксид углерода (IV). Напишите уравнения происходящих при этом реакций.
- 4*. Придумайте простейший способ определения процентного содержания карбоната калия в насыщенном образце почвы (не содержащей других карбонатов). Способ должен включать не более двух высказаний. Предполагается, что почва освобождена от растворимых в воде соединений и не содержит нерастворимых фосфатов.

§ 49. Круговорот углерода в природе

Подобно другим элементам, атомы углерода в природе не удерживаются постоянно в одном и том же соединении, а переходят из одних веществ в другие (рис. 32). Эти изменения замыкаются во взаимно перелегающиеся циклы. Исходя из какого-либо соединения углерода, например из оксида углерода (IV), в прослеживая его химические превращения, мы вновь возвращаемся к исходному соединению — к оксиду углерода (IV). Поэтому мы и говорим о циклах. Главнейший из них — это превращение соединений углерода, совершающееся при участии живых организмов.

В результате основного процесса жизнедеятельности растений — фотосинтеза — углерод из атмосферы, в которой он содержится в составе оксида углерода (IV), переходит в растения. Так образуются в природе кислород в свободном состоянии и органические вещества,

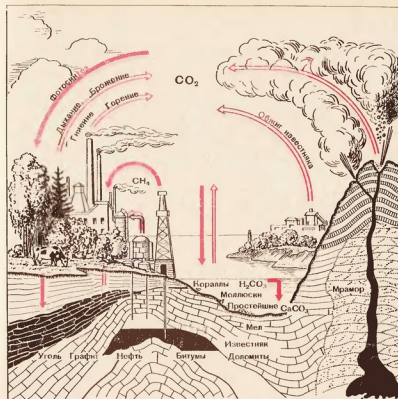


Рис. 32. Круговорот углерода в природе

служащие пищей животным. Углерод из растений при этом переходит в организм животных, в нем вновь превращается в оксид углерода (IV) и возвращается через органы дыхания в атмосферу.

Частично животные и растительные остатки превращались в горючие ископаемые: каменный уголь, нефть, природные газы. Горючие ископаемые извлекаются человеком из недр земли и используются как топливо. В результате сжигания в топках печей содержащих в них углерод опять-таки возвращается в атмосферу в составе продукта горения — оксида углерода (IV).

Связывается оксид углерода (IV) также в процессах выветривания, а возвращается в атмосферу вулканами и минеральными источниками. Так совершается из столетия в столетие круговорот углерода на поверхности земного шара.

- ▲ Проследите основные этапы круговорота углерода на поверхности земного шара.

§ 50. Основные виды топлива, его сжигание

Изучая углерод и его соединения, мы не раз отмечали применение их в народном хозяйстве в качестве топлива. Топливо бывает твердое, жидкое и газообразное. Основные виды твердого топлива: ископаемые угли, торф, горючие сланцы и древесина. Ископаемые угли не представляют собой свободного углерода, но тем более приближаются к нему, чем древнее уголь по происхождению. Они образовались в земной коре из растительных остатков в результате процессов, сходных с сухой перегонкой. Наиболее древние угли (антрацит) на 95% состоят из углерода, при сухой перегонке дают только 5% летучих веществ и горят поэтому без пламени. Меньше всего углерода содержится в буром угле. Промежуточное положение по возрасту и содержанию углерода занимают каменные угли. Они добываются и используются в наибольшем количестве.

Важным видом топлива является торф. Это как бы первая ступень образования ископаемых углей. Содержание в нем углерода и теплота сгорания невелики, поэтому торф, как и горючие сланцы, используется преимущественно как местное топливо.

В качестве жидкого топлива используются главным образом продукты, получаемые из нефти: бензин и керосин. По теплоте сгорания они значительно превосходят угли. В качестве газообразного топлива во все больших масштабах используют природные горючие газы. Газообразное топливо обладает многими преимуществами по сравнению с твердым: оно полностью сгорает, не оставляя золы; упрощается устройство топки, сжигание его легко регулировать. Из места добычи оно передается по трубам, что разгружает транспорт.

Заключенная в топливах химическая энергия освобождается в виде теплоты в печах разных конструкций. Познакомимся с устройством и действием их сначала на примере простейшей — домашней — печи. Она состоит из топки, в которой протекает реакция горения, поддувала, через которое притекает к топливу воздух, и из дымохода — трубы, через которую удаляются наружу продукты горения (рис. 33).

Воздух поступает из поддувала в топку через колосник — решетку, на которой лежат дрова, а частично через дверку печи, когда она открыта. Как только печь затоплена, начинается сухая перегонка древесины — разложение ее на уголь и горючие газы. Эти горючие газы, сгорая, образуют пламя. Когда дрова «прогорят», т. е. сухая перегонка древесины и сгорание летучих продуктов (и частично угля) закончатся, на колосниковой решетке останется слой сильно раскаленного угля.

Кислород воздуха, притекающий через отверстия колосниковой решетки, расходуется в нижней части угля на его сгорание с образованием углекислого газа:

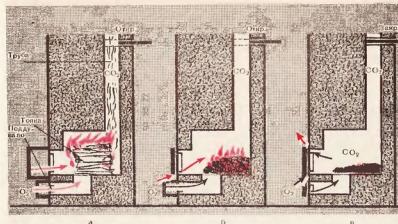
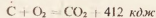
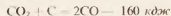


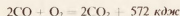
Рис. 33. Схема простейшей печи для твердого топлива:

а — печь затоплена, б — печь протоплена, дымоход открыт; в — дымоход закрыт

Углекислый газ, просачиваясь (вместе с азотом) через верхний слой угля, вступает здесь в химическую реакцию с углем и превращается в оксид углерода (II):



Когда оксид углерода (II) (вместе с азотом) выходит на поверхность угля, он встречается со свежим воздухом, притекающим через дверку печи, и сгорает голубыми огоньками, превращаясь опять в оксид углерода (IV):



Углекислый газ вместе с азотом уносится в трубу. Когда уголь несколько остынет, оксид углерода (II) перестанет получаться и голубые огоньки исчезнут. Тогда нужно печь закрыть, чтобы тепло не уносилось зря в трубу. Угли будут медленно тлеть за счет притекающего к ним из поддувала воздуха и превращаться в безвредный оксид углерода (IV). В конце концов угли истлеют и в печи останется лишь кучка золы, представляющей собой смесь содержащихся в дровах и получившихся при сухой перегонке солей. Раньше чем исчезнут голубые огоньки, печь нельзя закрывать потому, что оксид углерода (II) перестанет сгорать, просочится в комнату и может отравить ее обитателей — они «угорят». Отсюда бытовое название оксида углерода (II) — угарный газ.

Устройство и действие промышленных печей в принципе такое же, как и домашних печей. Главное отличие промышленных печей

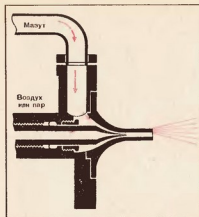


Рис. 34. Устройство форсунки для сжигания жидкого топлива

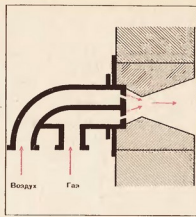


Рис. 35. Устройство горелки для сжигания газообразного топлива

для твердого топлива от домашних заключается в непрерывности их действия за счет постоянной подачи топлива на колосниковую решетку.

Мелкое, пылевидное топливо сжигают во взвешенном состоянии, вдвывая его в топку при помощи форсунки. Жидкое топливо вводится в топку через форсунку (рис. 34) при помощи водяного пара или сжатого воздуха, распыляющих его на мельчайшие капли, которые быстро сгорают. Еще лучше смешивается с воздухом и полнее сгорает газообразное топливо (рис. 35).

Жидкое и особенно газообразное топливо имеет ряд преимуществ перед твердым. Облегчается устройство топок и подача топлива в печь, упрощается управление процессом горения; на рабочем месте возле топки легко поддерживается полная чистота.

1. Перечислите и охарактеризуйте известные вам виды топлива.
2. Опишите устройство и действие печей для твердого топлива на примере домашней печи. Выпишите уравнениями все происходящие в печи реакции, если в качестве топлива применяется кокс.
3. Опишите устройство и действие печей для жидкого и газообразного топлива.
4. Сравните устройство печей для твердого топлива с устройством газогенератора: что у них общее и чем они отличаются друг от друга.
5. Рассчитайте, на сколько больше выделится энергии при сжигании 1 кг угля, чем при сжигании полученного из него в газогенераторе оксида углерода (II). Какой процент энергии, заключенной в угле, теряется при превращении угля в генераторный газ?

§ 51. Кремний

Химический знак — Si. Порядковый номер — 14.

Атомная масса — 28. Строение атома: Si $\begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 4 \end{array}$

Кремний — второй по распространенности в земной природе элемент после кислорода.

На долю кислорода приходится около $\frac{1}{2}$ массы земной коры, на долю кремния — почти $\frac{1}{4}$. Земная кора складывается в основном из соединений кремния с кислородом, в состав которых включаются и другие элементы.

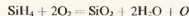
В наружном слое атома кремния, как и в атоме углерода, 4 электрона, но они более удалены от ядра и слабее связаны. В периодической таблице химических элементов кремний граничит с металлами: слева — с алюминием, снизу — с германием. Поэтому у кремния, хотя и преобладают свойства неметалла, проявляются и металлические свойства.

Кремний кристаллизуется в такой же кристаллической решетке, как алмаз. Но в кремнии, как в металлах, содержатся блуждающие электроны, придающие кремнию электропроводность: кремний относится к полупроводникам. Легко принять свободный кремний за металл и по внешнему виду — по блеску, сходному с металлическим.

Порошкообразный кремний при сильном нагревании сгорает в оксид кремния (IV) SiO_2 :



Соединения кремния с водородом, например SiH_4 , летучи, но они менее устойчивы, чем углеводороды. На воздухе они сами собой загораются и сгорают с треском, разбрасывая яркие искры — раскаленные частицы оксида кремния (IV):



Соединяясь с углеродом, кремний образует карбид кремния, или карборунд SiC . Его кристаллическая решетка такая же, как у алмаза и кремния, но в ней атомы углерода и кремния чередуются: каждый атом кремния связан с 4 атомами углерода, и наоборот. Карборунд — очень твердое вещество, приближающееся по твердости к алмазу. Из карборунда изготавливают точильные камни и шлифовальные круги.

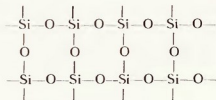
Свободный кремний применяют в производстве кремнистых сталей, отличающихся высокой жаропрочностью и кислотостойкостью. В эти стали кремний вводится в виде сплава с железом — ферросилиция.

Искусственно выращенные кристаллы чистого кремния используют как полупроводники в «солнечных батареях», преобразующих энергию солнечного излучения в электрическую. Солнечные батареи служат источником энергии для космических ракет.

- ❓ 1. Каково положение кремния в периодической системе элементов и как оно отражается на свойствах кремния?
- ▲ 2. Опишите физические и химические свойства кремния и применение его в сложном состоянии.
3. Составьте структурную формулу карборунда, охарактеризуйте его свойства и практическое применение.

§ 52. Кислородные соединения кремния

Оксид кремния SiO_2 называется кремнеземом. В отличие от оксида углерода (IV) кремнезем — твердое, очень тугоплавкое вещество. Резкое различие свойств CO_2 и SiO_2 объясняется разным строением их кристаллических решеток. Оксид углерода (IV) кристаллизуется в молекулярной решетке, состоящей из слабо связанных межмолекулярными силами молекул CO_2 , а оксид кремния (IV) — в атомной решетке, структурная формула которой может быть изображена так:



Причина такого различия строения оксидов углерода и кремния заключается в неодинаковости радиусов атомов этих элементов, а отсюда их разные координационные числа. Атом углерода настолько мал, что может разместить около себя только два атома кислорода, предоставляя каждому по две единицы валентности, т. е. образуя молекулу $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Атом же кремния размещает 4 атома кислорода, предоставляя каждому по одной единице валентности, вторая же единица валентности атомов кислорода затрачивается на присоединение следующих атомов кремния. Поэтому и образуется вместо молекулярной атомная решетка. Каждый атом кремния оказывается заключенным в тетраэдр из 4 атомов кислорода не только в кремнеземе, но и во всех других кислородных соединениях кремния — кремневых кислотах и их солях, т. е. координационное число кремния в них остается постоянным и равным 4, как у всех неметаллов III периода при высшей степени окисления.

В природе кремнезем встречается в виде включений в граниты и другие породы. Такие включения выглядят на осколках породы как

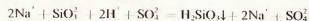
кусочки сплавленного стекла. Освобождаясь при выветривании породы, они скопляются в руслах рек в виде белого песка. Встречается оксид кремния (IV) и в виде прекрасных кристаллов, величиной иногда превышающих человеческий рост (рис. 36).

Кристаллический кремнезем называется кварцем. При плавлении кремнезем размягчается постепенно и также постепенно при охлаждении затвердевает. Это облегчает изготовление из кварца изделий, например химической посуды. Кварц очень мало расширяется при нагревании. Поэтому кварцевую посуду можно, раскалив добела, бросить в холодную воду, и она не трескается.

Оксид кремния (IV) относится к кислотным оксидам. Но он не соединяется с водой: реки веками текут по руслу из белого песка, а продукта соединения его с водой в речной воде не обнаруживается. Кислотный характер оксида кремния (IV) проявляется при сплавлении его с оксидами металлов, щелочами и карбонатами. При этом образуются соли кремниевой кислоты:

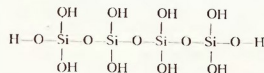


Кремниевую кислоту можно получить, лишь действуя на раствор ее солей кислотами, например:



Она выпадает в виде студенистого осадка, которому условно приписывается формула H_2SiO_4 .

В действительности осаждаемая кремниевая кислота — это смесь сплетенных друг с другом в рыхлые клубки молекул примерно такого строения:



Каждый атом кремния опять-таки оказывается в этих молекулах заключенным в тетраэдр из 4 атомов кислорода. Подобно угольной

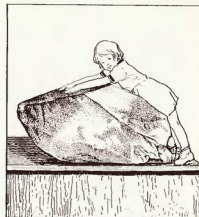
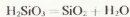


Рис. 36. Природный кристалл кварца

кислоте, кремниевая кислота — непрочное соединение и постепенно разлагается на воду и оксид кремния (IV):



Кремниевая кислота — чрезвычайно слабая кислота.

Соли кремниевой кислоты называются силикатами. Из силикатов, как и из карбонатов, растворимы лишь соли щелочных металлов. Поэтому силикаты щелочных металлов называются растворимыми стеклами.

1. Перечислите физические свойства оксида кремния (IV), объясните их отличие от физических свойств оксида углерода (IV) и перечислите известные вам применения оксида кремния (IV).
2. Опишите химические свойства оксида кремния (IV).
3. Опишите физические, химические свойства и получение кремниевой кислоты. В чем сходна и чем отличается она от угольной кислоты?
4. Какие соли кремниевой кислоты растворимы в воде и как они называются?
5. Белый осадок, растворенный кипячением с раствором вещества x , окрашивающего пламя в желтый цвет, прибавили к раствору соляную кислоту, выпал студенистый осадок. Запишите уравнения этих реакций.
- 6*. Как, исходя из кремния, получить кремниевую кислоту? Напишите уравнения реакций.
- 7*. Как кристаллы кварца посредством нескольких последовательных реакций превратить в пористый оксид кремния (IV) — силикагель?
8. Напишите полное уравнение реакции гидролиза силиката натрия.

§ 53. Коллоидные растворы

На примере кремниевой кислоты нам предстоит познакомиться с особым видом растворов, которые получили название коллоидных растворов.

Вам известны два способа распределения одного вещества в другом: взвеси и растворы. Поваренная соль при смешивании с водой образует прозрачный раствор, а мел или глина — мутную взвесь. Взвешенные в растворителе частички твердого вещества образуют *суспензию*, а мельчайшие капельки жидкости — *эмульсию*. Примером эмульсии служит молоко (рис. 37). Взвеси неустойчивы: содержащиеся в них частички постепенно, в зависимости от плотности, оседают на дно сосуда или всплывают наверх (так получаются из молока сливки).

Разница между растворами и взвесьями заключается в размерах частиц, распределенных в растворителе (рис. 38). Промежуточное положение между истинными растворами и взвесьями занимают *коллоидные растворы*. Коллоидные растворы — это взвеси, которые содержат настолько маленькие частички, что жидкость может казаться прозрачной, хотя частички представляют собой не отдельные молекулы, а скопление их. Такие вещества, как кремниевая кислота H_2SiO_3 , гидроксид железа (III), нерастворимы в воде, и истинные растворы их получить невозможно. Но можно получить их коллоидные растворы в виде совершенно прозрачной жидкости.

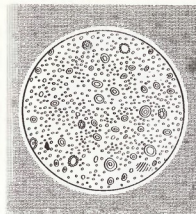


Рис. 37. Молоко под микроскопом

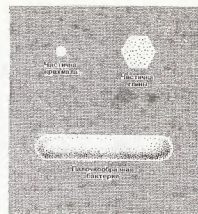


Рис. 38. Сравнительные размеры коллоидных частиц

В кипящую воду будем добавлять капля за каплей раствор хлорида железа (III). Он желтоватого цвета, а получится прозрачная жидкость темного-коричневого цвета. Это коллоидный раствор гидроксида железа (III), образовавшийся вследствие гидролиза хлорида железа (III):



или сокращенное ионное уравнение:



Яичный белок тоже коллоидный раствор. Клей, желатин, крахмал при нагревании с водой тоже образуют коллоидные растворы. Слово «коллоид» произошло от греческого названия клея «колла» и означает «подобный клею».

Как распознавать коллоидные растворы, если они так же прозрачны, как истинные растворы? Взвешенные частички в коллоидном растворе можно наблюдать, подобно тому, как обнаруживается присутствие пылинок в комнатном воздухе. Когда в темную комнату проникнет сквозь щель солнечный луч, то, глядя сбоку, его можно увидеть в виде светлой «дорожки», образованной рассеивающими свет пылинками. Точно так же, если в затемненном помещении пропускать световой луч через коллоидный раствор, например через полученный нами гидроксид железа (III), и глядеть на раствор сбоку, то путь луча в растворе можно наблюдать в виде такой же светлой «дорожки» вследствие рассеяния света коллоидными частичками (рис. 39). При прохождении светового луча через истинный раствор (например, сахара или поваренной соли) такого явления не наблюдается, хотя бы раствор имел окраску: содержащиеся в истинных растворах молекулы

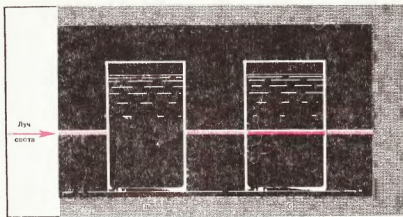


Рис. 39. Прохождение луча света через растворы: истинный (а) и коллоидный (б)

или ионы слишком малы и заметно не рассеивают света. Однако резкой границы ни между взвесьями и коллоидными растворами, ни между коллоидными и истинными растворами нет. Известны вещества, например белки, молекулы которых настолько крупны, что они образуют коллоидные растворы, хотя и находятся в состоянии молекулярного раздробления.

Коллоидные частички, сколько бы времени раствор ни стоял в покое, не оседают на дно сосуда. Они находятся в постоянном движении вследствие беспрерывных ударов о них молекул растворителя. Это препятствует их осаждению.

Почему коллоидные частички, находясь в беспрерывном движении и все время встречаясь друг с другом, не слипаются? Слипанию коллоидных частиц препятствует наличие у них электрического заряда: у одних коллоидов — положительного, у других — отрицательного. Заряд у коллоидных частиц возникает либо вследствие отщепления ими со своей поверхности ионов того или иного знака в раствор (как при диссоциации электролитов), либо вследствие адсорбции поверхностью коллоидных частичек ионов того или другого знака из раствора. Так, от частичек гидроксида кремния как кислоты отщепляются в раствор ионы водорода, и частички получают отрицательный заряд. От частичек гидроксида железа (III) как основания отщепляются с поверхности в раствор гидроксид-ионы, и они получают положительный заряд. Так как коллоидные частички заряжены одноименно, они взаимно отталкиваются, а поэтому не могут притянуться друг к другу и образовать более крупные частицы. Но если к коллоидному раствору прилить раствор какого-либо электролита, например к коллоидному раствору гидроксида железа (III) добавить несколько капель раствора сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то быстро

выпадает коричневый осадок гидроксида железа (III). Это происходит потому, что коллоидные частички, притягиваясь противоположные им по знаку заряда ионы SO_4^{2-} , нейтрализуются и, утратив заряд, могут теперь беспрепятственно сближаться друг с другом и слипаться в более крупные частицы, выпадающие в осадок.

Соединение коллоидных частичек в более крупные частицы называется коагуляцией. Чем больше заряд адсорбирующихся ионов, тем меньшая концентрация их достаточна, чтобы вызвать коагуляцию.

Часто при коагуляции коллоидные растворы образуют обычные осадки, но иногда не происходит отделения коллоидных частиц от растворителя, а коллоидный раствор весь превращается в полутвердую упругую массу, называемую студнем, как это происходит при застывании крахмального клейстера или раствора желатина при образовании желе. Студень получается также при коагуляции клея. Студень клея при испарении из него воды все более твердеет и может прочно склеивать предметы. При варке яиц крупную тоже происходит коагуляция белков, приводящая к образованию студня. То же самое происходит с белками крови при ее свертывании.

В природе коагуляция происходит, например, когда пресные воды рек, несущие разнообразные вещества в коллоидном состоянии, встречаются с морской водой, богатой солями. Вследствие коагуляции коллоидов в устьях рек образуются отложения ила и появляются мели.

Коллоидные растворы играют важную роль в природе и производстве. Коллоидными растворами богаты почвы, и явления, происходящие в этих растворах, влияют на плодородие почв. Протоплазма всех живых клеток, кровь представляют собой коллоидные растворы. С получением коллоидных растворов, их коагуляцией, образованием студней связаны такие промышленные процессы, как изготовление клеев, лаков, крашение тканей, дубление кож, получение искусственных волокон и т. д.

- ?
1. Что называется: а) коллоидным раствором, б) суспензией, в) эмульсией?
 2. Какие черты сходства и различия: а) истинных и коллоидных растворов, б) коллоидных и истинных растворов?
 3. Как показать на опыте, что раствор мыла в воде — коллоидный раствор, а раствор сахара — истинный?
 4. Что такое коагуляция? Что противодействует коагуляции и как ее можно вызвать?
 5. Что произойдет при савании коллоидных растворов, частички которых несут заряды противоположного знака?
 6. В парикмахерских при посреж кожи, чтобы остановить кровь, ранку натирают квасцовым камнем — кристаллом состава $\text{KA}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Объясните, что при этом происходит, знаа, что коллоидные частицы кровяных белков заряжены отрицательно.
 7. Какого из электролитов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SO_4 , CaCl_2 — требуется меньше всего, чтобы вызвать коагуляцию: а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного коллоида?

§ 54. Силикатная промышленность

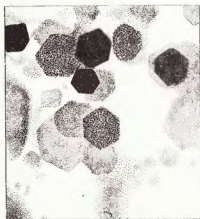
В природе кремний встречается исключительно в виде кислородных соединений: кремнезема и силикатов. В составе силикатов часто встречается третий по распространенности элемент после кислорода и кремния — алюминий. Такие силикаты называются алюмосиликатами. Строение алюмосиликатов сложное, поэтому их состав обычно выражают через оксиды, соединением которых минерал образован. Например, состав полевого шпата выражается формулой $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. При выветривании алюмосиликатов под действием воздуха и воды они разрушаются и получаются продукты, в состав которых вместо щелочных металлов входит водород. Таков, например, каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — главная составная часть глины. В природе встречаются белые, но еще чаще желтые глины, окраску которым придают примеси соединений железа.

Природные кремнезем, силикаты и глина — сырье для силикатной промышленности. Главными продуктами ее являются керамика, стекло и цемент.

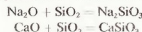
Керамика (от греческого слова «керамон» — глина). Основным сырьем для производства керамики служит глина. Глины состоят из мельчайших и тончайших кристалликов (рис. 40).

Благодаря пластичной форме они тесно, без промежутков, примыкают друг к другу. Поэтому глинистые почвы в отличие от песчаных не пропускают воду. При смешивании глины с небольшим количеством воды получается пластичное, т. е. способное сохранять приданную ему форму, тесто. Приданная форма сохраняется после высыхания и закрепляется затем посредством обжига. Изделия из глины, обожженные до камневидного состояния, называются керамическими. Керамика представляет собой один из древнейших искусственных и сейчас распространенных материалов в строительстве, повседневном быту и искусстве. Из белой глины изготавливают фарфоровые и фаянсовые изделия, глиняную посуду. Сформованные из глиняного теста изделия доводятся обжигом лишь до начала спекания, а не до плавления. Поэтому керамические изделия получают пористые и воздухопроницаемые. Для уничтожения пористости их покрывают глазурью — различными легкоплавкими составами, образующими на поверхности керамического изделия тонкий стекловидный слой.

Рис. 40. Кристаллы глины при увеличении в 15 000 раз



Стекло. Стекло производится обычно из белого песка, известняка и соды посредством сплавления смеси их. При этом известняк и сода разлагаются с выделением оксида углерода (IV), а образующиеся оксиды металлов — натрия и кальция, соединяясь с оксидом кремния (IV), превращаются в силикаты:



Оксид кремния берется в избытке. Поэтому готовое стекло представляет сплав силикатов натрия и кальция с кремнеземом. Примерный состав обычного оконного стекла можно выразить формулой $Na_2CaSi_6O_{14}$, или как соединение оксидов



Главное свойство всякого стекла заключается в том, что оно переходит из жидкого в твердое состояние не скачком, а загустевает по мере остывания постепенно вплоть до полного затвердевания. На этом свойстве стекла основаны стекловидное дело, производство листового стекла и стеклянного волокна. Отбирая из ванны нужные порции остывающего, но еще полужидкого стекла, из него выдувают или прессуют всевозможные стеклянные изделия. Из стеклянной массы вытягивают с помощью машины листовое стекло (рис. 41) и стеклянные трубы.

Вводя в стекло вместо основных оксидов натрия и кальция оксиды других одно- и двухвалентных металлов, вместо кислотного оксида кремния (IV) оксид бора, можно в широких пределах изменять свойства стекла. Так, при замене соды поташом (т. е. карбонатом калия) получают более тугоплавкое, чем обыкновенное, стекло для химической посуды. Если одновременно и оксид кальция заменяется оксидом свинца, то получается хрусталь — стекло, сильно преломляющее свет и применяемое в оптике для изготовления линз, призм, а также для изготовления художественной посуды. Цветные стекла получают, вводя в исходную смесь соединения таких металлов, ион которых обладает заданной окраской.

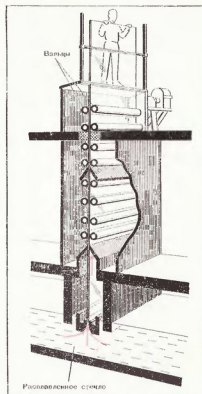


Рис. 41. Машина для вытягивания листового стекла

Цемент. Важнейшим современным строительным материалом является цемент. Он производится путем прокалывания до начала спекания смеси из столь доступных природных материалов, как глина и известняк. Цемент получается в цилиндрических, наклонных, медленно вращающихся печах. Смесь загружается в верхний конец печи и, пересыпаясь, движется к нижнему концу навстречу потоку раскаленных газов — продуктов сгорания дудаемого через форсунку топлива. При этом из известняка выделяется углекислый газ, из глины — вода, а остающиеся оксиды кальция, алюминия и кремния образуют между собой соединения — силикаты и алюминаты кальция, составляющие цемент. Он перемалывается в порошок и упаковывается для изоляции от воды. При смешивании цемента с водой получается постепенно затвердевающее цементное тесто.

Для увеличения объема цемент смешивают непосредственно перед употреблением с песком или щебнем. Такая смесь называется бетоном. Прочность бетонных сооружений еще более возрастает, если в бетон вводится каркас из железных стержней. Железобетон широко применяется в капитальном строительстве для возведения заводских корпусов, плотин и других сооружений. В Программе Коммунистической партии Советского Союза записано: «Огромные масштабы капитального строительства требуют быстрого развития и технического совершенствования строительной индустрии и промышленности строительных материалов». Основу ее и составляют цемент, бетон и железобетон.

1. Что такое силикатная промышленность, каковы ее сырье и основные продукты?
2. На каких свойствах глины основано производство керамических изделий?
3. Какие свойства цемента лежат в основе его применения?
4. Изложите сущность производства: а) стекла, б) цемента.
5. Что такое: а) бетон, б) железобетон?
6. Напишите уравнения реакций, происходящих при варке стекла, когда в качестве исходных материалов берутся поташ K_2CO_3 , оксид свинца PbO и белый песок.
7. В производстве строительного кирпича в СССР на втором месте после глиняного стоит силикатный кирпич, который готовится из белого песка и гашеной извести и представляет собой зернистый материал, сложенный из силикатов кальция. Напишите уравнение реакции, происходящей при изготовлении силикатного кирпича.

- Сильно прокатайте в пробирке сухую глину. На основании проведенных при этом наблюдений составьте уравнение реакции, происходящей при обжиге керамических изделий.

§ 55. Характеристика химических элементов главной подгруппы IV группы

В главную подгруппу IV группы, кроме углерода и кремния, входят германий Ge (№ 32), олово Sn (№ 50) и свинец Pb (№ 82). Благодаря наличию четырех электронов во внешнем слое атома все эти элементы имеют степень окисления $+4$ в своих высших оксидах

(GeO_2 , SnO_2 , PbO_2). Возрастание с порядковым номером элементов радиусов их атомов влечет за собой ослабление связи с атомом парных электронов, проявляющееся в свою очередь в усилении металлических свойств у элементов в свободном состоянии. Германий по внешнему виду еще более, чем кремний, напоминает металлы, но хрупок. Германий, как и кремний, относят к полупроводникам, т. е. к веществам, занимающим промежуточное положение между неметаллами электрического тока, или изоляторами, и хорошими проводниками — настоящими металлами. Кристаллизуется германий в такой же кристаллической решетке, как алмаз и кремний. Как полупроводник кристаллический германий применяется в электронике и радиотехнике.

Олово и свинец проявляют уже все свойства металлов: металлический блеск, высокую электро- и теплопроводность, пластичность. С внешним видом олова вы знакомы по бытовым изделиям из жести (жест — это листовое железо, покрытое тонким слоем олова), со свинцом — по изготовляемому из него охотничьей дробью. Все применения этих двух элементов в свободном состоянии (в частности, свинца в известных вам из курса физики аккумуляторах) основаны на использовании их металлических свойств.

Другим следствием увеличения атомных радиусов является ослабление электроотрицательности элементов, проявляющееся в снижении прочности их химических связей с электроположительными по отношению к ним элементами, в частности с водородом.

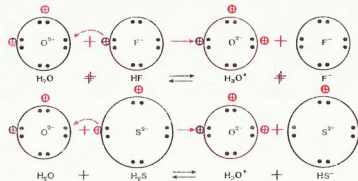
§ 56. Зависимость свойств водородных соединений неметаллов от зарядов и радиусов ионов

При изучении неметаллов мы уделяли особое внимание их соединениям с водородом, особенно для них характерным. Теперь рассмотрим зависимость свойств этих соединений от положения элемента в периодической системе (см. табл. 7).

Атом водорода может и принимать ($H + e^- = H^-$), и отдавать электроны ($H - e^- = H^+$). Соединения, в которых водород электроотрицателен и содержится в виде гидрид-ионов H^- , как все ионные соединения, нелетучи и тугоплавки. Такие соединения называются гидридами. Гидриды образуют, соединяясь с водородом, наиболее резко выраженные металлы, например Na , H , Ca , H_2 . В расплавленном состоянии гидриды диссоциируют на ионы металла и гидрид-ионы H^- .

В соединениях с наиболее типичными неметаллами водород, наоборот, электроположителен. Такие соединения, например H_2O , HCl , H_2S , имеют молекулярную решетку, поэтому они легкокипучи и летучи; в обычных условиях это газы или летучие жидкости (вода). То, что водород в них электроположителен, а связанный с ним металл электроотрицателен, нагляднее всего проявляется в их поведении как протонитов, т. е. в свойстве при взаимодействии друг

с другим отщеплять и присоединять водород в виде положительно заряженных ионов H^+ , или протонов. Так, галогеноводороды, сероводород в водном растворе диссоциируют как кислоты:



Рассмотрим первую из приведенных схем — электролитическую диссоциацию фтороводорода HF . Выделим в электронной схеме его молекулы химический знак фтора вместе с окружающими его электронами. Что представляет собой выделенная часть молекулы? Это не атом фтора: наружный слой атома F содержит лишь 7, а не 8 электронов. За счет электрона, доставленного присоединившимся атомом водорода, атом фтора стал отрицательно заряженным фторид-ионом F^- . Но тогда и знак H придется рассматривать как знак протона, а не атома водорода, поскольку валентный электрон атома водорода мы включили в выделенную кружком часть молекулы. Как и ранее, будем изображать протоны кружком с крестиком.

Таким образом, молекулу фтороводорода можно условно рассматривать как ион фтора, к которому за счет одной из 4 электронных пар присоединен протон, а молекулу воды, как и ранее, как ион O^{2-} , к которому за счет двух из 4 электронных пар присоединено 2 протона.

Ион кислорода в молекуле воды и ион фтора в молекуле фтороводорода имеют одинаковое электронное строение: у них по 10 электронов (2 во внутреннем и 8 в наружном слое); не участвующие в образовании химических связей электронные пары имеются и у того и у другого иона. Почему же протоны перетягиваются от молекулы фтороводорода в молекулу воды, а не наоборот? У ионов неодинаковые заряды ядер ($+8$ у кислорода, $+9$ у фтора), неодинаковы поэтому заряды и самих ионов: -1 у фтора, -2 у кислорода. Двухзарядный ион кислорода в молекуле воды сильнее удерживает связанные с ним протоны и сильнее притягивает добавочный протон, чем однозарядный ион фтора, содержащийся в молекуле HF . Поэтому при взаимодействии фтороводорода с водой протоны перетягиваются из молекулы фтороводорода в молекулу воды.

Возникает вопрос: почему у иона кислорода используется для связывания добавочного протона одна, а не обе свободные электронные пары, т. е. не образуется ион H_2O^+ ? Второму добавочному протону пришлось бы присоединиться не к молекуле (H_2O), а к одиночному с протонном заряженному иону H_2O^+ вопреки возникающему между ними отталкиванию. Естественно, что отщепляющиеся от молекулы кислоты протоны присоединяются к незаряженным молекулам воды, а не к уже присутствующим в растворе ионам гидроксония.

Фтороводород диссоциирует как кислота в отличие от аммиака, который в тех же условиях, как было разобрано выше, диссоциирует как основание (стр. 45). Почему? Трехзарядный ион азота (в молекуле аммиака) притягивает протоны сильнее, а однозарядный ион фтора (в молекуле HF) — слабее, чем двухзарядный ион кислорода (в молекуле воды). Поэтому при растворении в воде аммиак присоединяет от молекулы воды протон и диссоциирует как основание, а фтороводород отдает молекуле воды протон, т. е. диссоциирует как кислота. Вода же в первом случае выступает как кислота — отщепляет протоны, а во втором как основание — присоединяет протоны. Механизм электролитической диссоциации в обоих случаях остается один и тот же: он заключается в перемещении протонов от молекул, слабее удерживающих их, к молекулам, сильнее их притягивающим.

На примере высших кислородсодержащих кислот мы убедились, что прочность связи протонов в их молекулах зависит не только от заряда, но и от радиуса аниона: протоны тем сильнее удерживаются анионом, чем больше его заряд и чем меньше радиус. Радиусы анионов, образуемых неметаллами одного и того же периода, например F^- , O^{2-} , N^{3-} , мало отличаются друг от друга, а радиусы анионов, образуемых неметаллами одной и той же группы, например O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} , резко возрастают с возрастанием порядкового номера неметалла. В рассмотренных примерах диссоциации аммиака и фтороводорода у ионов, входящих в состав молекул электролита и растворителя (воды), были почти одинаковые радиусы, но разные заряды. Рассмотрим теперь противоположный случай: у этих ионов одинаковые заряды, но неодинаковые радиусы — на примере электролитической диссоциации сероводорода, изображенной во второй строчке приведенной выше схемы. Сера и кислород — элементы одной и той же группы. У их анионов O^{2-} и S^{2-} одинаковые заряды, но сульфид-ион гораздо крупнее, чем оксид-ион (почему?). Поэтому протоны в молекулах сероводорода слабее связаны, чем в молекулах воды, и сероводород, подобно фтороводороду, диссоциирует как кислота.

Таким образом, сила бескислородных кислот зависит от заряда и радиуса аниона совершенно так же, как у высших кислородсодержащих кислот: увеличивается с уменьшением заряда и с увеличением радиуса аниона (табл. 7). И в периодах, и в группах сила бескислородных кислот с возрастанием порядкового номера неметалла возрастает: в периодах — из-за уменьшения заряда аниона, а в группах — из-за увеличения его радиуса.

Радиусы даже самых крупных анионов у бескислородных кислот значительно меньше, чем у кислот кислородсодержащих (табл. 8).

Таблица 7

Периоды	Группы			
	IV	V	VI	VII
II	$(C^{-}H_4^{+})$	$N^{-}H_3^{+}$	$H_2^{+}O^{-}$	$H^{+}F^{-}$
III	$(Si^{-}H_4^{+})$	$P^{-}H_3^{+}$ Основаия	$H_2^{+}S^{-}$	$H^{+}Cl^{-}$
IV			$H_2^{+}Se^{-}$	$H^{+}Br^{-}$
V			$H_2^{+}Te^{-}$	$H^{+}I^{-}$
			Кислоты	
Уменьшается заряд иона				
Знак > означает, что одна кислота сильнее другой				

Поэтому сильными из бескислородных кислот оказываются лишь одноосновные — галогеноводородные — кислоты (заряд аниона — I), начиная с HCl, а самой сильной из них, а значит, самой сильной из всех бескислородных кислот — иодоводородная кислота HI. Все изложенное наглядно представлено таблицей 7. Кислоты отделены в пей от оснований (реагирующих с водой с образованием щелочи или с кислотами с образованием солей) чертой и так же отделены слабые кислоты от сильных.

Метан CH_4 и силан SiH_4 в водном растворе не отщепляют протонов, потому что протоны в них особенно прочно связаны, и не присоединяют протонов, так как у атомов углерода и кремния в них нет свободных, не участвующих в образовании химических связей электронных пар.

Таблица 8

Кислота	Радиус аниона	Степень диссоциации	
		по 1-й ступени	по 2-й ступени
H_2S	$1,74 \cdot 10^{-8}$ см	0,001	0,0000001
H_2Se	$1,91 \cdot 10^{-8}$ см	0,01	0,000001
H_2Te	2,20 » »	0,1	0,00001
H_2SO_4	2,98 » »	1	0,11
H_2SeO_4	3,00 » »	1	0,13
При концентрации кислот 1 моль/л			

Увеличение с возрастанием порядкового номера галогена силы галогеноводородных кислот проявляется, например, в возрастании температуры возгонки их аммониевых и фосфониевых солей. Возгонка таких солей заключается, как вам известно, в отрывании ионом галогена протона от иона аммония или фосфония, например: $RN_4Cl = RN_3 + HCl$. Реакция происходит тем легче, чем сильнее ион галогена притягивает к себе протон, чем меньше его радиус. Действительно, хлорид фосфония настолько непрочная соль, что получается лишь при низких температурах и возгоняется при $-39^\circ C$, бромид фосфония возгоняется при $39^\circ C$, а иодид фосфония — лишь при $61^\circ C$.

Подобно этому примеру, приводимые далее задачи решаются посредством сопоставления зарядов или радиусов ионов.

1. Почему соединения водорода с металлами неустойчивы, а с неметаллами — устойчивы?
2. Гидриды металлов, растворяясь в воде, реагируют с ней с выделением водорода, например: $LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$. Напишите ионное уравнение этой реакции и разберите ее как окислительно-восстановительную реакцию.
3. Как зависит сила бескислородных кислот: а) от заряда, б) от радиуса аниона? Какие из них относятся к сильным кислотам, какая самая сильная?
4. В отсутствие воды хлорная кислота $HOClO_2$ с фтороводородом образует солевое соединение с ионной кристаллической решеткой. Написать формулу этого соединения и уравнение его электролитической диссоциации в исходных растворителях.
5. Даны одинаковые объемы растворов сульфида натрия и селенида натрия одинаковой концентрации (в моль/л). В каком из растворов содержится больше гидроксид-ионов? (Укажите и составьте сначала уравнения гидролиза обеих солей.)
6. Почему фосфин PH_3 в отличие от аммиака соединяется только с самыми сильными кислотами?

Основой народного хозяйства является производство машин. Одни из них вышито за человека простые механические действия, заменяя его слабые мускулы, другие — тонкие работы, выполнение которых вручную потребовало бы большой плуции или вообще оказалось бы невозможным, третьи — электроинструменты машины — заменяют в некоторых операциях моти человека. Чем больше машины производятся и используются в стране, тем быстрее развивается ее промышленность, транспорт и сельское хозяйство, тем больше производительность труда. Машины же изготовляются из металлов.

К металлам относится большинство химических элементов.

Металлы содержатся во всех группах периодической системы элементов. Первые три группы состоят только из металлов, за исключением водорода в I группе и бора в III группе. С металлами вы знакомы в самых общих чертах, теперь вам предстоит расширить знакомство с ними. Вспомним, что типичные металлы характеризуются малым числом электронов в наружном слое атома и слабой связанностью их с атомом.

§ 57. Физические свойства металлов

Кристаллические решетки металлов сходны с атомными решетками. Но в атомных решетках связи между атомами ковалентные, а в металлах мы встречаемся с особым видом химической связи — *металлической связью*. Валентные электроны не закреплены в металлах каждый за своим атомом или своей парой атомов (как в ковалентных связях), а могут отщепляться от атомов и свободно блуждать между ними. Такие электроны осуществляют связь между ионами металла наподобие прослойки воды между сложенными вместе пластинами: она позволяет перемещать пластинки относительно друг друга, но сопротивляется отрыванию одной пластинки от другой. Из такого внутреннего строения металлов происходят их характерные или *общие физические свойства*:

1. *Пластичность*. При деформации, т. е. изменении формы, куска металла происходит смещение слоев из ионов относительно друг друга, но разрыва не происходит, так как связывающие их электроны, соответственно переместившись, продолжают осуществлять связь между сместившимися ионами.

2. *Электропроводность*. Она обуславливается свободой перемещения электронов по всему куску металла, поскольку они не закреплены каждый за своим атомом.

3. *Высокая теплопроводность*. Переносчиками тепловой энергии из одного участка в куске металла в другой являются главным образом те же электроны.

Они же являются причиной общих оптических свойств металлов — *непрозрачности и металлического блеска*.

По металлическому блеску мы узнаем металлы и их сплавы среди других веществ. Металлы блестят потому, что отражают от своей поверхности световые лучи, а не пропускают их, как стекло, и почти не поглощают, как сажа.

Перечисленные свойства проявляются у них в неодинаковой степени. Так, металлический блеск наиболее ярко проявляется у серебра; оно и применяется в производстве зеркал. Смотрясь в зеркало, мы видим свое отражение от тончайшего слоя серебра, нанесенного на заднюю поверхность стеклянной пластинки.

По электропроводности первое место среди всех веществ занимает тоже серебро, за ним следуют медь и алюминий. В электротехнике из-за дороговизны серебра в качестве материала для электропроводки используют медь и алюминий. Без этих металлов невозможно было бы передавать электрическую энергию на расстояния в десятки, сотни километров от вырабатывающей ее электростанции лишь с незначительными потерями в пути.

Электропроводность остальных металлов изменяется в очень широких пределах. Например, у вольфрама она в 340 раз меньше, чем у серебра. Техника нуждается и в металлах с умеренной электропроводностью. Они необходимы в электронизавательных устройствах.

Нить накала электролампочки нагревается за счет сопротивления, оказываемого ею электрическому току, поэтому для изготовления ее нужен металл с малой электропроводностью. Сейчас нити накала изготавливают главным образом из вольфрама.

Теплопроводность металлов пропорциональна их электропроводности. Поэтому по теплопроводности металлы располагаются в тот же ряд, как и по электропроводности: серебро, за ним следуют медь и алюминий, далее прочие металлы.

Основное механическое свойство металлов — пластичность — на практике проявляется в том, что под ударами молота металлы не дробятся на куски, а расплюскаются — они ковкие. Первое место среди металлов по ковкости занимает золото. Его можно прокатывать в тончайшие полупрозрачные листы и вытягивать в тончайшую, не видимую глазом проволоку.

Из прочих физических свойств металлов наибольший практический интерес имеют плотность, температура плавления и твердость.

Плотность металла тем меньше, чем меньше его атомная масса и чем больше радиус атома (почему?). Она у металлов изменяется в очень широких пределах — от 0,5 у лития до 22 у осмия. Металлы с плотностью ниже 5 называются легкими металлами. Из конструктивных металлов к легким относятся магний, алюминий и титан; они используются главным образом в строительстве транспорта, титан — в самолетах, летающих со сверхзвуковыми скоростями. Трение о воздух при таких скоростях вызывает сильное разогревание обшивки самолета, а прочность металлов при нагреве сильно снижается, прежде чем станет равной нулю, когда металл расплавится. У титана высокая температура плавления, и снижения прочности у него в условиях скоростных полетов в отличие от алюминиевых сплавов не происходит.

В тех редких случаях, когда от металлического материала требуется возможно большая плотность (дробь, пули), используется свинец, хотя его плотность примерно вдвое меньше, чем у наиболее тяжелых, но дорогих металлов.

Свойства металлов — температура плавления, прочность, твердость — зависят главным образом от прочности металлической связи. Она у разных металлов неодинакова и особенно велика у тяжелых металлов с достраивающимся предпоследним электронным слоем атома. Поэтому такие металлы отличаются высокой тугоплавкостью и высокой твердостью.

Температуры плавления металлов изменяются в очень широких пределах: от -39°C у ртути до 3410°C у вольфрама. Ртуть как единственный жидкий при обычных условиях металл применяется в измерительных приборах, вольфрам — во всех случаях, когда требуется металл, протвостоящий особенно высоким температурам, например для нитей накала электролампочек.

В широких пределах изменяется и твердость металлов: щелочные металлы мягки, как воск, а самые твердые из металлов, к которым относятся вольфрам и хром, не поддаются обработке закаленными напильниками.

К числу общих свойств металлов относится их растворимость друг в друге. Такие растворы металлов называются сплавами. Для каждого металлического изделия и каждой металлической детали подбирается или создается

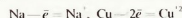
«по заказу» такой материал, который наилучшим образом удовлетворяет назначению изделия или детали. Среди чистых металлов такого материала, в котором сочетались бы все заданные свойства, обычно не находится, и тогда мы обращаемся к сплавам.

Так, в электролампочке, кроме вольфрама и цинка (из него изготовлен цоколь), мы находим два сплава. Припой — легкосплавный сплав свинца с оловом, из него состоит контакт лампочки и свой патрона с проволочкой, подводящей ток к нити накала, сама же нить проволочка из платины — сплава железа с никелем, расширяется при нагревании одинаково со стеклом, вследствие чего она может впасть в стекло и при нагревании в месте спая не трескается (рис. 42).

1. Опишите внутреннее строение металлов и природу металлической связи.
2. Перечислите общие физические свойства металлов, объясните их с точки зрения теории строения металлов. Назовите металлы, у которых данное свойство проявляется наиболее ярко, и свяжите с ним практическое применение названных вами металлов.
3. Назовите самый легкий и самый тяжелый металл, самый легкоплавкий и самый тугоплавкий металл, самые мягкие и самые твердые металлы.
4. Где можно встретить в быту: а) вольфрам, б) ртуть, в) медь, г) серебро? На каких физических свойствах данного металла основано применение его в быту?
5. Если мы только остановимся быстро движущийся металлический стержень, то на переднем конце его из микровоздуха возникает отрицательный, а на заднем положительный заряд. Почему?

§ 58. Электрохимический ряд напряжений металлов

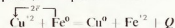
Общее химическое свойство металлов заключается в том, что их атомы, отдавая валентные электроны, обращаются в положительно заряженные ионы:



Изучим это свойство металлов на примере реакций замещения металлов друг другом в солях.

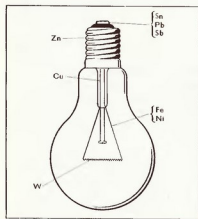
Опустим кусок меди (медную монету, медную проволоку) в раствор какой-либо соли железа, например его сульфата FeSO_4 . Никакой реакции не происходит: медь не вытесняет железа из его солей. Поступим наоборот: опустим кусок железа — железный нож или гвоздь — в раствор какой-либо соли меди, например ее сульфата CuSO_4 . Тотчас железо покрывается красным слоем меди, а голубая окраска раствора, свойственная гидратированным ионам меди, постепенно исчезает, сменяясь зеленоватой окраской гидратированных ионов железа. Железо вытесняет медь из растворов ее солей.

Сульфат меди (II) — сильный электролит. В растворе он полностью расщеплен на ионы меди и ионы кислотного остатка. Поэтому ионное уравнение реакции выразится так:



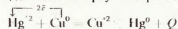
Реакция сводится к перемещению электронов от атомов железа к ионам меди. Железо вытесняет медь потому, что его атомы легче

Рис. 42. В состав электролампочки входят восемь металлов



отдают электроны, чем атомы меди. Чем легче атомы металла отдают электроны, тем металл химически активнее. Железо химически активнее, чем медь.

В раствор того же сульфата меди (II) бросим капельку ртути. Реакции не происходит: ртуть не вытесняет медь из раствора ее солей. Вновь поступим наоборот: опустим кусок меди, например медную монету, в раствор какой-либо соли ртути, например $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Медная монета тотчас становится похожей по виду на серебряную: на ее поверхности выделяется металлическая ртуть. А бесцветный вначале раствор приобретает знаменитую нам голубую окраску гидратированных ионов меди. Медь вытесняет ртуть из растворов ее солей:



Реакция сводится к перемещению электронов от атомов меди к ионам ртути. Медь, будучи менее химически активным металлом, чем железо, оказывается более активной, чем ртуть.

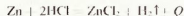
Таким образом, реакции замещения металла металлом в солях заключаются в перемещении электронов от атомов замещающего — более активного — металла к ионам замещаемого — менее активного — металла. Такие реакции необратимы: если металл А вытесняет металл В из раствора его солей, то металл В не будет вытеснять металл А из растворов его солей.

В порядке убывания химической активности, проявляемой в реакциях вытеснения металлов друг другом из растворов их солей, русский химик Н. И. Бекетов расположил металлы в ряд, называемый электрохимическим рядом напряжений. Вот этот ряд:

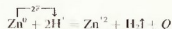
Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Pb, (H), Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Каждый левее стоящий металл в ряду может вытеснить все следующие за ним металлы из растворов их солей, а сам может вытесняться лишь предшествующими ему металлами.

В электрохимический ряд напряжений металлов включен водород как единственный неметалл, разделяющий с металлами общее свойство — образовывать положительно заряженные ионы. Поэтому водород тоже может замещать некоторые металлы в их солях и сам может замещаться многими металлами в кислотах, например:



Ионное уравнение:



Все металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняют его из растворов кислот, а все следующие за ним, например медь, не вытесняют.

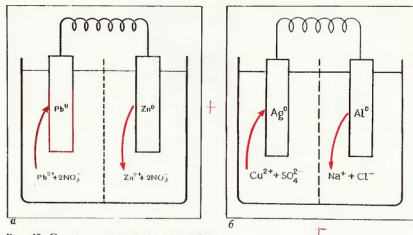
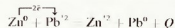


Рис. 43. Схемы гальванических элементов: никель-цинкового (а), алюминий-серебряного (б)

Реакцию замещения металла металлом можно провести и не вводя в соприкосновение второй металл с раствором соли первого металла. Для этого можно погрузить оба металла, например цинк и свинец, в растворы их собственных солей, разделенные пористой перегородкой, и соединить металлы проволокой, как представлено на рисунке 43. Будет происходить та же самая реакция, как и при погружении цинка непосредственно в раствор соли свинца:



В правом отделении цинк растворится, т. е. перейдет в раствор в виде ионов Zn^{+2} . Отщепляющиеся при этом от атомов цинка электроны перемещаются по проволоке в левую ячейку. Ионы свинца, содержащиеся в растворе, притягиваясь к ней, захватывают прибавление из цинка электроны и превращаются в электронейтральные атомы: свинцовая пластинка покрывается новыми слоями металлического свинца. При этом анионы кислотного остатка через пористую перегородку переходят из левого отделения, в котором катионы убывают, в правое, где катионы накапливаются. Так как свинцовая пластинка в реакции не участвует, свинец может быть заменен любым другим металлом, не реагирующим с солями свинца, или же углем. Не участвует в реакции и соль цинка¹. Поэтому она тоже может быть заменена любым другим электролитом, не реаги-

¹ Однако замещать раствор соли цинка чистой водой нельзя. Иначе приложное содержание ионов $(\text{H}^+ \text{ и } \text{OH}^-)$ воды почти не приводит электрического тока, электрическая цепь осталась бы разомкнутой и гальванический элемент не действовал бы. То же самое получилось бы при замене пористой перегородки свинцовой.

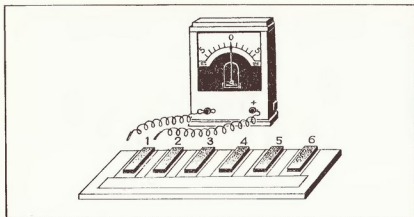
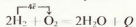


Рис. 44. Измерение электрических напряжений:
1 — цинк; 2 — железо; 3 — никель; 4 — свинец; 5 — медь; 6 — серебро

рующим с цинком. Такие устройства, как вам известно из курса физики, называются гальваническими элементами и используются в качестве источников электрического тока. Гальванический элемент можно составить из любой пары металлов, погруженных в растворы их солей. Напряжение на полюсах такого элемента будет тем больше, чем дальше удалены друг от друга оба металла в рассматриваемом нами ряду: поэтому он и назван электрохимическим рядом напряжений. Прибор для измерения возникающих напряжений (электродных потенциалов) изображен на рисунке 44. На стеклянную пластинку помещают полоски фильтровальной бумаги, пропитанные растворами солей разных металлов. На каждую полоску кладут пластинку из того же металла, солью которого пропитана полоска. Поперек полосок помещают полоску фильтровальной бумаги, пропитанную в свою очередь раствором соли любого электролита. При прикосновении проводами от вольтметра к любой паре металлических пластинок стрелка вольтметра отклоняется, и тем более сильно, чем дальше друг от друга отстоят оба металла в электрохимическом ряду напряжений (и в приборе, поскольку в нем соблюдена последовательность металлов в электрохимическом ряду напряжений).

Гальванические элементы создаются и на основе других видов окислительно-восстановительных реакций, например на основе реакции соединения водорода с кислородом:



В качестве примера на построение гальванического элемента решим задачу. Предположим, у нас имеются кусок алюминия, кусок серебра, два раствора: сульфата меди и хлорида натрия, металлическая проволока и сосуд с пористой перегородкой. Как из этих материалов построить гальванический элемент?

1. Сопоставив с электрохимическим рядом напряжений, находим, какой из двух указанных металлов с каким из заданных электролитов может вступить в реакцию замещения. Это алюминий и сульфат меди.

2. Разобьем их, помещая алюминий в одно отделение нашего сосуда, а раствор сульфата меди в другое.

3. Завершаем построение гальванического элемента, соответственно размещая второй металл и второй электролит и соединяя оба металла проволокой, приходим к решению, представленному рисунком 43, 6.

В правом отделении нашего элемента алюминий будет растворяться, посылая в раствор свои ионы, а в левом на поверхности серебра будет выделяться металлическая медь.

С положением металла в электрохимическом ряду напряжений связано следующее: встречается ли металл в природе в свободном виде (в самородном состоянии) или в виде своих химических соединений. Металлы, предшествующие водороду в электрохимическом ряду напряжений, встречаются в земной коре только в виде химических соединений. Металлы, следующие за водородом в ряду напряжений, встречаются в природе в свободном виде, но главным образом тоже в виде соединений. Металлы же, заканчивающие ряд, — золото и платина — встречаются почти исключительно в самородном виде.

1. Даны металлы: алюминий, олово, медь, ртуть, серебро и растворы их солей. Напишите ионные уравнения осуществившихся реакций между названными металлами и солями.

2. В вашем распоряжении сосуд с пористой перегородкой, кусок цинка, кусок угля, медная проволока, соляная кислота и раствор хлорида цинка. Составьте по образцу рисунка схему гальванического элемента из этих материалов, напишите ионные уравнения реакций, происходящих в левом и правом отделениях. В чем заключается разница между результатами проведения данной реакции в аппарате Киппа и в предложенном вами гальваническом элементе?

3. Какое превращение энергии происходит в гальванических элементах?

§ 59. Электролиз

Электрический ток в замкнутой цепи с гальваническим элементом является следствием химических реакций, протекающих в элементе. Познакомимся теперь с явлениями, в которых не электрический ток порождается химической реакцией, а, наоборот, химические реакции порождаются электрическим током — с химическими действиями электрического тока.

Вспомним, что восстановить химический элемент — это значит доставить его атомам или ионам электроны. Окислить элемент — это значит отщепить от его атомов или ионов электроны. То и другое можно осуществить не только при помощи обычных химических реакций, но и действием электрического тока. Налейм в U-образную трубку (рис. 45) раствор хлорида меди (II), погрузим в каждое колено угольный электрод и присоединим оба электрода проводами к аккумулятору. Электрод, служивший катодом, будет покрываться слой

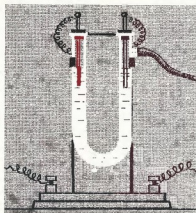
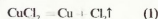


Рис. 45. Прибор для электролиза

за слоем красной металлической меди, а на аноде будет выделяться свободный хлор, обнаруживаемый по запаху. При действии электрического тока происходит химическая реакция — хлорид меди (II) разлагается на медь и хлор:



Рассмотрим, что при этом происходит с точки зрения электронной теории. Аккумулятор, действуя подобие «электроного насоса», как бы перекачивает электроны из одного электрода в другой. Электрод, из которого электроны «выкачиваются», заряжается положительно и становится анодом; электрод, в который электроны «накачиваются», заряжается отрицательно и становится катодом.

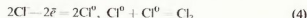
Хлорид меди (II) в растворе диссоциирован на ионы меди и хлорид-ионы:



Беспорядочное движение ионов при включении тока становится направленным. Положительно заряженные ионы меди направляются к отрицательно заряженному электроду — катоду, а отрицательно заряженные хлорид-ионы — к положительно заряженному — аноду. Достигнув катода, ионы меди захватывают от него электроны, т. е. восстанавливаются, превращаясь в электронейтральные атомы меди:



На поверхности катода отлагается металлическая медь. (То же самое, очевидно, будет происходить на катоде при замене в растворе хлорида меди (II) любой другой растворимой солью меди.) Хлорид-ионы, достигнув анода, наоборот, отдают по одному электрону, т. е. окисляются и тоже превращаются из ионов в электронейтральные атомы, которые, соединяясь попарно, образуют молекулы свободного хлора:



(Очевидно, то же самое будет происходить на аноде, если в растворе хлорида меди (II) заменить любым другим растворимым хлоридом.)

Если теперь просуммировать левые и правые части уравнений 2, 3 и 4, то получим приведенное выше изотовое уравнение I (проверьте!).

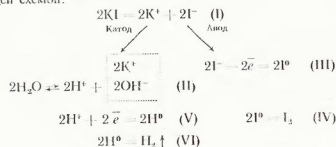
Окислительно-восстановительные реакции под действием электрического тока называются электролизом (разложение электричеством, ср. гидролиз, пиролиз). Прохождение электрического тока через растворы или расплавы электролитов всегда сопровождается электролизом: на катоде происходит восстановление, на аноде — окисление.

На разрядку ионов металла на катоде расходуется тем меньше энергии, чем правее смещен металл в электрохимическом ряду напряжений. Поэтому из смесей электролитов металлы разряжаются на катоде один за другим в последовательности, обратной их расположению в электрохимическом ряду напряжений. Так, если в растворе содержится катионы Cu^{2+} , Ag^+ , к тому же раствор подкислен, на катоде сначала выделится металлическое серебро, затем на него наелонится металлическая медь и только после исчезновения в растворе ионов Ag^+ и Cu^{2+} на катоде начнется разрядка ионов водорода.

Подвергнем теперь электролизу в той же U-образной трубке вместо раствора хлорида меди (II) раствор иодида калия, добавив в одно колено трубки, куда будет погружен катод, раствор фенолфталеина, а в другое, куда будет погружен анод, раствор крахмала. По включении тока отрицательный электрод — катод — покроется пузырьками газа — это водород. Раствор вблизи катода окрасится в малиновый цвет: в нем появилась щелочь, очевидно едкое кали KOH. А около анода раствор окрасится в синий цвет, значит, здесь выделялся свободный иод. Таким образом, при электролизе водного раствора иодида калия мы получаем три продукта: на катоде — водород и едкое кали, на аноде — свободный иод.

Почему же в этом случае в отличие от электролиза раствора хлорида меди (II) на катоде выделяется не металл (калий), а водород?

Какие последовательные реакции (их уравнения перенумерованы) происходят при электролизе водного раствора KI, представлено следующей схемой:

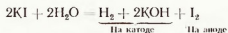


Иодид калия диссоциирует на ионы K^+ и I^- (I). Катионы K^+ направляются к катоду, анионы I^- — к аноду.

Диссоциирует на ионы, хотя и в ничтожной степени, и вода (II). Поэтому в растворе присутствуют четыре вида ионов: катионы калия K^+ и водорода H^+ , анионы: иодид-ионы I^- и гидроксид-ионы OH^- .

В проведении тока раствором участвуют все содержащиеся в нем ионы, но главным образом те, концентрация которых велика: в нашем случае ионы калия и иодид-ионы. Разряжаются же на электродах, как правило, те ионы, разрядка которых требует наименьшей затраты энергии, хотя бы концентрация их в растворе была мала. Иодид-ионы легче отдают электроны, чем гидроксид-ионы. Поэтому на аноде отдают электроны, т. е. окисляются, иодид-ионы (III). Получаясь атомы иода, соединяясь парами, образуют молекулы I_2 (IV).

Принимают же электроны согласно электрохимическому ряду напряжений легче ионы водорода, чем ионы калия. Поэтому ионы калия, направляющиеся при электролизе к катоду, будут скапливаться у катода, но разряжаться на нем не будут. Захватывать электроны, т. е. восстанавливаться, на катоде будут ионы водорода (V). Соединяясь парами, атомы водорода образуют молекулы H_2 (VI). Концентрация ионов водорода в нашем растворе очень мала. Но они не убывают у катода в результате разрядки, так как точнее расцениваются новые молекулы иода на ионы H^+ и OH^- , вследствие чего разрядка ионов H^+ на катоде идет безостановочно. Одновременно вблизи катода происходит накопление гидроксид-ионов. Накапливающиеся вблизи катода катионы K^+ и анионы OH^- в схеме заключены в рамку. Если теперь просуммировать левые и правые части всех уравнений от I до VI и исключить общие члены (т. е. промежуточные продукты), мы и получим суммарное уравнение:



При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (кроме HCl) на аноде окисляются ионы кислотного остатка, а при электролизе водных растворов высших кислородсодержащих кислот и их солей — гидроксид-ионы.

Из изложенного можно сделать следующие выводы. Электролизу подвергаются только электролиты. Образующим их ионам предельно должна быть обеспечена свободная подвижность. Это достигается двумя способами: электролит должен быть либо растворен в воде, либо расплавлен.

Электролиз растворов электролитов проводить легче, чем электролиз их расплавов, так как электролиты — соли и щелочи — плавятся при очень высоких температурах. Но не всякий элемент может быть получен в свободном состоянии электролизом водных растворов его соединений. Очевидно, что таким путем нельзя получить, например, щелочные металлы. В таких случаях прибегают к электролизу расплавов.

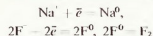
мулятора, а стержень — к положительному. Изделие покрылось слоем никеля. Разберите, из каких процессов складается электролиз. Каков его практический результат?

3. Посредством электролиза водного раствора хлорида натрия в промышленности получают три ценных продукта. Какие именно? (Составьте схему электролиза по примеру схемы для иодида калия.)

§ 60. Практическое применение электролиза

Значительная доля электроэнергии, вырабатываемой электростанциями, предоставляется химической промышленности и металлургии.

Наиболее активные металлы (например, щелочные), как и наиболее активные неметаллы (галогены), в природе встречаются исключительно в форме соединений, в которых металлы содержатся в виде положительно заряженных, а неметаллы — отрицательно заряженных ионов. Чтобы выделить из таких соединений металл, нужно возратить его ионам недостающие электроны, а чтобы выделить неметалл — оторвать от его ионов избыточные электроны, например:



Это можно осуществить посредством электролиза. Электролиз — единственно возможный способ получения свободного фтора и единственно выгодный способ получения наиболее химически активных металлов. Поэтому в промышленности электролиз используют для получения фтора, хлора и наиболее активных металлов, включая алюминий.

Электролиз применяют также при электролитическом никелировании и хромировании. Для этого изделия помещают в ванны с растворами соответствующих соединений никеля или хрома, присоединяют к отрицательному полюсу источника постоянного тока и выдерживают под током до тех пор, пока на изделии не нарастет слой никеля или хрома заданной толщины. Такая обработка не только придает изделиям красивый внешний вид (блестящую поверхность слегка желтоватого оттенка у никелированных и слегка синеватого у хромированных изделий), но и предохраняет стальные изделия от ржавления.

Посредством электролиза осаждают металлы на поверхности рельефных изделий и, связав затем осажденный слой металла, получают точный отпечаток рельефа. Такое копирование рельефных изделий с помощью электролиза называется гальванопластикой. Гальванопластика изобретена русским ученым С. Я. Якоби.

Опишите известные вам практические применения электролиза, приведите примеры.

1. Разберите, из каких процессов складается электролиз водных растворов: а) водородной кислоты, б) хлорида калия.

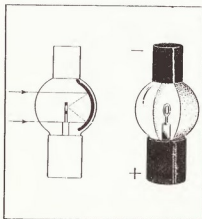
2. В раствор хлорида никеля (II) $NiCl_2$ погружен стальное изделие и угольный стержень. Изделие присоединили проводником к отрицательному полюсу аку-



Рис. 46. Проба на окрашивание пламени

Рис. 47. «Электрический газ»

состоит в разряде; справа — общий вид системы; лучи изображены схематически, наименьшие лучи из цепи электроны — пунктиром.



§ 61. Щелочные металлы

Возобновляя изучение отдельных химических элементов, мы прежде всего возвратимся к металлам с наиболее ярко выраженными металлическими свойствами. Это щелочные металлы.

В периодической системе они образуют главную подгруппу I группы химических элементов. В атомах щелочных металлов содержится по одному наружному, или валентному, электрону. Отдавая валентный электрон, их атомы превращаются в однократно положительно заряженные ионы. Во всех своих соединениях щелочные металлы одновалентны и образуют только ионные связи. Из металлов щелочные металлы самые активные: ими начинается электрохимический ряд напряжений. Гидроксиды щелочных металлов, в том числе известные вам NaOH — едкий натр, или каустическая (в переводе «жгучая») сода, и едкое кали KOH , опасны в обращении. Они разъедают кожу и ткани, поэтому называются едкими щелочами. Подобно гидроксидам, растворимы в воде и все соли щелочных металлов, с которыми приходится нам встречаться; все эти соли относятся к сильному электролитам.

Характерной для щелочных металлов является окраска, придаваемая каждым из них бесцветному пламени. Для распознавания соединений щелочных металлов по окраске пламени исследуемое вещество можно внести в пламя горелки на кончике железной проволоки, или булавки, или пера (рис. 46). Окрашивание бесцветного пламени в желтый

цвет указывает на присутствие в веществе натрия. Соединения калия окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет.

Проволоку предварительно нужно прокалывать до тех пор, пока пламя не перестанет сию окрашиваться в желтый цвет, т. е. пока с ее поверхности не испарятся соединения натрия. Достаточно после прокалывания потереть проволоку о руку и вновь ввести в пламя, чтобы желтое окрашивание появилось: при трении о кожу проволока загрязнилась ничтожным количеством соединений натрия, всегда содержащихся в выделениях кожи, и мы это обнаружили.

Желтое свечение паров натрия было использовано при полете одной из советских космических ракет для определения местонахождения ее в момент выбрасывания из нее паров натрия по сигналу с Земли.

С возрастанием порядкового номера щелочных металлов увеличиваются радиусы их атомов. Наружный, или валентный, электрон все дальше отодвигается от ядра, закраивая внутреннего внутреннего электронами, и связь его с атомом все более ослабляется, особенно у цезия. Электроны из них легко выбрасываются при освещении поверхности металла, создавая электрический ток в устройствах, подобных изображенному на рисунке 47. Такие устройства, соединенные с выключателями и выключателями электрического тока, находят все более широкое применение в качестве как бы «органов зрения» машин-автоматов, приводимых в действие, регулируемых и контролируемых световыми сигналами без участия человека.

Растворимость гидроксидов щелочных металлов с возрастанием их порядкового номера возрастает, так как из-за увеличения радиуса их атомов увеличивается расстояние между ионами щелочного металла и гидроксил-ионами в кристаллической решетке и ослабляется взаимное притяжение этих ионов.

1. Охарактеризуйте положение щелочных металлов в периодической системе и в электрохимическом ряду напряжений, строение их атомов, общие химические свойства.
2. Как и почему изменяется химическая активность щелочных металлов с возрастанием порядкового номера?
3. Охарактеризуйте общие свойства гидроксидов и солей щелочных металлов.
4. При поджигании струи водорода, вытекающего из горелки, пламя окрашивается бесцветным, если горелка железная, и окрашено в желтый цвет, если трубка стеклянная. О чем свидетельствует желтая окраска пламени во втором случае?
5. Напишите ионные уравнения реакций между металлическим натрием и: а) водой, б) соляной кислотой.
6. Почему в земной природе не могут встречаться ни щелочные металлы в свободном состоянии, ни их оксиды, ни их гидроксиды, а встречается только их соли? Где эти соли с течением времени накапливаются? Напишите ионные уравнения реакций, которые с названными веществами (на примере натрия и его соединений, кроме солей) произошли бы, если бы эти вещества в земной природе находились.

§ 62. Соединения щелочных металлов в природе, их применение

Широко распространены в природе соединения лишь двух щелочных металлов: натрия и калия. Остальные щелочные металлы относятся к редким элементам.

Наиболее важное из природных соединений натрия — это хлорид натрия, всем известный под названием поваренной соли. Хлорид натрия у нас добывается из соляных озер и залежей каменной соли. Когда-то это были морские заливы. Отделившись от моря, заливы превратились в озера. Озера пересыхали, и на дне их оседался хлорид натрия. На месте древних, окончательно высохших озер образовались залежи каменной соли.

Хлорид натрия необходим нашему организму, поэтому мы употребляем его в пищу. Следовательно, поваренная соль относится к числу предметов первой необходимости. В прошлом из-за соли возникали войны и народные волнения («соляные бунты»), а в некоторых странах куски соли служили разменной монетой.

Хлорид натрия содержится во всех тканях нашего организма. При больших потерях крови и болезнях, приводящих к обезвоживанию организма, вводится физиологический раствор (0,9-процентный) хлорида натрия.

Поваренная соль поступает в наш организм главным образом через животную пищу, но в недостаточном количестве. Поэтому пищу, особенно растительную, и приходится солить. Нуждаются в соли и животные. Дикие животные восполняют недостаток соли, разysкивая засоленные почвы. Домашним животным соль вводят в корма. Поваренную соль применяют для консервирования, т. е. для предохранения от порчи пищевых продуктов. Просоленные мясо (солонина), рыба, овощи сохраняются гораздо дольше, чем свежие, потому что при повышенной концентрации эта соль убивает гнилостные микроорганизмы.

Много хлорида натрия используют также в химической промышленности. Из него получают едкий натр (NaOH), соду (Na₂CO₃) и другие соединения натрия.

Едкий натр и сода относятся к числу важнейших продуктов химической промышленности. При помощи их нефтепродукты очищают от примесей кислот, а растительные и животные жиры превращают в мыло. Соду, или карбонат натрия, используют в промышленности для получения стекла, а в быту — для стирки и мытья посуды.

Поваренная соль, сода, мыло, стекло — вот важнейшие из химических соединений натрия, обслуживающие нас в повседневной жизни. Таким образом, натрий, который содержится в оконном стекле или в куске мыла, как и натрий, входящий в состав нашей крови, когда-то содержался в океане. Из океана образовался соляной пласт, из пласта была добыта поваренная соль; далее она попала в пищу или на химический завод, где была превращена в соду, а сода — в мыло, стекло и другие продукты широкого потребления. Отсюда понятно, что сода сделана одним из важнейших продуктов химической промышленности. Лишь малая доля ее используется как готовый продукт; наибольшая часть используется в производстве других продуктов.

Соли калия применяются главным образом в качестве минеральных удобрений.

▲ Опишите свойства и укажите, где применяются хлорид натрия, едкий натр, сода и соли калия.

■ 1. Убедитесь, как много соединений натрия обслуживает нашу жизнь. К числу их относятся поваренная соль и стекло, сода и мыло, стиральные порошки. В домашних условиях вместо пламени спиртовки вы можете использовать пламя примуса или газовой плиты, а проволоку заменить иголкой или булавкой, вставленной в ручку вместо нити. Крупинка мыла, приставшая к концу булавки, при внесении в пламя сначала затвердеет и сплывет, а затем пламя окрасится в яркий желтый цвет благодаря присутствию натрия в золе.

Вы можете обнаружить соединения натрия и на своей коже. Перед умыванием потрите прокаленный кончик булавки между пальцами; при внесении булавки в пламя оно окрасится в желтый цвет.

2. Изобразите схемой описанные в конце параграфа превращения соли, когда-то содержавшейся в океане, в материалы и продукты, обслуживающие нас в настоящее время; сами придумайте оформленные схемы (желательно художественные).

§ 63. Кальций

Химический знак — Ca. Порядковый номер — 20.

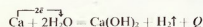
Атомная масса — 40. Строение атома: $(20) \begin{array}{ccccccc} 2 & 8 & 8 & 2 \\ / & / & / & / \end{array}$

По химической активности и другим химическим свойствам больше всего к щелочным металлам должны приближаться элементы, соседние с ними в периодической системе, образующие главную подгруппу II группы, особенно с большими порядковыми номерами, вследствие этого большими размерами атомов и особенно слабой связью наружных, или валентных, электронов. От атома соседнего щелочного металла атомы элементов рассматриваемого семейства отличаются лишней единицей положительного заряда ядра и добавочным электроном в наружном слое. Отдавая оба валентных электрона, они превращаются в двукратно положительно заряженные ионы. В качестве представителей таких металлов рассмотрим кальций.

Кальций — легкий металл серебристо-белого цвета. Если кусочек кальция нагреть, он сгорит пламенем кирпично-красного цвета с образованием белого дыма. Этот дым образован тончайшими твердыми частичками оксида кальция CaO:



Будучи брошен в воду, кальций реагирует с ней, превращаясь в гидроксид кальция и вытесняя из воды водород:



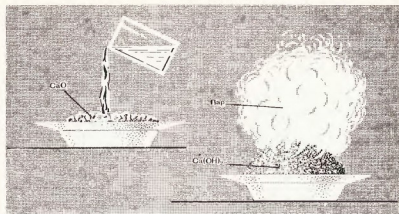
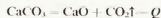


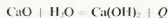
Рис. 48. Гашение извести

Фенолфталеин в полученном растворе окрашивается в малиновый цвет. Так оправдывается ожидаемое сходство кальция со щелочными металлами: он, как и щелочные металлы, взаимодействует с водой с выделением водорода. Его гидроксид, как и гидроксиды щелочных металлов, растворим в воде, т. е. представляет собой щелочь.

Оксид кальция. Оксид кальция получают в промышленности обжигом известняка:



Оксид кальция — тугоплавкое вещество. При смешивании с водой он соединяется с ней с выделением такого большого количества теплоты, что вода закипает. Куски оксида кальция, впитывая воду, разбухают и рассыпаются (рис. 48), превращаясь в тонкий рыхлый порошок гидроксида кальция:

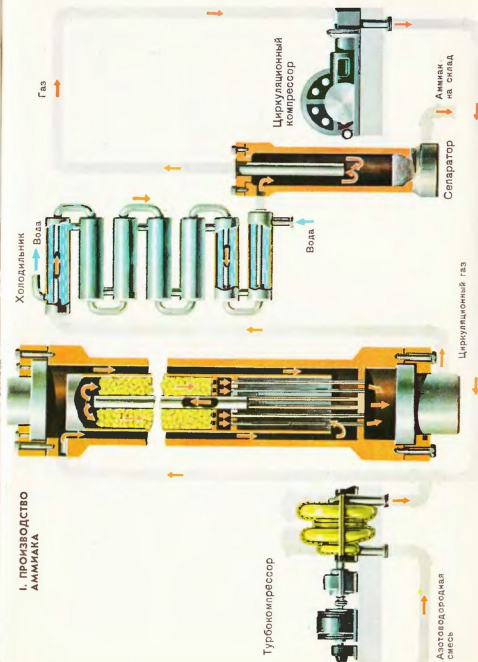
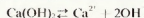


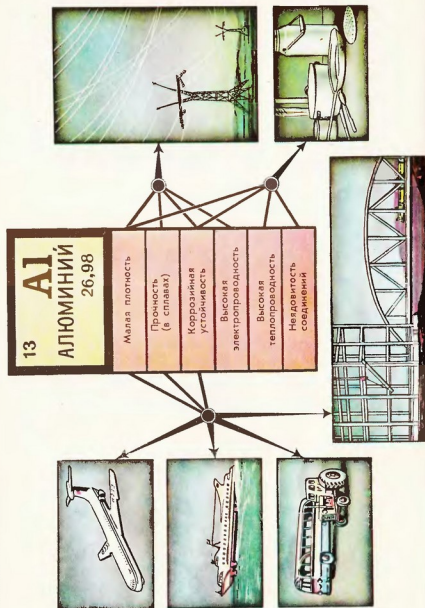
В производстве эта реакция называется *гашением извести*, оксид кальция — *негашеной известью*, а гидроксид кальция — *гашеной известью*.

Оксид кальция, как основной оксид, связывает углекислый газ, превращаясь в карбонат кальция:



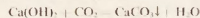
Гидроксид кальция. Гидроксид кальция немного растворим в воде. Его водный раствор называется известковой водой. В ней гидроксид кальция полностью диссоциирован на ионы:



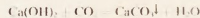


Если бросить в воду больше гидроксида кальция, чем его может раствориться, то получится белая суспензия частиц гидроксида кальция в известковой воде — известковое молоко.

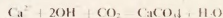
Тестообразная смесь гидроксида кальция с водой, в которую для увеличения объема добавляется песок, применяют в строительстве для скрепления кирпичей и оштукатуривания стен. С течением времени, поглощая из воздуха углекислый газ, смесь «схватывается», затвердевая в столь прочную массу, что при ломке старых зданий трещины проходят через кирпичи, а не по связывающим их прослойкам. Уравнение реакции «схватывания»:



Карбонат кальция. Прибавим к известковой воде фенолфталеин (раствор окрасится в малиновый цвет) и будем пропускать в раствор из аппарата Киппа углекислый газ. Прозрачный раствор мутнеет от выделения нерастворимого в воде карбоната кальция CaCO_3 :



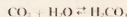
Ионное уравнение:



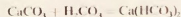
Когда фенолфталеин обесцветится, реакция закончилась. Вся щелочь израсходовалась, ионов OH^- в растворе не осталось.

Продолжим опыт. Будем и далее пропускать углекислый газ. Муть исчезает. Следовательно, карбонат кальция превратился в другое соединение, растворимое в воде. Каков его состав?

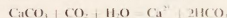
Углекислый газ, соединяясь с водой, образует угольную кислоту:



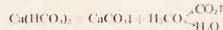
Эта кислота реагирует с карбонатом кальция:



Образуется растворимый в воде гидрокарбонат кальция, раствор становится прозрачным. Ионное уравнение реакции:



Нагреем полученный раствор гидрокарбоната кальция. Он опять становится мутным, так как происходит обратная реакция, при которой образуется карбонат кальция:



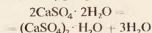
Эти реакции играют большую роль в природе. Дождевая вода растворяет углекислый газ и, просачиваясь через почву, взаимодействует с известняком, растворяя его в виде гидрокарбоната. Особенно энергично эта реакция протекает в толщах известняковых пород. При выходе такой воды на поверхность и испарении ее вновь выпадает карбонат кальция.



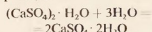
Рис. 49. Сталактиты

Эти реакции приводят к образованию пещер и возникновению в них причудливых сталактитов (рис. 49).

Гипс. Из солей кальция, кроме карбоната, представляет большой интерес гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При не слишком сильном нагревании гипс выделяет $\frac{3}{4}$ кристаллизационной воды и превращается в белый порошок полуводного гипса $(\text{CaSO}_4)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$:



При смешивании такого порошка с водой происходит обратная реакция:



Смесь полуводного гипса с водой (густоты сметаны) вследствие этого затвердевает. Это используют на практике: из гипса делают лепные украшения, статуэтки. В смеси с гашеной известью полуводный гипс применяют для штукатурки стен; в хирургии его применяют для накладывания гипсовых повязок, которые удерживают кости в правильном положении, пока они не срастутся.

Гипс немного растворим в воде. С повышением температуры выше 60°C растворимость гипса не возрастает, а уменьшается. Поэтому в чайниках возможно осаждение гипса в виде накипи.

? Сравните свойства кальция (в свободном состоянии) со свойствами щелочных металлов. Приведите молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций. Почему кальций — легкий и прочный металл — не применяется для производства самолетов?

2. Опишите свойства оксида кальция. Почему строители называют его «кипелом»? Как он получается в промышленности?

3. Опишите свойства гидроксида кальция. Почему строители называют его «гашеной известью»?

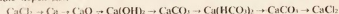
4. Опишите свойства и применение гипса.

5. Вы получили известковую воду и желаете ее сохранить до следующего урока химии. Как это сделать?

6*. Известковую воду разделили на две одинаковые порции. Через одну пропустили углекислый газ, пока выпавший осадок не растворился, затем обе порции вновь слили. Что должны наблюдать при этом? Будет ли полученная известь обладать электропроводностью? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

7. Какое превращение испытывает гашеная известь в домах-новостройках и почему, пока это превращение не закончится, здание остается сырым?

8. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие переходы:



9*. Даны химические элементы А, Б и В. Соединение А с В растворится в воде, и в полученном растворе лакмус окрашивается в синий цвет. Соединение всех трех элементов нерастворимо в воде, но растворяется в ней, если одновременно с водой на него действует соединение Б с В. Что представляют собой элементы А, Б, В и условия в условиях задачи их соединения? Напишите уравнения реакций, о которых идет речь.

10*. Как будет изменяться свечение лампочки в приборе для испытания электропроводности, если в нем пропускать углекислый газ через известковую воду?

§ 64. Кальций в природе, его соединения и применение

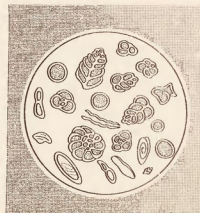
Кальций — самый распространенный из элементов второй группы. Как активный металл, кальций находится в природе исключительно в виде соединений. Один из самых распространенных в земной коре минералов — кальцит CaCO_3 . Он изредка встречается в виде кристаллов, но главным образом в виде известняка, мела и мрамора.

Мел рыхл — это скопление раковин организмов, населяющих землю в далеком прошлом (рис. 50). Известняк плотен, в нем незаметно зернистое строение. Мрамор имеет кристаллическое, зернистое строение: на изломе кусок мрамора напоминает расколотый кусок сахара. Известняк содержится в некоторых почвах, иногда в таких больших количествах, что при обливании почвы соляной кислотой она вскипает (почему?). Широко распространены также месторождения гипса. Гипс — кристаллогидрат сульфата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — настолько мягок, что крошится ногтем. Соединения кальция содержатся в растительных и животных организмах. В минеральном веществе костей около 80% составляет фосфат кальция.

Соединения кальция находят разнообразное применение в практике. Известняки служат исходным материалом для получения строительных материалов: негашеной извести и цемента. Мел используют при производстве резины, для изготовления красок.

Известняк, известь и содержащие известь промышленные отходы применяют в сельском хозяйстве для известкования почв в целях понижения их кислотности и улучшения структуры.

Рис. 50. Мел под микроскопом



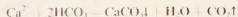
■ Соберите дома коллекцию материалов, которые, по вашему предположению, состоят из карбоната кальция, и, пользуясь укусом (раствор укусовой кислоты в воде), проверьте на опыте правильность вашего предположения. Включите в коллекцию зубной порошок, скорлупу куриного яйца, кусочек накипи из чайника или самонаг.

§ 65. Жесткость воды и способы ее устранения

В природе вода, прежде чем попасть в колодезь или водопроводную сеть, просачивается сквозь почву и насыщается в ней растворимыми солями.

Природные воды содержат сульфаты и гидрокарбонаты кальция и магния, т. е. катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , анионы SO_4^{2-} и HCO_3^- . Вода, в которой содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} незначительно, называется мягкой, вода с повышенным содержанием этих ионов — жесткой.

При кипячении жесткой воды гидрокарбонаты разлагаются, образуя нерастворимые карбонаты, например:



Карбонаты осаждаются, и жесткость воды уменьшается. Жесткость, вызываемая содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, называется карбонатной или временной. Жесткость, обусловленная присутствием прочих солей кальция и магния и сохраняющаяся после кипячения воды, называется некарбонатной или постоянной.

Широко известно, что в жесткой воде мыло плохо мылится. Изучим это явление на опыте, взяв в качестве искусственной жесткой воды, например, раствор гипса. Наальем в бюретку разбавленный раствор мыла и будем приливать его понемногу, порция за порцией, к жесткой воде, сильно встряхивая после каждого приливания стакан с жесткой водой. Первые порции мыла будут затрачиваться на образование хлопьевидного осадка, и пены при встряхивании получаться не будет. Только после того как прекратится образование осадка, появится пена.

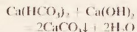
Мыла — это натриевые (иногда калиевые) соли органических кислот, и их состав можно условно выразить формулой NaR или KR , где R — кислотный остаток. Анионы R образуют с катионами кальция и магния нерастворимые соли CaR_2 и MgR_2 . На образование этих нерастворимых солей и расходуется бесполезно мыло. Таким образом, при помощи мыльного раствора мы можем оценить общую жесткость воды, общее содержание в ней ионов кальция и магния.

Для хозяйственно-бытовых нужд требуется вода с незначительной жесткостью. При кипячении жесткой воды образуется накипь. В жесткой воде плохо развариваются мясо, овощи, крупа. При стирке тканей жесткой водой образующиеся нерастворимые соединения осаждаются на поверхности тканей и постепенно разрушают волокна.

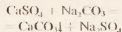
При кипячении паровых котлов жесткой водой образуется накипь. Накипь затрудняет нагревание воды, вызывает увеличение расхода топлива, ускоряет изнашивание стенок котла (рис. 51).

Для понижения жесткости воды используют химические методы, приводящие к переводу ионов кальция и магния в состав нерастворимых солей, обычно в карбонаты.

Карбонатную жесткость устраняют добавлением известкового молока:



Некарбонатная жесткость устраняется добавкой соды:



Природную воду, содержащую ионы Ca^{2+} и магния Mg^{2+} , можно смягчить, освободить от этих ионов, заменив их, например, ионами натрия, при помощи ионообмена. Для этого воду на станциях водоочистки пропускают через ионообменную колонку с катионитом, содержащим подвижные ионы Na^+ . Ионы кальция и магния удержатся в катионите, а в воду перейдут из катионита эквивалентное количество безвредных ионов натрия:

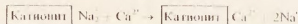


Рис. 51. Разрез трубы парового отопителя.
Проклев почти забит накипью

1. Какая вода более жесткая: дождевая или речная? Почему?
2. Объясните, почему в речной воде содержится гидрокарбонаты кальция и магния.
3. Как частично смягчить воду, не применяя химических реагентов?
4. Напишите полные уравнения реакций, происходящих при устранении: а) карбонатной жесткости, б) некарбонатной жесткости.
5. Почему постоянную жесткость, обусловленную содержанием в воде гипса, нельзя устранить добавкой гидроксида кальция?
6. Назовите различные способы ина жесткости: пробия воды, взятые из разных природных источников.
7. Чистую воду получают иногда не путем простого выпаривания воды, а пропуская ее последовательно через две колонки, содержащие: одна — катионит, «связывающий» ионы водорода, а другая — анионит, «связывающий» гидроксид-ионы. Объясните, каким образом при такой обработке воды освобождается от ионов катионов и анионов и становится химически чистой.

§ 66. Главная подгруппа II группы

В главной подгруппе II группы элементов калцино предшествуют бериллий и магний, а за ним следуют стронций, барий и радий. Скачки в величине радиусов атомов у металлов с большими порядковыми номерами, начиная с кальция, относительно невелики (рис. 7). Поэтому эти металлы особенно близки по химическим свойствам

и объединяются с калием под названием щелочноземельных металлов. Щелочноземельные металлы наиболее ярко проявляют металлические свойства, следовательно, наиболее сходны со щелочными металлами.

Как видно из рисунка 7, свойства элементов главной подгруппы II группы с возрастанием порядкового номера изменяются так же, как у щелочных металлов: растет их химическая активность по отношению к воде, возрастает растворимость гидроксидов в воде, т. е. усиливаются основные свойства.

1. Какие металлы называются щелочноземельными? Почему не существует изделий из них?
2. Какие закономерности проявляются в изменении химических свойств металлов главной подгруппы II группы с возрастанием порядкового номера?
3. У какого из металлов данной подгруппы металлические свойства выражены наиболее сильно, наиболее слабо? В чем это проявляется?
4. Напишите полное уравнение реакции раствора нитрата магния с известковой водой.

На следующем уроке вы приступите к изучению алюминия, поэтому:

1. Возьмите фольгу, в которую завертывают конфеты, или крышку от молочных бутылочек (они сделаны из алюминия). Опишите физические свойства алюминия.
2. Исследуйте, горит ли алюминий на воздухе и как легко плавится. Для этого отрежьте полоску фольги, закрепите один конец, а к другому концу поднесите зажженную свечку. Опишите, что произойдет. (Вопрос: «Что мешает алюминию, после того как он расплавится, стечь с нагретой полоски в виде капель?» — размышлите на уроке.)
3. Поместите на кусочку фольги в воду, в нашатырный спирт, в столовый уксус. Опишите, что произойдет через несколько суток. Опыт закончите, когда в одном из растворов кусочки фольги обратятся в тончайшее металлическое «кружево». Сохраните его.

§ 67. Алюминий

Химический знак — Al. Порядковый номер — 13.

Атомная масса — 27. Строение атома $\begin{array}{c} (+13) \\ 2 \quad 8 \quad 3 \end{array}$

Из элементов III группы самый распространенный в земной природе алюминий.

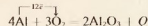
Алюминий — металл серебристо-белого цвета. Он относится к легким металлам — плотность алюминия 2,7. Температура плавления довольно низкая (659°С): алюминиевая фольга легко плавится в пламени спички.

Алюминий — хороший проводник теплоты и электрического тока: его электропроводность составляет около $\frac{2}{3}$ от электропроводности меди. Пластичность алюминия очень высока. Его можно вытягивать в проволоку и прокатывать в фольгу.

При химических реакциях атом алюминия отдает три электрона наружного слоя, обращаясь в трехзарядный положительный ион Al^{3+} . Поэтому во всех своих устойчивых соединениях алюминий проявляет степень окисления +3.

В электрохимическом ряду напряжений алюминий близок к щелочным и щелочноземельным металлам (см. стр. 116) и должен проявлять себя как химически активный металл. Не противоречит ли этому повсеместный опыт? Ведь в алюминиевых чайниках и кастрюлях изо дня в день кипятят воду и варят пищу без видимых изменений посуды. Создается впечатление, что ни кислород, ни вода даже при температуре ее кипения на алюминий не действуют.

Установить причину этого противоречия поможет опыт. Закрепим алюминиевую проволоку в наклонном положении в штативе и будем нагревать нижний конец ее в пламени горелки (рис. 52). Нагретый конец проволоки внезапно провисает. Вглядевшись, можно увидеть, что алюминиевая проволока облеклась в полупрозрачную оболочку — чехольчик, внутри которого расплавленный алюминий, блестя, подобно серебру, стекает вниз, раздувая нижний конец чехольчика. Чехольчик состоит из оксида алюминия. Таким образом, при нагревании на воздухе алюминий окисляется с поверхности, не загораясь, и образуется оксид алюминия Al_2O_3 :



Алюминий соединяется с кислородом воздуха и при обыкновенной температуре. На его поверхности тотчас образуется тончайшая плотная пленка оксида алюминия. Она труднопроницаема для газов и предохраняет металл от дальнейшего окисления.

При повреждении поверхности алюминия с нее, конечно, снимается и защитная пленка, но взамен тотчас образуется на поврежденной

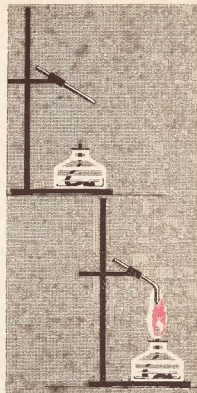


Рис. 52. Провисание алюминиевой проволоки при плавлении

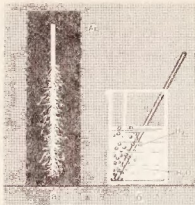


Рис. 53. Окисление амальгмированного алюминия.

a — в воздухе, б — в воде

Рис. 54. Восстановление алюминием железа из его оксида.

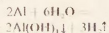


поверхности новой слои оксида. Растворяя алюминий в реактивах, не действующих на его оксид, пленку оксида удается пропирывать в виде тончайших прозрачных листочков.

Существование защитной пленки доказывается и так. Если погрузить кусочек алюминия в ртуть и под ртутью (чтобы исключить соприкосновение алюминия с воздухом) пропаривать алюминий в нескольких местах наполнителем, то в парниках образуются амалы алюминия — сплав его с ртутью. На амальгмированной поверхности алюминия пленка оксида не удерживается и отслаивается. Защитное действие прекращается, и алюминий, вынутый из ртути, в парниках местах быстро окисляется, образуя белый пушистый оксид алюминия (рис. 53).

Теперь легко объяснить пассивность алюминия по отношению к воде. Отсутствие реакции между алюминием и водой объясняется тем, что пленка оксида алюминия, покрывающая его поверхность, не растворяется в воде.

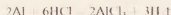
Если эту пленку удалить путем пропаривания алюминия под ртутью и погрузить после этого алюминий в воду, то он будет энергично взаимодействовать с водой, выделяя из нее водород:



Оксид и гидроксид алюминия, как вам известно, амфотерны. Они в кислотах растворяются, открывая доступ кислоте к металлическому алюминию.

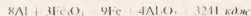
Опустим алюминиевые стружки в пробирку с соляной кисло-

той или разбавленной серной кислотой. Алюминий растворяется, выделяя из кислоты водород и образуя соль, например:



С концентрированной азотной кислотой в отличие от разбавленной алюминий при обыкновенной температуре не реагирует. Поэтому концентрированную азотную кислоту хранят в алюминиевых сосудах и перевозят в алюминиевых цистернах.

Алюминий взаимодействует при нагревании с оксидами большинства металлов, в том числе с железной окалиной. При этом образуются железо и оксид алюминия:



Свернем из асбеста стаканчик, обвяжем его проволокой, поставим на кусок железного листа, а лист на трехножке, под который поставим чашку с песком (рис. 54). Насыпем в асбестовый стаканчик смесь порошка алюминия и железной окалины, потрем в эту смесь магневую ленточку, заждем ее. От загоревшейся магнезы загорится смесь алюминия с железной окалиной, разбрасывая искры — раскаленные и горящие на воздухе капли восстановленного железа. При реакции развивается такая высокая температура (до 3000 °С), что оба продукта реакции, т. е. не только железо, но и оксид алюминия, плавятся. Когда горение смеси достигает железной подставки, железный лист мгновенно проплавляется и расплавленная масса раскаленной струей выливается в песок. После ее затвердевания ударами молотка можно освободить слиток восстановленного железа.

Итак, алюминий относится к числу химически активных металлов, занимая среди них место точнее за щелочными и щелочноземельными металлами.

§ 68. Применение алюминия

Основные области применения алюминия (рис. 11) связаны с легкостью, прочностью и устойчивостью его сплавов по отношению к воздуху и воде. В таком сочетании полезных свойств нуждается и первую очередь транспорт. Поэтому главными потребителями алюминиевых сплавов являются самолетостроение и автомобилестроение. Замена стали алюминиевыми сплавами в автомобилях и самолетах облегчает управление в пути и снижает расход горючего.

Эти же свойства алюминиевых сплавов используются и в строительстве. Алюминиевые сплавы с успехом заменяют в нем во многих случаях сталь, дерево и железобетон, в особенности если местные стройматериалы отсутствуют, а подвозка их издалека затруднена. Так, на плавных землях из гофрированных листов алюминиевых сплавов строятся зернохранилища.

Широко применяется в строительстве и архитектуре «серебряная» краска — смесь алюминиевого порошка с минеральным маслом.

Она не только придает красивый внешний вид сооружениям, но и защищает их от химического разрушения, а также от теплового излучения. Это предохраняет нефтепродукты в окрашенных алюминиевой краской нефтехранилищах от перегрева солнечными лучами.

Высокая электропроводность чистого алюминия используется в электротехнике. Из алюминия изготавливают электропровода. При одинаковом электросопротивлении алюминиевый провод весит вдвое меньше медного. Это облегчает сооружение опорных мачт, на которые провода подвешиваются.

В повседневный быт алюминий вошел главным образом в виде всевозможной кухонной посуды. Здесь, помимо легкости и прочности, используются и другие ценные свойства алюминия: высокая теплопроводность, способность противостоять действию не только холодной, но и кипящей воды и неядовитость его соединений, которые в небольшом количестве могут образоваться при действии на алюминий слабых органических кислот, содержащихся в пище.

- ▲ 1. Напишите уравнения реакций (с электронным балансом), характеризующих свойства алюминия.
2. Сравните химические свойства натрия, калия и алюминия и сопоставьте результаты сравнения со строением их атомов.
3. Напишите ионные уравнения реакций между: а) алюминисом и соляной кислотой, б) алюминисом и раствором медного купороса.
4. Перечислите известные вам области применения алюминия.

- 1. Сделайте опись всех изделий из алюминия, которые найдете у себя дома (не забывая предметы гигиены), и свяжите применение каждого предмета со свойствами алюминия, на которых данное применение основано.
2. Налейте в чашку воды, положите в нее комоч бумаги, а на него — два гвоздя, один из которых смажьте вазелином или растительным маслом, и кусочки алюминия (например, крышку от бутылки из-под молока). В течение нескольких дней, время от времени подливая воду, записывайте происходящие изменения с железом и алюминисом, отмечая каждый раз время. Сделайте вывод о сравнительной химической устойчивости алюминия и железа по отношению к воде и воздуху.

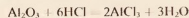
§ 69. Соединения алюминия

Оксид алюминия Al_2O_3 — вещество белого цвета. Он тугоплавок (температура плавления оксида алюминия превышает $2000^\circ C$) и отличается очень высокой твердостью. Природный оксид алюминия — минерал корунд — из других природных веществ по твердости уступает только алмазу. Из оксида алюминия изготавливают шлифовальные круги, бруски и т. д. для резания, шлифровки и полировки металлических и других изделий.

Причиной особой твердости корунда является сильное взаимное притяжение образующих его решетку ионов Al^{3+} и O^{2-} из-за их больших зарядов.

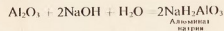
Оксид алюминия не растворяется в воде и не реагирует с ней. Оксид алюминия амфотерен. По отношению к кислотам он ведет

себя как основной оксид — растворяется в растворах кислот с образованием алюминиевых солей, например:



или ионное уравнение...?

По отношению к щелочам оксид алюминия ведет себя как кислотный оксид, растворяется с образованием солей — алюминатов щелочных металлов, например:

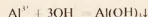


или ионное уравнение...?

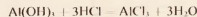
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — белое твердое вещество, не растворяющееся в воде. Получается гидроксид алюминия при взаимодействии солей алюминия со щелочами. Так, если к раствору хлорида алюминия приливать по каплям раствор едкого натра, то наблюдается образование студенистого осадка гидроксида алюминия:



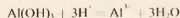
Сокращенное ионное уравнение этой реакции:



Если на гидроксид алюминия подействовать какой-либо кислотой, например соляной, то осадок исчезает и получается прозрачный раствор: происходит реакция с образованием растворимой в воде соли алюминия и воды:

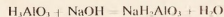


или ионное уравнение:



В этой реакции гидроксид алюминия проявляет свойства основания.

Но если прилить к гидроксиду алюминия раствор едкого натра, то также получается прозрачный раствор. Это объясняется образованием растворимого в воде алюмината натрия:



или ионное уравнение:



В этой реакции гидроксид алюминия проявляет свойства кислоты. Следовательно, гидроксид алюминия проявляет в зависимости от условий и основные, и кислотные свойства, т. е. он амфотерен.

Если опустить алюминиевую проволоку в горячий раствор щелочи, то через некоторое время начнется бурное выделение водорода.

§ 70. Хром

Химический знак — Cr. Порядковый номер — 24.

Атомная масса — 52. Строение атома: $(20) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 6 \\ 2 \end{array}$

Как объяснить это явление? Металлический алюминий покрыт пленкой амфотерного оксида алюминия. В результате действия на него щелочи образуются растворимый в воде алюминат натрия и вода. Обожженный от пленки алюминий реагирует далее с водой.

Разрушение алюминия в щелочной среде необходимо учитывать при обращении в быту с алюминиевыми изделиями.

Алюминий в природе. Алюминий — самый распространенный в земной коре металла. Вследствие высокой химической активности он не встречается в природе в свободном состоянии. К природным соединениям, содержащим алюминий, относятся алюмосиликаты, бокситы, корунд и его разновидности — алмазид.

Алюмосиликаты представляют собой соли, в состав анионов которых входит алюминий вместе с кремнием. Катионами в этих солях являются щелочные и щелочноземельные металлы. Алюмосиликаты составляют основную массу земной коры. К ним принадлежит, например, такой широко распространенный минерал, как полевой шпат.

Бокситы — горная порода, главной составной частью которой является гидроксид алюминия. Бокситы образовались в результате разрушения различных горных пород и вымывания продуктов разрушения в озера и морские бассейны. У берегов этих бассейнов они осели.

Аналоги алюминия. Алюминий входит в главную подгруппу III группы. По положению в периодической системе мы ожидали, что у элементов этого семейства металлические свойства будут выражены слабее, чем у элементов главной подгруппы II группы. На алюминии это оправдалось. Он амфотерен и в своем периоде как амфотерный элемент занимает промежуточное место между металлами и неметаллами. Ему предшествуют металлы натрия и магний, а за ним следуют неметаллы кремний и др.

Такое же промежуточное положение занимает алюминий и в своей подгруппе. Так как в главных подгруппах с уменьшением порядкового номера элементов неметаллические свойства усиливаются, а металлические ослабевают, предшествующий алюминию в его подгруппе элемент бор проявляет уже только неметаллические свойства, является неметаллом. Его гидроксид проявляет только кислотные свойства. Это борная кислота H_3BO_3 . Элементы же, следующие за алюминием в подгруппе галлий, индий, таллий, являются металлами. Эти металлы относятся к редким элементам и большого практического значения не имеют.

1. Опишите физические и химические свойства оксида алюминия и гидроксида алюминия.
2. Какие вещества и в какой последовательности образуются при приливании раствора едкого натра к раствору хлорида алюминия? Напишите соответствующие уравнения реакций.
3. Почему нельзя пользоваться алюминиевыми сосудами для хранения щелочных растворов? Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.
4. При помощи каких реакций можно обнаружить присутствие в растворе ионов алюминия?

В качестве представителя металлов, относящихся к побочным подгруппам периодической системы, рассмотрим хром: он принадлежит побочной подгруппе VI группы. Хром — металл, по внешнему виду похожий на сталь. От ранее рассмотренных предшественников электронным слоем атома, отличается тугоплавкостью и твердостью. По твердости хром превосходит все металлы, он дарит стекло. На воздухе хром совершенно не изменяется. Поэтому хромом с помощью электролиза его соединения покрывают — хромируют — стальные изделия для предохранения их от ржавления и механического износа. Эти же качества хром придает своим сплавам с железом — хромистым сталям. К ним относится нержавеющей сталь, содержащая около 12% хрома.

В быт нержавеющей сталь вошла в виде вилок, ножей и других предметов домашнего обихода. Блестящие, серебристого цвета посуды нержавеющей стали украшают арки станции «Маяковская» Московского метрополитена.

Свое название хром получил от греческого слова «хрома» — краска за то, что все соединения хрома имеют яркие окраски. При химических реакциях атом хрома может отдавать, кроме единственного d -электрона наружного слоя, до 5 электронов предпоследнего слоя, т. е. проявлять высокую степень окисления (1-6). Но, как и все элементы с дстраивающимися предпоследним слоем атома, хром проявляет несколько значений степеней окисления, т. е. кроме высшего и низшие значения, а именно +2 и +3. У металлов с переменной валентностью, как и у элементов одного и того же периода, например III, с возрастанием степени окисления уменьшается радиус иона. Так, у хрома:

	Cr^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}
Радиус иона	$0,78 \cdot 10^{-8}$ см	$0,63 \cdot 10^{-8}$ см	$0,52 \cdot 10^{-8}$ см

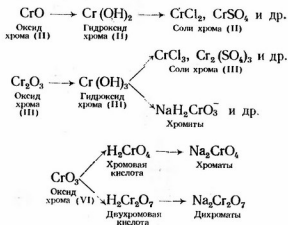
При этом соблюдается та же самая закономерность в изменении химических свойств соединений металла с возрастанием его степени окисления, как у элементов одного и того же периода, а именно:

1. С возрастанием степени окисления основные свойства гидроксидов ослабевают, а кислотные усиливаются.
2. При одинаковых значениях степени окисления и близких значениях ионного радиуса химические свойства гидроксидов элементов оказываются сходными.

Это мы и наблюдаем на гидроксидах хрома, учитывая близость численных значений радиусов ионов Cr^{2+} и Mg^{2+} ; Cr^{3+} и Al^{3+} ; Cr^{6+} и S^{6+} :

Гидроксиды хрома	$\text{Cr}(\text{OH})_2$ Основание	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ Амфотерный гидроксид	H_2CrO_4 Кислота
Гидроксиды элементов III периода	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ Основание	$\text{Al}(\text{OH})_3$ Амфотерный гидроксид	H_2SO_4 Кислота

Хром образует три ряда соединений:



Познакомимся с важнейшими из этих соединений.

При растворении хрома в кислотах получают соли, в которых хром двухвалентен, например:



Соединения двухвалентного хрома сходны по составу и свойствам с соединениями магния; гидроксид хрома (II) является основанием.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 зеленого цвета. Он кристаллизуется в решетке с таким же строением, как решетка оксида алюминия; подобно ему, отличается высокой твердостью и тугоплавкостью и тоже применяется как абразив: тончайшим порошком оксида хрома (III) полируют стекло и изделия из твердых материалов. Применяется оксид хрома (III) также в качестве прочной минеральной краски.

В природе встречаются прозрачные кристаллы оксида алюминия, в которых часть ионов алюминия замещена ионами трехвалентного хрома, придающими кристаллу красную окраску. Такие кристаллы называются рубинами. Они ценятся как драгоценные камни. Из рубинов изготавливаются миниатюрные подшипники часовых механизмов. Искусственные рубины производятся сплавлением оксида алюминия с небольшим количеством оксида хрома (III).

Оксид хрома (III), как и оксид алюминия, нерастворим в воде, с ней не соединяется и амфотерен.

Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ выпадает в виде слизистого осадка зеленого цвета при прилипании к раствору соли трехвалентного хрома раствора щелочи:



или ионное уравнение... ?

Гидроксид хрома (III), подобно гидроксиду алюминия, амфотерен. Он растворяется в растворах кислот, вновь образуя соли трехвалентного хрома зеленовато-фиолетового цвета (окраска гидратированных ионов Cr^{3+}), и в растворах щелочей, образуя хромиты — соли зеленого цвета (окраска ионов H_2CrO_3):



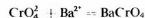
Соли трехвалентного хрома сходны с солями алюминия по составу, строению кристаллической решетки и по растворимости.

Оксид хрома (VI) CrO_3 является кислотным оксидом. Соединяясь с водой, он образует две кислоты: хромовую H_2CrO_4 и дихромовую $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Соли первой, например Na_2CrO_4 , желтого цвета (окраска анионов CrO_4^{2-}), они называются хроматами; соли второй, например $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, оранжевого цвета (окраска анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), они называются дихроматами. Хроматы и дихроматы переходят друг в друга при добавке к раствору кислоты или щелочи.

Таким образом, гидроксид шестивалентного хрома H_2CrO_4 является уже кислотой: в шестивалентном состоянии хром как бы уподобляется шестивалентной сере. Так, при прибавлении к раствору солей хромовой кислоты солей бария выпадает в виде желтого осадка нерастворимый в воде хромат бария:



или

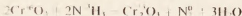


Хромат бария используется в качестве минеральной краски.

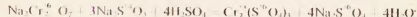
На примере хрома мы убедились, что при одинаковой степени окисления и близких размерах ионы разных элементов независимо от положения элемента в периодической системе образуют соединения, сходные не только по составу, но и по свойствам.

Рассмотрим теперь реакции, при которых степень окисления хрома изменяется. При переходах $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ ион хрома отдает электроны, т. е. окисляется, а при обратных переходах $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ захватывает электроны, т. е. восстанавливается, выступая сам в качестве окислителя. Окислительные свойства проявляют все соединения, в которых содержится хром в степени окисления +6; оксид

хрома (VI), хромовые кислоты и их соли. Так, аммиак сам собой загорается при соприкосновении с оксидом хрома (VI):



Окислительные свойства солей хромовых кислот ярче всего проявляются в кислой среде. При добавке к раствору какого-либо дихромата кислоты оранжевая окраска раствора не меняется; но если ввести в тем стода же прилить раствор любого восстановителя, например сульфита, то оранжевая окраска, свойственная ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, тутчас сменяется зеленой-фиолетовой, свойственной гидратированным ионам трехвалентного хрома:



- ▲ 1. Составьте свойства соединений трехвалентного хрома и алюминия, шестивалентного хрома и шестивалентной серы.
2. Как осуществить переходы: нитрат хрома (III) → гидроксид хрома (III) → хромит калия → сульфат хрома (III)? Изобразите реакции ионными уравнениями.

§ 71. Побочная подгруппа VI группы

В побочную подгруппу VI группы, кроме хрома, входят два особенно сходных друг с другом металла: молибден Mo и вольфрам W, первый относится к V, второй — к VI периоду.

В V периоде элемент IV группы — цирконий — непосредственно следует за элементом III группы — гафнием, а в VI периоде между элементом III группы — танталом — и элементом IV группы — гафнием — вставивается длинный ряд лантаноидов. У лантаноидов происходит деструкция электронной оболочки, а именно: все бесстеияяется в ядре и роиона атомов уменьшается (табл. 9). Из-за этого у элементов, следующих за лантаноидами, атомные радиусы оказываются относительно малыми и близкими к атомным радиусам соответствующих элементов V периода. Сходство строения атомов здесь появилось благодаря близкостю их радиусов. Поэтому и по химическим свойствам элементы цирконий и гафний, ниобий и тантал, молибден и вольфрам и т. д. оказываются попарно чрезвычайно сходными.

Таблица 9

II										IV			
Y										Zr	Nb	Mo	
1,82										1,45	1,34	1,30	
La	Ce	Pr				Tm	Yb	Lu		Hf	Ta	W	
1,69	1,50	1,40				0,59	0,57	0,56		1,44	1,33	1,30	
Лантаноиды													

Подобно хрому, молибден и вольфрам проявляют переменную валентность, но в отличие от хрома устойчивыми у них являются соединения, отвечающие высшей степени окисления +6. Их окси-

ды MoO_3 и WO_3 вследствие высоких степеней окисления являются кислотными оксидами, им отвечают в качестве гидроксидов кислоты: H_2MoO_4 — молибденовая и H_2WO_4 — вольфрамовая.

С возрастанием порядкового номера элемента в подгруппе хрома точка плавления металлов возрастает. Вольфрам — самый тугоплавкий из металлов. Он используется для изготовления нитей накала электролампочек. Ничтожная испаряемость вольфрама при высоких температурах обеспечивает долговечность нити накала. Но если извлечь такую нить из перегоревшей лампочки и внести в пламя, то на ней появляется желтый налет оксида вольфрама (VI).

§ 72. Железо

Химический знак — Fe. Порядковый номер — 26.

Атомная масса — 56. Строение атома: $(36) \begin{smallmatrix} 2 & 8 & 14 & 2 \end{smallmatrix}$

При химических реакциях от атома железа, кроме 2 электронов наружного слоя, могут отрываться электроны предпоследнего слоя. В соединениях железо обычно проявляет степени окисления +2 и +3.

О физических свойствах железа можно судить по железным гвоздям. Это металл серебристо-белого цвета. Железо очень пластично, легко куется и вытягивается в проволоку. Среди других металлов железо выделяется магнитными свойствами: оно притягивается магнитами и само намагничивается, если кусок железа обмотать проволокой и пропустить по ней электрический ток.

Если железную проволоку нагревать, пропуская через нее электрический ток нарастающей силы, то сначала проволока все более провисает, так как от нагревания железо расширяется. Но как только температура достигает 910 °C, проволока внезапно натягивается, т. е. железо сжимается. При этой температуре расположение атомов в кристаллической решетке меняется, решетка уплотняется¹ и обыкновенное железо, или α -железо, превращается в другую аллотропную модификацию — γ -железо. Оно в отличие от α -железа не магнитно и способно науглероживаться, т. е. впитывать атомы углерода. Получается твердый раствор углерода в железе, в котором атомы углерода размещаются в кристаллах железа в промежутках между атомами железа. В состоянии твердого раствора γ -железо может удержать не более 2% углерода.

При температуре выше 1500 °C железо плавится, превращаясь в подвижную, легко растекающуюся жидкость. Жидкое железо еще больше поглощает углерод, чем твердое γ -железо.

¹ Координационное число железа в α -железе — 8, а в γ -железе — 12, т. е. в кристаллах α -железа каждый атом железа соприкасается только с 8 другими атомами, а в кристаллах γ -железа — с 12.

Расплавленное железо растворяет до 4% углерода. При затвердевании сплавов железа с углеродом растворенный углерод может выделиться в виде графита или в виде соединения с железом — карбида железа Fe_3C или же остаться в твердом растворе.

Железо образует два ряда соединений:

FeO
Оксид
железа (II)

$\text{Fe}(\text{OH})_2$
Гидроксид
железа (II)

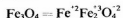
$\text{FeCl}_2, \text{FeSO}_4$ и др.
Соли железа (II)

Fe_2O_3
Оксид
железа (III)

$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Гидроксид
железа (III)

$\text{FeCl}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др.
Соли железа (III)

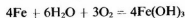
Кроме оксидов FeO и Fe_2O_3 , железо образует с кислородом соединения промежуточного состава, в котором оно содержится частью в двух-, частью в трехвалентном состоянии:



В кислороде железо горит, разбрасывая искры — раскаленные частички железной окалины Fe_3O_4 , а при накаливании на воздухе окисляется с поверхности, образуя окисную в виде корки, отслаивающейся под ударами молота при ковке. Искры, вырывающиеся при точке стального инструмента, выбрасывающиеся при разливке чугуна, представляют собой раскаленные частички той же окалины. Во всех этих случаях происходит одна и та же реакция:



Рассмотрим отношение железа к воде и кислороду при обычных температурах. Поместим три железных гвоздя: один — в закупоренную пробирку с сухим кислородом, другой — в пробирку с водой, предварительно прокаленной для удаления растворенного в ней кислорода, а третий — в пробирку с кислородом, опрокинутую в сосуд с водой. В двух первых пробирках с железом не произойдет никаких изменений, а в третьей железо заржавеет, и уровень воды в ней поднимется. Это означает, что кислород расходуется на ржавление железа. Получается желто-бурая ржавчина, состоящая главным образом из гидроксида железа (III):

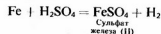


Ржавеет не только погруженная в воду часть гвоздя. Отдельные пятнышки ржавчины появляются и на выступающем над водой сухом конце его.

Из этих опытов следует, что при обычных температурах ни сухой кислород, ни вода в отсутствие кислорода на железо не действуют. Во влажном воздухе и в воде, содержащей растворенный кислород, железо ржавеет, покрываясь рыхлой, легко отслаивающейся коркой ржавчины. Эта корка проницаема для газов и паров, а поэтому не защищает металл от дальнейшего их действия. Наоборот, достаточно

появиться на железном изделии пятнышко ржавчины, как она, притягивая влагу из воздуха, лишь ускоряет дальнейшее ржавление. Ржавление железных предметов, раз начавшись в одном месте, постепенно распространяется дальше.

В электрохимическом ряду напряжений железо расположено до водорода. Поэтому оно растворяется в разбавленной серной и соляной кислотах, вытесняя из них водород и образуя соответствующую соль, в которой оно двухвалентно:

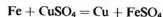


или сокращенное ионное уравнение:

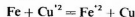


Но концентрированная серная и азотная кислоты на железо при обыкновенной температуре не действуют благодаря образованию на поверхности металла плотных пленок из нерастворимых в этих кислотах соединений железа.

Железо вытесняет из водных растворов солей медь и другие металлы, расположенные правее в электрохимическом ряду напряжений, например:

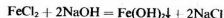


или сокращенное ионное уравнение:



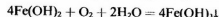
При этом, как и при растворении в кислотах, железо переходит в ионы в степени окисления +2.

Соединения железа. Соли двухвалентного железа в растворе имеют слабо-зеленоватую окраску, свойственную гидратированным ионам Fe^{2+} . При приливании к раствору соли двухвалентного железа, например хлорида железа (II), раствора щелочи выпадает белый хлопьевидный осадок гидроксида железа (II):

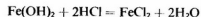


или сокращенное ионное уравнение... ?

На воздухе осадок тотчас зеленеет, а затем буреет вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III):



Гидроксид железа (II) в избытке щелочи не растворяется. Но он легко растворяется в кислотах, превращаясь в соли двухвалентного железа:

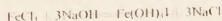


или сокращенное ионное уравнение... ?

Гидроксид железа (II) является, таким образом, основанием.

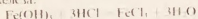
Растворы солей трехвалентного железа, например хлорида железа (III), имеют желтую окраску. При приливании к раствору такой

соли раствори щелочи выпадает желто-бурый осадок гидроксида железа (III):



или сокращенное ионное уравнение: ?

Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах, образуя соли трехвалентного железа:



или сокращенное ионное уравнение... ?

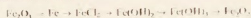
Гидроксид железа (III) является, таким образом, основанием, как и гидроксид железа (II). Но гидроксид железа (III) — более слабое основание, чем гидроксид железа (II) и соли железа (III). Степень гидролиза солей железа (II) и солей железа (III). Соли железа (II) гидролизуются в растворе слабо, а соли железа (III) — настолько сильно, что гидролиз доходит до образования коллоидных частиц гидроксида железа (III). Вспомним, как мы получили его коллоидный раствор. Желтая окраска растворов солей трехвалентного железа принадлежит не ионам трехвалентного железа, а коллоидным частицам гидроксида железа (III). В концентрированных растворах щелочей Fe(OH)_3 растворяется подобно Al(OH)_3 и Cr(OH)_3 , образуя ферриты MeFeO_4 (подобно MeFeAlO_4 и MeFeCrO_4).

Таким образом, возрастание заряда ионов железа с +2 до +3 привело к упрочению связи его ионов с гидроксид-ионами.

Наиболее широко применяемая из солей железа — железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Его используют в промышленности красок, для пропитки древесины, чтобы предотвратить ее гниение.

Железо — второй по распространенности в природе металл (после алюминия). Промышленное значение в качестве железных руд имеют главным образом красный железняк Fe_2O_3 и магнитный железняк Fe_3O_4 . Но запасы железных руд наша страна занимает первое место в мире. Они залегают на Урале, в Курской области, в Криворожье и в других местах. Железо входит в состав растительных и животных организмов. Оно содержится в гемоглобине крови, переносит кислород из легких в ткани, и необходимо для образования в растениях хлорофилла, хотя в состав его не входит. При недостатке железа в почве растения перестают образовывать хлорофилл и утрачивают зеленую окраску.

1. Опишите а) физические, б) химические — свойства железа.
2. Напишите уравнения реакций железа с растворенным а) бромоводородной кислотой, б) нитратом серебра.
3. При побелеании цинков и стей используют раствор медного купороса. Можно ли готовить и хранить его в железных ведрах?
4. Как отличить соли двухвалентного железа от солей трехвалентного железа, если обе соли растворены в воде?
5. Опишите свойства гидроксидов железа.
6. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно было бы осуществить следующие превращения:



§ 73. Применение железа

На практике железо применяется в виде сплавов с углеродом и другими элементами. Современная металлургическая промышленность производит железные сплавы разнообразного состава.

Железные сплавы разделяются на чугуны и стали.

Чугун хрупок, как стекло; сталь же можно ковать, прокатывать, волочить, штамповать. Различие в механических свойствах чугуна и стали зависит прежде всего от содержания в них углерода: в чугуне содержится более 2%, углерода, а в стали — менее 2%.

В чугуне содержится углерода больше, чем железо может удержать его при затвердевании в виде твердого раствора, и излишек углерода при затвердевании расплавленного чугуна выделяется в виде пластинчатых кристаллов графита (рис. 55). Тонкие полоски на рисунке — это и есть разрезанные поперек пластинки графита. При ударе такой чугуны дробится на куски вдоль графитовых пластинок, как если бы они были трещинами. На изломе кусков чугуна мы обнаруживаем тусклый серый цвет графита.

Из чугуна отливают станины машин, маховые колеса, плиты, трубы.

При введении в чугун перед разливкой в формы незначительного количества магнезии графит выделяется не в виде пластинок, а в виде шарообразных включений (рис. 56). Так получается высокопрочный чугун, лишенный хрупкости обычного серого чугуна. Из него можно изготовлять такие ответственные детали, как коленчатые валы судовых двигателей.

На этом примере мы познакомились с изменением свойств сплавов через изменение формы, величины и расположения кристаллов со-

Рис. 55. Серый чугун под микроскопом



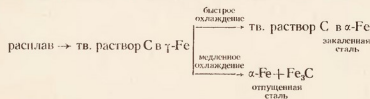
Рис. 56. Шарообразный чугун под микроскопом



ставных частей сплава. Этот способ называется модифицированием, а добавки, вызывающие модифицирование, — модификаторами.

Улучшение механических свойств сплавов путем изменения размеров и расположения кристаллов происходит и без модификаторов — при ковке.

Сталь. В состав стали входит меньше 2% углерода, т. е. столько, сколько может удержаться в γ -железе в виде твердого раствора. Поэтому при затвердевании расплавленной стали графит не выделяется, а сначала получается насыщенный твердый раствор углерода в γ -железе. Дальнейшее зависит от скорости охлаждения сплава. При медленном охлаждении до комнатной температуры γ -железо превращается в α -железо, но так как углерод в α -железе практически нерастворим, то твердый раствор распадается на свободное от углерода железо и карбид железа. При быстром же охлаждении γ -железо также успевает (хотя бы не полностью) превратиться в α -железо, но углерод не успевает выделиться из кристаллов. Получается пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе (закалка стали):



Застывшие в кристаллах железа атомы углерода придают закаленной стали ее характерные свойства: высокую твердость, упругость, но вместе с тем хрупкость. Для снижения хрупкости стальное изделие подвергают отпуску. Его вновь нагревают до сравнительно невысокой температуры, вызывая частичный распад твердого раствора на свободное от углерода железо и карбид железа. Твердость при этом снижается мало, а хрупкость сильно.

На примере закалки и отпуска стали мы познакомились еще с одним способом изменять свойства сплавов без изменения их состава — с термической обработкой.

Свойства стали в закаленном состоянии зависят от содержания в ней углерода: чем больше в стали углерода, тем она тверже. Промышленность производит стали: мягкие, средней твердости и твердые. Мягкие стали и стали средней твердости применяются для изготовления кровельного железа, болтов, гвоздей и т. д., а твердые стали — для изготовления инструментов.

Легированные стали. Для придания сталям тех и других специальных свойств в состав сталей вводят другие элементы. Такие стали называются *легированными*, а добавочные элементы — *легирующими*.

Так, инструмент из обычной стали — резцы и сверла — не выдерживает сильного разогрева при скоростной обработке металлов: сталь отпускается, теряет твердость, и инструмент быстро тупится.

Для удержания углерода в состоянии твердого раствора при высоких температурах сталь легируют вольфрамом. Такая легированная сталь сохраняет закалку и при высоких температурах и называется быстрорежущей.

2. Опишите состав: а) чугуна, б) стали, свяжите с составом их свойства, а со свойствами — практическое применение.
3. Какие превращения происходят в стали: а) при закалке, б) при отпуске?
4. Что такое легированные стали, быстрорежущая сталь?
5. Однажды небольшой алмаз был сплавлен с железом. Что получилось? Как этим опытом была раскрыта химическая природа алмаза?
- 6*. При бросании в доску трех одинаковых гвоздей из олово и цинг о сорта стали первый согнулся, второй сломался, а третий вбился в доску. Какой термической обработке был подвергнут каждый гвоздь?

§ 74. Побочная подгруппа VIII группы

Восьмая группа периодической системы включает в себя три тройки, или триады, металлов (см. периодическую таблицу). Эти элементы стоят в середине больших периодов и являются связывающими звеньями между четным и нечетным рядом каждого периода:

Таблица 10

Период	Конец четного ряда	VIII группа	Начало нечетного ряда
IV	Cr Mn	Семейство железа Fe Co Ni	Cu Zn
V	Mo Tc	Платиновые металлы Ru Rh Pd	Ag Cd
VI	W Re	Os Ir Pt	Au Hg

В больших периодах элементы, смещенные к их середине, более сходны со своими непосредственными соседями, чем с выше- и нижестоящими элементами. Так, кобальт по химическим свойствам более сходен с железом и никелем, чем с нижестоящим ртутью. По этой же причине последний элемент каждой триады обнаруживает близкое сходство со следующим за ним первым элементом нечетного ряда: никель — с медью, палладий — с серебром, платина — с золотом.

Следствия лантаноидного сжатия в V периоде распространяются и на элементы VIII группы. Поэтому VIII группа подразделяется на два семейства: семейство железа (железо, кобальт, никель) и платиновые металлы (остальные шесть металлов). Металлы семейства железа в электрохимическом ряду напряжений расположены до по-

дорода и поэтому в свободном состоянии встречаются только в виде железных метеоритов, представляющих собой сплав этих трех металлов. Платиновые же металлы расположены вместе с золотом в конце электрохимического ряда напряжений и в природе встречаются только в свободном состоянии в виде сплава из всех шести металлов.

§ 75. Коррозия металлов

Изделия из металлов и их сплавов, кроме золота и платины, под действием воздуха, дождей, почвенной влаги могут разрушаться, образуя соединения, устойчивые к окружающей среде. Особенно сильному химическому воздействию подвергаются металлы и сплавы в аппаратах химической промышленности: здесь на металлы действуют кислород, кислоты, щелочи и другие вещества, часто при высоких температурах и повышенных давлениях.

● Разрушение металлов и сплавов вследствие химического взаимодействия с окружающей средой называется **коррозией** (от латинского слова «corrodere» — разъедать).

В результате коррозии качество изделия и сооружений ухудшается. Они могут стать даже совершенно непригодными к использованию. При громадном и все возрастающем количестве машин и металлических сооружений, применяемых в промышленности, в сельском хозяйстве и на транспорте, огромное значение имеет предохранение их от коррозии. Удлинение срока службы машин и сооружений увеличивает мощь нашего социалистического государства, ускоряет его продвижение по пути коммунизма. Поэтому постоянная борьба с коррозией представляет собой исключительно важную задачу. Но чтобы бороться с коррозией, нужно знать, как она протекает.

Коррозия металлов — это окислительно-восстановительный процесс, при котором атомы металла окисляются и переходят в ионы, например:



Что способствует и что препятствует коррозии? Выясним эти вопросы путем опытов, привлекая те сведения о равновесии железа, которые мы получили ранее.

Коррозия железа происходит, как нам известно, при участии кислорода и воды. Поместим железный гвоздь в пробирку, наполненную доверху водой и опорожненную, зажав отверстие пальцем, в сосуд с водой, после чего вытесним воду из пробирки кислородом. Таким же образом изготовим другие пробирки с такими же гвоздями, но вместо воды в пробирки и сосуды, в которые они будут опрокинуты, нальем раствор поваренной соли. В одном случае к этому раствору добавим немного раствора едкого натра. К одному из гвоздей заранее прикрутим мелкую проволоку, к другому — полоску цинка. Спустя пример-

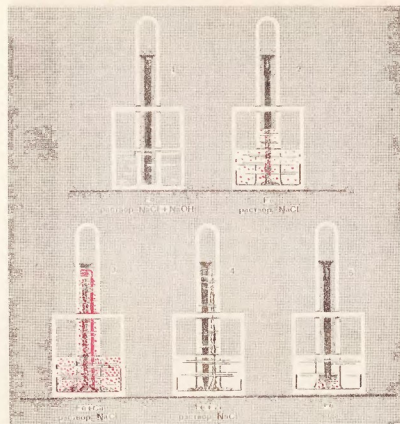


Рис. 57. Коррозия металлов

но суток мы увидим картину, представленную на рисунке 57. На нем указано, что погружено (железо, находящееся в контакте с цинком, с медью) и в какой раствор погружено (в воду, в раствор поваренной соли, без добавки или с добавкой едкого натра). О том, как протекала коррозия в каждом случае, вы можете судить по количеству析出的 кислорода, т. е. по поднятию уровня жидкости в пробирке и по характеру осадившегося в воде продукта коррозии.

Сравним результаты опытов 2 и 3. В обоих случаях железо находилось в одном и том же растворе, но в одном случае оно соприкасалось с медью, а в другом нет. И там и здесь произошла коррозия и осадился бурый осадок гидроксид железа (III). Но в опыте 2 количество полученного осадка, а в опыте 3 — много. Соответственно этому и расход кислорода в опыте 2 был мал, а в опыте 3 — много. Соответственно этому и уровень раствора в пробирке

поднялся невысоко, в опыте 3 — велик. Таким образом, коррозия, или ржавление железа, резко усиливается, когда оно соприкасается с медью.

Сравним теперь результаты опытов 2 и 4. В обоих случаях железо находилось в одном и том же растворе, но в одном случае оно соприкасалось с цинком, а в другом нет. Наблюдается сильная коррозия: много израсходовалось кислорода и получился обильный осадок. Но в опыте 2 осадок бурого цвета — это ржавчина. А в опыте 4 осадок получился чисто-белого цвета — это гидроксид цинка. Следовательно, в опыте 4 корродировало не железо, а цинк. Таким образом, железо практически не корродирует, если оно соприкасается с цинком.

Усиление коррозии в первом случае и прекращение во втором объясняется возникновением гальванических элементов. Так, при соприкосновении железа с цинком возникает гальванический элемент, в котором цинк, как более активный металл, будет окисляться, переходя в ионы Zn^{2+} , а отщепляющиеся от его атомов электроны будут перетекать на поверхность железа и восстанавливать ионы водорода, содержащиеся в омывающем металл растворе. Водород на поверхности железа либо выделяется в свободном виде, либо его атомы, не успев сцепиться в молекулы, окисляются растворенным в воде кислородом в воду. Обычно происходит последнее.

При соприкосновении железа с медью тоже возникает гальванический элемент, но в нем будет окисляться в качестве более активного металла железо. На поверхности обоих металлов и в соприкасающемся с ними слое раствора происходят следующие реакции:



Коррозия металла резко усиливается, если он соприкасается с каким-либо другим, менее активным металлом, т. е. расположенным в электрохимическом ряду напряжений правее его. Но коррозия резко ослабляется, если металл соприкасается с другим металлом, расположенным левее в электрохимическом ряду напряжений, т. е. более активным.

Сравним результаты опытов 1 и 2. Добавка к воде поваренной соли усилила коррозию железа — получилось много ржавчины и много израсходовалось кислорода. Добавка к раствору поваренной соли едкого натра, как видно из опыта 5, наоборот, ослабила коррозию — ржавчины получилось мало и кислорода израсходовалось немного.

Таким образом, скорость коррозии данного металла зависит, во-первых, от того, соприкасается или нет этот металл с каким-нибудь другим металлом и каким именно, а во-вторых, от состава омывающей металл среды.

Одни составные части омывающей металл среды, в частности ионы хлора, усиливают коррозию металлов, другие составные части могут ослаблять коррозию. Так, коррозия железа ослабляется в присутствии гидроксид-ионов.

В приморских местностях коррозия металлических сооружений идет энергичнее, чем вдали от моря. Это объясняется присутствием в морской воде хлорид-ионов. Брызги морской воды, испаряясь, выделяют в воздух кристаллики растворенных в морской воде солей, а эти кристаллики, растворяясь в водной пленке на металлах, доставляют в нее хлорид-ионы.

Теперь мы можем понять широко используемые на практике способы предупреждения коррозии, борьбы с нею.

Чем больше разнятся друг от друга по химической активности два соприкасающихся металла, тем сильнее корродирует более активный из них и тем надежнее защищен от коррозии второй, менее активный металл. Поэтому недопустимо, например, наличие в конструкции из алюминиевого сплава деталей из меди и ее сплавов (см. положение алюминия и меди в электрохимическом ряду напряжений). Если же таких вредных контактов в конструкции нельзя избежать, то стараются обезредить эти контакты, например нанесением на них лакокрасочных покрытий. Защитным действием более активных металлов на менее активные пользуются для предохранения от коррозии подземных трубопроводов и корпусов судов. К трубопроводам присоединяют, а с борта судна при длительных стоянках опускают в воду слитки из сплавов металлов, расположенных близко к началу электрохимического ряда напряжений — магния или цинка.

Для предохранения неметаллических изделий от коррозии их изолируют от внешней среды, покрывая лаками, красками, смазками, защитными слоями других металлов. Покрытие должно быть стойким в данной среде, достаточно плотным и иметь хорошее сцепление с металлом.

В некоторых случаях скорость коррозии можно значительно снизить, введя в действующую жидкую среду в небольшом количестве вещества, способствующие образованию на поверхности металла защитной пленки. Такие вещества называют *ингибиторами* — замедлителями коррозии. Наибольшее применение нашли органические замедлители коррозии. Введение их, например, в соляную кислоту позволяет хранить и перевозить ее в стальной таре вместо хрупких стеклянных бутылей. Соляная кислота с добавкой ингибитора нашла применение для очистки котлов от накипи и очистки поверхности металлов от ржавчины и окислы. Оксиды металлов в ней растворяются, а металл не растворяется. Воду, поступающую в паровые котлы, обезвреживают, удаляя из нее растворенный кислород.

- ? 1. Как изменяется течение коррозии в опыте 4, если в пробирку будет помещена такая же полоска цинка, но не связанная с железом? Ответ мотивируйте.
- ▲ 2. Перечислите известные вам способы борьбы с коррозией металлов.

■ Составьте описи предметов, обслуживающих вас дома, в которых применены металлы и сплавы. В каждом случае укажите, как связано данное применение металла с его физическими свойствами. Не забудьте включить в перечень также предметы, как зеркало, медицинский термометр, электрическую лампочку. Отметим случаи коррозии этих предметов, если они наблюдались.

§ 76. Понятие о металлургии

Вы изучили общие свойства металлов, познакомились более подробно со свойствами некоторых из них: натрия и калия, кальция, алюминия, хрома и железа. Рассмотрим теперь, как получают металлы и их сплавы в промышленности.

Наука о промышленных способах получения металлов называется металлургией, соответствующие заводы — металлургическими, отрасль промышленности — металлургической или просто металлургией.

Металлургию подразделяют на *черную* (железо и его сплавы) и *цветную* (цветные металлы). Цветные металлы в соответствии с их свойствами делят на легкие, тяжелые, благородные, редкие и др. К легким металлам относят титан, алюминий, магний, щелочно-земельные и щелочные металлы; к тяжелым — медь, свинец, никель, цинк, олово; к благородным — золото, серебро, металлы платиновой группы.

Из чего получают металлы и их сплавы на заводе?

Соединения химических элементов в виде простых веществ или соединений, из которых на данном уровне техники экономически целесообразно получать металлы, топливо, химические продукты, строительные и другие материалы, называются *месторождениями полезных ископаемых, месторождениями металлов — рудными месторождениями*. Добычей из недр земли полезных ископаемых занята горная (горнодобывающая) промышленность.

Металлические руды, как и другие полезные ископаемые, часто содержат наряду с полезными веществами также такие, которые не имеют практического значения и затрудняют переработку. С развитием промышленности природные запасы богатых руд истощаются, и приходится все шире использовать сырье с низким содержанием ценных веществ. Больные руды приходится *обогащать*, т. е. удалять всю или часть пустой породы.

Важнейшая стадия металлургического производства — получение металла или сплава из его соединений химическими методами. Для проведения этой стадии руду предварительно готовят, например крупнокусковые руды измельчают, а пылевидные спекают. Заключительная стадия ряда металлургических производств — обработка полученного металла давлением или литьем, термическая обработка и т. д.

Металлургическая наука исследует все эти стадии производственного процесса. При этом она опирается на химию, физику, минералогию, геологию и другие естественные науки.

В настоящее время используют в машиностроении главным образом сплавы железа — стали. На их долю приходится более 90% общей массы применяемых металлов. В течение XX в. приобрели большое значение как добавки к стальным марганец, хром, никель, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам. Стали с такими добавками называются *легированными* (от латинского слова «лигаре» — связывать, соединять).

Среди цветных металлов первые два места по размерам производства сейчас занимают медь и алюминий. Мировое производство меди растет. Это объясняется тем, что медь обладает такими свойствами, как высокая электропроводность и теплопроводность, прочность, стойкость к коррозии, хорошие литейные качества. Она представляет собой замечательный материал для изготовления всевозможного электротехнического оборудования. На эти нужды расходуется примерно половина всей продукции металлургических заводов. Сплавы меди используют как конструкционные материалы в химическом аппаратостроении, для изготовления точных приборов, в автомобильной промышленности. Однако медь дефицитна и дорога. Поэтому стремятся заменять ее другими металлами, в частности алюминием.

Бурное развитие алюминиевой промышленности объясняется в первую очередь тем, что малая плотность алюминия удачно сочетается с другими его свойствами — прочностью, сплавов, стойкостью против коррозии, хорошими литейными качествами. Некоторые сплавы алюминия не уступают по прочности стали при меньшей в 2,5–3 раза плотности.

Широкому применению алюминия способствует значительная распространенность его в природе, относительная легкость добычи алюминиевых руд, быстрая совершенствования технологии. Алюминий — самый дешевый из цветных металлов.

Паряду с алюминием получают большое значение два других легких металла: магний и титан.

Магний образует с алюминием сверхлегкие и одновременно прочные сплавы. Получены сплавы на основе магния, отличающиеся стойкостью к коррозии, выдерживающие высокую температуру. Их применяют как конструкционные материалы в самолетостроении, при изготовлении электротехнического оборудования.

Легкие сплавы на основе титана сохраняют прочность при более высоких температурах, чем алюминиевые и магниевые. Вследствие этого их используют при изготовлении отдельных частей реактивных двигателей. Высокая коррозионная устойчивость, титановых сплавов открыла им дорогу в химическое аппаратостроение.

Для новых областей техники — атомной, ракетной, электронной — необходимы бериллий, ниобий, вольфрам, молибден, литий и другие металлы.

7. Месторождения каких полезных ископаемых находятся в вашей области, крае, республике? Имеются ли месторождения металлических руд и каких?
8. На какие естественные науки опирается металлургия? Мотивируйте свой ответ.
9. Что изучает металлургия как наука?
10. Пользуясь справочными таблицами, сопоставьте плотности легких и тяжелых цветных металлов.
11. Какие легированные стали вам известны? Какие изделия из этих сталей применяют в быту?
12. Составьте таблицу, в которой сопоставите химические, физические и экономические данные о легких металлах и областях их применения.

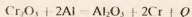
§ 77. Способы промышленного получения металлов

Современная металлургия охватывает производство очень большого числа продуктов — около 75 металлов и на их основе многих тысяч сплавов. Способы их промышленного получения многочисленны и разнообразны. Однако перед металлургией стоят две общие задачи: восстановление металла из его оксида или какого-либо другого соединения и отделение металла от других одновременно образующихся веществ. Так, при доменном производстве восстанавливают железо из его оксидов и чугуны отлеивают от шлака.

Путь от руды к металлу складывается часто из десятков последовательно осуществляемых разнообразных механических и химических операций, начиная с обогащения руды и кончая очисткой металла. *Каким способом решаете основную задачу — восстановление металла?*

В промышленности для восстановления железа и многих цветных металлов — цинка, свинца и др. — используют в качестве восстановителей *каменнотопливный кокс и оксид углерода (II)*. Восстановление происходит при высоких температурах, иногда сопровождается растворением углерода в металле и образованием карбидов. Так, в восстановленном железе растворяются углерод и образующийся карбид железа Fe_3C . Аналогично протекает восстановление углеродом марганца, хрома, ванадия и некоторых других металлов.

Если необходим сплав с малым содержанием углерода, то часто применяют в качестве восстановителей металлы. Например, хром восстанавливают из оксида хрома (III) алюминием:



Реакция начинается после подогрева смеси порошков оксида хрома (III) и алюминия. Она протекает с выделением большого количества теплоты, достаточной для расплавления хрома. Вместо алюминия можно использовать более дешевый кремний.

Восстановление металлов из их соединений другими металлами или кремнием называется металлотермией.

Металлотермические способы получили широкое распространение. Кроме хрома, так получают марганец, титан и некоторые другие металлы. В качестве восстановителей, кроме алюминия и кремния, применяют магний, натрий.

Восстановление алюминием называется алюминотермией.

Металлы, отличающиеся большой химической активностью, образуют очень прочные соединения с кислородом и другими элементами. Получение их восстановлением углеродом затруднительно или невозможно вследствие образования соединений углерода с металлом. Также не всегда возможно и часто неэкономично получать такие металлы металлотермическим методом. Их получают *электролизом*.

Электрохимический способ получения металлов широко применяется в промышленности. Посредством электролиза получают щелочные и щелочноземельные металлы, алюминий, магний, бериллий.

Электролиты не должны содержать ионы водорода, так как при электролизе водных растворов солей на катоде выделяется не металл, а водород (вспомните электролиз водного раствора нитрата калия). Электролит не должен содержать также ионы металлов, способные при данных условиях электролиза выделяться на катоде и загрязнять продукт. Поэтому большое внимание уделяют чистоте веществ, подвергаемых электролизу. Получение их часто составляет наиболее сложную часть всей цепи операций в производстве металла из руды.

Электрохимический способ применяют и для очистки, *рафинирования* металлов, полученных другими методами. Так, из меди, загрязненной примесями никеля и железа, отливают аноды. Их помещают в ванну с электролитом, содержащим серную кислоту и сульфат меди (II). При прохождении через ванну постоянного электрического тока на катоде (медной пластине) осаждается чистая медь.

Таковы основные методы восстановления металлов, применяемые в промышленности. Процессы восстановления углеродом или металлами протекают при высоких температурах и объединяются в *группу пирометаллургических*. Перевод полезных компонентов руды в раствор и выделение продукта в чистом виде посредством электролиза относится к *гидрометаллургическим* процессам.

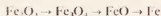
7. Составьте уравнения реакций восстановления металлов всеми известными вам способами.
8. Каковы технические и экономические достоинства и недостатки металлотермии по сравнению с восстановлением углеродом топлива?
9. Какие требования предъявляют к составу электролитов при получении металлов?
10. Как вы объясните, что электрохимические методы получения металлов получили широкое применение только в XX в., хотя реакции были известны уже в начале XIX в.?

§ 78. Производство чугуна

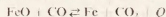
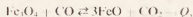
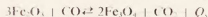
При восстановлении железа в доменных печах образуется чугун, в машиностроении использующий в основном сталь. Поэтому большую часть чугуна перерабатывают в сталь. Производство стали, таким образом, осуществляется в две стадии.

Рассмотрим химические реакции, посредством которых получают из железной руды чугун.

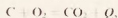
При восстановлении железа из оксида железа (III) сначала образуется оксид железа (II, III), затем оксид железа (II) и, наконец, железо:



В качестве восстановителя используют оксид углерода (II):



Он образуется в доменной печи из камешнугольного кокса. Кокс горит с образованием оксида углерода (IV):

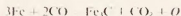


который взаимодействует с раскаленным коксом с образованием оксида углерода (II):



Оксиды железа реагируют также непосредственно с коксом, но так как поверхность соприкосновения оксидов железа с твердым восстановителем значительно меньше, чем с газом, то основную роль в восстановлении железа играет оксид углерода (II).

При высокой температуре железо частично переходит в карбид железа:



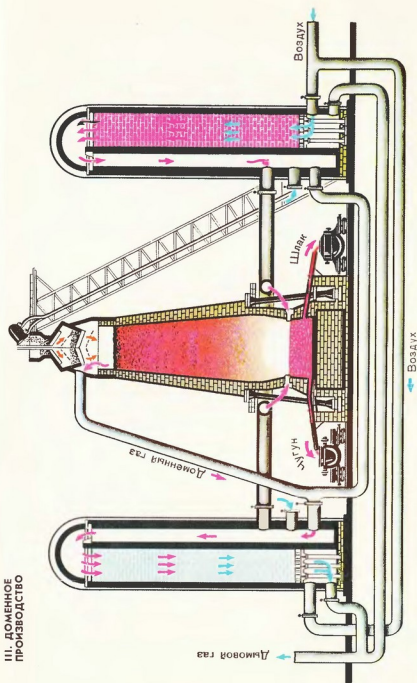
Карбид железа и углерод растворяются в железе. Образуется относительно легкоплавкий сплав (температура плавления снижается, содержание $4,3\%$ углерода, 1140°C , тогда как чистого железа 1540°C).

Что происходит с примесями, содержащимися в железной руде и в камешнугольном коксе?

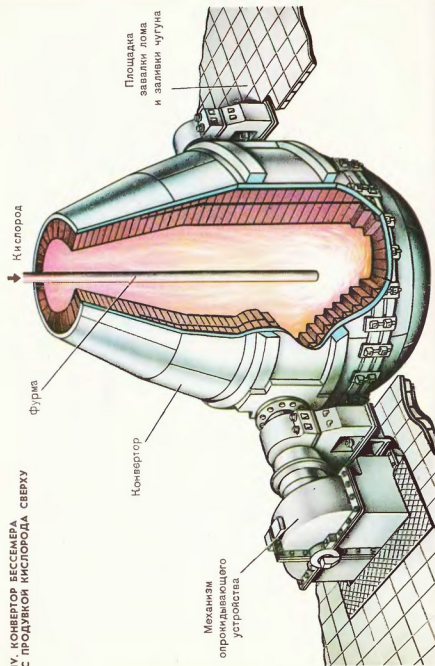
Кремний, марганец, фосфор и сера частично восстанавливаются из их оксидов, растворяются и реагируют с железом. Образуется жидкий чугун — сплав железа с углеродом, кремнием, марганцем, фосфором и серой.

Оксиды кальция, магния и алюминия в данных условиях не восстанавливаются и не плавятся, но, взаимодействуя друг с другом, образуют легкоплавкие силикаты, алюминаты, алюмосиликаты: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{CaO})_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и др. Большая часть серы превращается в сульфид кальция. Эти соединения не растворяются в жидком чугуне. Они образуют шлак. Для получения легкоплавкого шлака в руде добавляют флюсы: известь или известняк, разлагающийся в доменной печи с образованием извести. Температура начала шлакообразования около 1000°C .

Рассмотрим условия, которые необходимо поддерживать для того, чтобы рассмотренные реакции протекали быстро и соответственно производительность доменной печи была высокой.



III. ДОМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО



Вы знаете, что скорость химических реакций увеличивается при повышении концентрации реагирующих веществ, увеличении поверхности их соприкосновения и повышении температуры.

Как повысить концентрацию оксидов железа?

Железные руды в большинстве случаев обогащают, т. е. разделяют на *концентрат* — продукт с повышенным содержанием оксидов железа, и *хвосты*, состоящие из пустой породы.

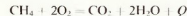
Для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих веществ плавильные материалы (руда, кокс, флюсы) должны состоять из кусков небольших размеров. Желательно, чтобы они не очень отличались друг от друга по крупности, так как только при соблюдении этого условия процесс протекает равномерно.

Поэтому концентраты, которые получают в виде мелких зерен, мелкозернистые руды и мелочь, образующаяся при измельчении крупных кусковых руд, предварительно спекают. Для этого их смешивают с углем, при сжигании которого создаются необходимые температурные условия. Процесс спекания называется *агломерацией*.

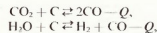
К спекаемой смеси добавляют известняк. При нагревании он переходит в известь, и пустая порода частично ошлаковывается. Получается так называемый *офлюсованный агломерат*. При его использовании уменьшается расход дорогого металлургического кокса и повышается производительность доменной печи (почему?).

Для повышения концентрации оксида углерода (II) воздух, подаваемый в печь, обогащают кислородом. Благодаря этому уменьшается концентрация азота в образующейся газовой смеси, увеличиваются скорости сгорания кокса и образования оксида углерода (II).

Концентрации реагирующих веществ увеличивают посредством подачи в доменную печь природного газа, содержащего метан. Метан сгорает:



Оксид углерода (IV) и водяной пар реагируют с раскаленным коксом:



и доменный газ обогащается восстановителями.

Таким образом, благодаря применению кислорода и природного газа увеличивается скорость реакций и производительность доменной печи и экономится дорогой металлургический кокс.

Каков оптимальный температурный режим?

Руководствуясь законом о зависимости скорости химических реакций от температуры, можно заключить, что каждую из многочисленных реакций, протекающих в доменном, следует проводить при возможно более высокой температуре в соответствии с особенностями той или иной реакции. Эта задача решается посредством предварительного подогрева воздуха до 1000°C и выны и обогащения его кислородом.



Рис. 58. Доменная печь (схема)

Теплота экзотермических реакций используется посредством теплообмена: горячий газ проходит снизу вверх через жидкие чугун и шлак и далее через плавленные материалы, перемещающиеся противотоком сверху вниз.

Температура плавленных материалов постепенно повышается, и создаются оптимальные условия для протекания восстановительных реакций, образования чугуна и шлака, а в нижней части печи — оксида углерода (II). Восстановление железа начинается при температуре около 300 °С. Температура доменного газа на выходе из печи всего лишь около 200 °С — благодаря противотоку теплота используется достаточно полно. В доменном газе содержится много оксида углерода (II). Его используют как топливо для подогрева воздуха.

Доменная печь — аппарат непрерывного действия. Ей придают конусообразную форму, чтобы образующиеся внизу газы равномерно распределялись как по горизонтальному сечению, так и по высоте печи, омывая непрерывно движущиеся сверху плавленные материалы.

Их загружают в печь порциями (колошами) через засынную аппарат (рис. 111). Он устроен так, чтобы доменные газы не могли вырваться при загрузке печи в атмосферу. Плавленные материалы поступают сначала в верхнюю воронку, из нее при опускании конуса — в нижнюю и затем уже в печь. В этот период сообщение с атмосферой закрыто конусом верхней воронки.

Подогретый воздух подается через фурмы в верхнюю часть горна печи (рис. 58). Благодаря высокой температуре горение кокса и образование оксида углерода (II) протекает очень быстро.

Воздух предварительно подогревается продуктами горения доменного газа в аппаратах, называемых *регенераторами*. Это высокие башни, выложенные изнутри огнеупором и заполненные насадкой из уложенных с просветом кирпичей (рис. 59). Доменный газ и необходимый для его сжигания воздух поступают в камеру сжигания, расположенную внутри регенератора. Образовавшийся горячий газ отдает тепло насадке. После того как она нагреется до высокой температуры, выпуск доменного газа и воздуха в воздухоподогреватель прекращают и начинают пропускать в обратном направлении воздух. Когда насадка охладится, воздухоподогреватель снова включают на разогрев. Для того чтобы горячий воздух поступал в домну непрерывно, необходимо иметь при каждой домне два и более регенератора (рис. 111).

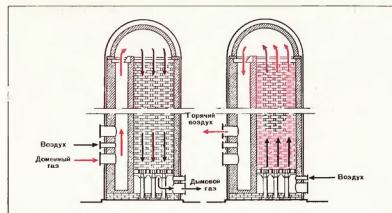


Рис. 59. Воздухоподогреватели (схема)

Все операции по подготовке шихты, ее взвешиванию, загрузке домны, периодическому выпуску шлака и чугуна и др. механизированы.

В Советском Союзе построены самые крупные в мире доменные печи, полезный объем которых (т. е. объем, заполненный плавленными материалами и продуктами плавки) доведен до 3200 м³. В год такая печь выплавляет более 2 млн. т чугуна. Проектируются и строятся доменные печи объемом 5000 м³. Увеличение объема печи и соответственно количества выплавляемой в сутки продукции приводит к повышению производительности труда.

Чтобы управлять таким сооружением, как крупный доменный пех, необходима полная, достоверная и своевременная информация о составе и количестве газов и твердых материалов, о температурах, давлении и т. д. Ее можно получить, только установив в цехе большое число автоматических контрольно-измерительных приборов. Их показания передают на пульт.

Для характеристики работы доменного пеха используют рядом показателей, из которых важнейшими являются коэффициент использования полезного объема (число кубических метров полезного объема печи, приходящегося на 1 т чугуна в сутки, — «кипо») и удельный расход кокса.

2. В результате каких реакций в домне образуются оксиды углерода?
3. Какую роль в доменном процессе играет противоточное движение материалов?
4. Какие реакции протекают в домне: а) между газами и твердыми телами, б) между твердыми телами?
5. В чем преимущество офлюсованного агломерата по сравнению с ранее применявшейся шихтой?

6. От чего зависит температурный режим в доменной печи?
7. Перечислите все способы увеличения скорости реакций, протекающих в доме.
8. Какими средствами добиваются снижения удельного расхода кокса?
9. Почему нельзя загружать в дому сильно измельченные материалы?
10. Чем объясняется, что одну доменную печь одновременно обслуживают, как правило, три регенератора?
11. Полезный объем домы — 2700 м³, кипо — 0,80. Какова суточная производительность домы?
12. Какие из принципов, положенных в основу доменного производства, можно отнести к общим принципам химического производства, какие — к принципам производства вообще?

§ 79. Производство стали

Сырьем для выплавки стали служат как жидкий чугун, поступающий из доменного цеха, так и твердый и железный лом.

Чугун, предназначенный для переработки в сталь, называют *перелыным*. Его состав колеблется в широких пределах. Максимальное содержание углерода в чугуне 4,4%, кремния — 1,75%, марганца — 1,75%, фосфора — 0,30%, серы — 0,07%.

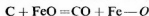
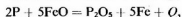
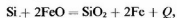
В сталеплавильной печи содержание углерода, кремния и марганца нужно понизить до десятых долей процента. В стали должно остаться возможно меньше серы и фосфора: сера вызывает краснотелость (образование трещин при горячей механической обработке), фосфор — хладноломкость (хрупкость стали при обыкновенной температуре).

Перелд чугуна осуществляется посредством реакций окисления, проводимых при высоких температурах. Источником кислорода служат воздух и оксиды железа, содержащиеся в металлических отходах и железной руде, добавляемых к чугуну.

Железо, концентрация которого в чугуне значительно выше, чем других веществ, частично окисляется:



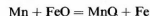
Оксид железа (II), перемешиваясь с расплавом, окисляет кремний, марганец, фосфор и углерод:



Оксид фосфора (V) соединяется с оксидом кальция, сера переходит в сульфид кальция.

После завершения окислительных реакций в жидком сплаве содержится еще оксид железа (II), от которого его необходимо освободить. Кроме того, нужно довести до установленных норм содержание в стали углерода, кремния и марганца. Этого достигают, добавляя

так называемые *раскислители*, например ферромарганец (сплав железа с марганцем), ферросилиций, алюминий. Марганец, например, реагирует с оксидом железа (II):



При каких условиях следует вести плавку стали, чтобы получить высококачественную сталь, расходовать возможно меньше теплоты на единицу стали, вести процесс возможно более быстро, с высокой производительностью?

Большое значение для увеличения скорости перелда имеет обогащение воздуха кислородом или полная замена воздуха кислородом вследствие повышения концентрации реагирующих веществ и одновременного повышения температуры. Кроме того, при использовании кислорода сталь получается значительно более высокого качества, так как в ней уменьшается количество растворенного азота.

Для скорости данного процесса, в котором участвуют вещества в газообразном, жидком и твердом состоянии, очень большое значение имеет величина поверхности соприкосновения реагирующих веществ, которую необходимо увеличивать.

Процесс целесообразно вести при возможно более высоких температурах, для того чтобы ускорить расплавление твердых исходных материалов и увеличить скорости всех реакций.

В промышленности сталь получают тремя способами.

По одному из способов — кислородно-конверторному — процесс ведется без использования внешнего источника теплоты, только за счет теплоты экзотермических реакций; по второму — мартеновскому — используется также теплота горения топлива; по третьему — процесс ведется в электропечах.

Кислородно-конверторный способ. Кислородный конвертор (рис. IV) представляет собой аппарат, выполненный из стальных листов, сваренных между собой, и выложенный изнутри огнеупорным кирпичом.

Это аппарат периодического действия. Через горловину в него загружают металлолом, заливают жидкий чугун, после чего опускают фурму, через которую подают кислород под давлением около 10 ат. В процессе выплавки засыпают порциями известь.

Температура повышается за счет теплоты экзотермических реакций. Благодаря большой поверхности соприкосновения кислорода и жидкого чугуна и высокой температуре кремний, марганец, углерод и другие элементы быстро окисляются.

После окончания процесса, на что необходимо от 30 до 40 мин, конвертор наклоняют и через отверстие в верхней части выпускают готовую сталь, а через горловину сливают шлак.

Кислородные конверторы представляют собой высокопроизводительные аппараты. В них выплавляется сталь высокого качества. У нас в стране производство стали увеличивается преимущественно с использованием этого способа.

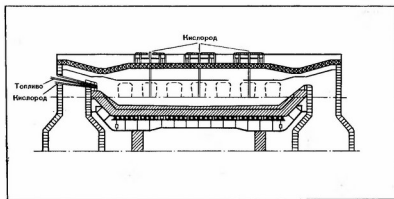


Рис. 60. Мартеновская печь.

В основу этого способа положены идеи Бессемера: поддерживать необходимую для быстрого протекания реакций температуру только за счет теплоты экзотермических реакций окисления кремния и других элементов и продувать окислитель через слой жидкого чугуна. Конверторы Бессемера были построены еще в 1856 г., но способ не получил широкого распространения и был вскоре вытеснен мартеновским прежде всего потому, что при продувании воздуха через чугун получалась сталь низкого качества. Замена воздуха кислородом, ставшая возможной только в последние десятилетия в связи с созданием мощных кислородных установок, позволила успешно использовать идеи Бессемера в современных условиях.

Мартеновский способ. Основным источником теплоты при этом способе служит газообразное или жидкое топливо (мазут). Поэтому процесс гибок, его используют для передела чугунов самого различного состава и производства сталей многих марок.

Плавильное пространство мартеновской печи (рис. 60) представляет собой ванну, перекрытую сводом из огнеупорного кирпича. В передней стенке печи находятся загрузочные окна, через которые завалочные машины загружают в печь шихту, в задней стенке — отверстие для выпуска стали. С обеих сторон ванны расположены каналы для подвода топлива и воздуха и отвода продуктов горения.

Для повышения температуры пламени газообразное топливо и воздух предварительно подогревают в регенераторах.

Расход топлива сокращается, и производительность печи повышается при использовании кислорода. Его добавляют к воздуху, а также вводят непосредственно в жидкую ванну.

В мартеновской печи процесс длится примерно в 12 раз дольше, чем в кислородном конвертере. Капиталовложения, необходимые для сооружения мартеновских печей, значительно больше, чем для конверторов с кислородным дутьем, и производительность мартеновских печей значительно ниже. Но в них можно перерабатывать

сырье любого химического состава, использовать различные виды топлива и давать сталь высокого качества.

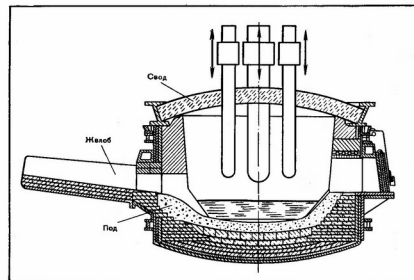
Производство стали в электропечах. Применение электрической энергии как источника теплоты в производстве стали позволяет поддерживать в печах более высокую температуру, точно ее регулировать, создавать восстановительную среду. В электропечах можно выплавлять любые стали, но особое значение электроплавка приобретает в связи с производством легированных сталей. Потери легирующих элементов в электропечах меньше, чем в других печах, в них можно выплавлять стали, содержащие тугоплавкие металлы — вольфрам, молибден и др.

В промышленности применяют преимущественно дуговые печи (рис. 61), в которых теплота получается вследствие образования электрической дуги между электродами и шихтой.

Разливка стали. Выплавленную в печи сталь выпускают в ковши. Из ковшей сталь разливают в изложницы, где она кристаллизуется. Образовавшиеся слитки извлекают из изложниц, нагревают и прокатывают на обжимных станах (бланингах, слябингах). Таким образом, переработка жидкой стали в заготовки складывается из многих операций, каждая из которых выполняется периодически и связана с большими затратами труда. При этом расходуется много топлива и теряется немало стали.

Разработан и широко применяется *непрерывный способ получения заготовок*. Жидкую сталь заливают из ковша в охлаждаемый водой

Рис. 61. Дуговая печь



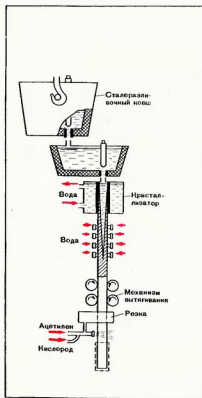


Рис. 62. Непрерывная разливка стали

кристаллизатор (рис. 62). Из нижней части его вытягивают заготовку. После затвердевания ее разрезают на куски желательной длины. Способ непрерывной разливки стали требует значительно меньших капиталовложений, чем периодический. Весь процесс ускоряется, качество стали повышается.

Рассмотренные металлургические процессы особенно эффективны, когда они соединяются в цепь, включающую подготовку шихты в виде офлюсованного агломерата, мощные доменные печи с применением кислорода и природного горючего газа, непрерывный транспорт жидкого чугуна к ряду кислородных конвертеров, которые почти без промежуток, один за другим, выдают сталь, поступающую на установку непрерывной разливки.

1. От чего зависит скорость реакции при перелите чугуна в сталь и как воздействуют на скорость реакции?
2. Каково влияние кислорода из сталелитейных процессов?

§ 80. Производство алюминия

Алюминий был открыт и впервые получен в свободном состоянии в 1825 г. взаимодействием калия и хлорида алюминия, т. е. *металлотермическим* методом. В 1854 г. началось его промышленное получение с применением в качестве восстановителя натрия. Но этот способ давал крайне дорогой продукт (почему?).

Производство алюминия начало быстро расти после открытия *электролитического способа*. Первый завод по этому способу был пущен в Швейцарии (1888 г.). Алюминий получают из оксида алюминия. Это вещество плавится при очень высокой температуре (2050 °С), поэтому электролизу подвергают раствор оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Такой электролит относительно легкоплавков и обладает высокой электропроводностью. При оптимальной температуре около 950 °С в электролите растворяется мало алю-

миния, при повышении же температуры растворимость алюминия быстро увеличивается, что ведет к большим потерям металла.

При электролизе на катоде выделяется жидкий алюминий:



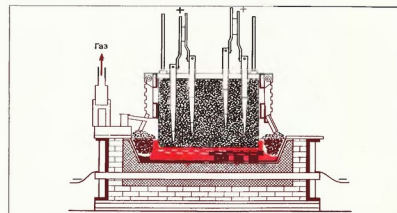
На применяемом на заводах угольном аноде образуются оксиды углерода.

Железо и кремний образуют с алюминием соединения, понижающие его пластические свойства и стойкость к коррозии. Поэтому для электролиза пригоден только чистый оксид алюминия, свободный от оксидов железа и оксида кремния (IV).

Важнейшим сырьем для производства оксида алюминия служат бокситы. В Советском Союзе крупные месторождения бокситов имеются в Тихвинском районе Ленинградской области, на Урале и в Северном Казахстане. У нас в стране создано производство алюминия из нефелина — щелочного алюмосиликата. Месторождения нефелиновых пород находятся в СССР на Кольском полуострове, в Красноярском крае и Кемеровской области. На Кольском полуострове нефелин входит в состав апатито-нефелиновой породы. Она подвергается обогащению с целью получения апатита — сырья для производства фосфорных удобрений. Из отходов выделяют нефелиновый концентрат, из него получают оксид алюминия. Щелочи, содержащиеся в сырье, превращают в соду и поташ, кремнезем служит для получения цемента.

Промышленный электролизер (рис. 63) представляет собой стальную ванну прямоугольной формы, выложенную внутри огнеупорным кирпичом и блоками из угольной массы. В нижние блоки закладывают стальные стержни, концы которых выводят из ванны наружу. Собирающийся на дне ванны жидкий алюминий служит катодом. Над

Рис. 63. Промышленный электролизер для выплавки алюминия



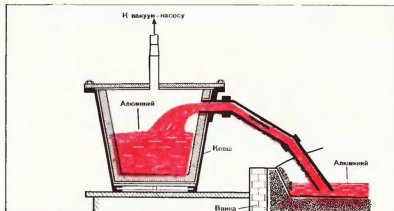


Рис. 64. Вакуумный ковш для извлечения алюминия из ванны

слоем жидкого алюминия находится расплавленный электролит, в который сверху опущен угольный анод. Электрический ток подводится к аноду через стальные пиллары (стержни). Анод постепенно сгорает, поэтому его наращивают, загружая в алюминиевый кожух анода углеродистую массу. Сверху и со стороны боковых стенок электролит вследствие охлаждения окружающим воздухом застывает, образуя силовую корку. Для выхода образующихся при электролизе газов в корке пробивают отверстия.

Электролизер работает непрерывно, но оксид алюминия загружают в ванну порциями. Предварительно его насыпают на корку электролита и периодически извлекают корку пневматическими молотками. Примерно через 2—3 суток накопившийся алюминий сливают в ковш (рис. 64), из которого предварительно отсасывают воздух. Жидкий алюминий по трубе засасывается в ковш, а затем из него разливают по формам.

Для производства алюминия требуется очень много электроэнергии — на лучших установках расходуется 15 000 *квт·ч* на 1 т алюминия. С увеличением мощности электролизеров уменьшаются потери тепла в окружающую атмосферу, следовательно, понижается удельный расход энергии, легче механизировать отдельные стадии производства, выше производительность труда.

Управление процессом электролиза связано с большими трудностями, обусловленными прежде всего тем, что в ходе процесса изменяется состав электролита, загрузка сырья и выгрузка алюминия происходят периодически и т. д.

Создание алюминиевой промышленности в СССР связано с осуществлением разработанного под руководством В. И. Ленина плана электрификации. Первенцем советской алюминиевой промышленно-

сти — Волховский алюминиевый завод имени С. М. Кирова был пущен в 1932 г.

Алюминий, полученный электролизом, загрязнен железом, кремнием, неметаллическими и газообразными примесями. Алюминий более высокой чистоты получают посредством очистки переплавкой и электролизом. Широко применяется дуралюмин — сплав алюминия с медью, магнием и марганцем. Из дуралюминов изготавливают листы, проволоку, трубы. Из литейных сплавов наиболее широко применяют силумины — сплавы алюминия с кремнием, которые хорошо свариваются.

?

1. Каким требованиям должен отвечать электролит, применяемый для производства алюминия?
- ▲ 2. На производство 1 т алюминия было израсходовано 1,92 т оксида алюминия. Каковы потери оксида алюминия в производстве?

§ 81. Развитие металлургической промышленности в СССР

В 1913 г. Россия занимала пятое место в мире по производству чугуна и стали. За годы, прошедшие после Великой Октябрьской социалистической революции, проделана громадная работа. По производству чугуна и стали СССР вышел на второе место в мире. Создана мощная цветная металлургия. По темпам роста производства металлов СССР обогнал все капиталистические страны. Металлургическая промышленность располагает богатейшими запасами сырья. Развитие металлургии в СССР происходит на основе новейших достижений науки и техники, многие из которых рассмотрены в этой главе.

Программа Коммунистической партии Советского Союза, принятая XXII съездом КПСС, так формулирует задачи металлургии: «Дальнейшее быстрое увеличение производства металла и топлива, составляющих фундамент современной промышленности, но-прежнему останется одной из важнейших народнохозяйственных задач. За 20 лет черная металлургия достигнет уровня, позволяющего выплавлять примерно 250 млн. т стали в год. Производство стали должно покрывать полностью растущие потребности народного хозяйства в соответствии с достигнутым к тому времени уровнем технического прогресса. Особенно ускорится производство легких, цветных и редких металлов, namного увеличится выпуск алюминия и его применение в электрификации, машиностроении, строительстве и в быту. Будут совершенствоваться старые металлургические базы на Урале и в Украине, завершится строительство третьей металлургической базы в Сибири, создаются новые базы на основе освоения железных руд Курской магнитной аномалии и в Казахстане.

■

Пользуясь материалом данной главы, а также сведениями, полученными по другим предметам, подготовьте сообщение о роли металлургии в создании материально-технической базы коммунизма в нашей стране. Особо отметьте роль технического прогресса металлургии и покажите влияние металлургии на развитие всего народного хозяйства.

6

ОБЩИЕ НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изучив неорганическую химию, вы одновременно познакомились с некоторыми наиболее важными областями ее применения в промышленности и сельском хозяйстве, с ролью химии в создании материальной базы коммунистического общества. Вы познакомились также с некоторыми общими принципами химического производства и материального производства в целом.

Подведем при вашем активном участии некоторые итоги.

§ 82. Связь науки и производства

Из того, что вы изучили в курсах химии, физики, биологии и др., вы знаете, что материальное производство в нашей стране непрерывно совершенствуется. Это утверждение подтверждается данными о развитии химического производства и металлургии в последние годы.

1. Охарактеризуйте наиболее важные достижения в сернокислотном производстве: а) в структуре сырьевой базы, б) в интенсификации процесса обжига кончедана, в) в окислении оксида серы (IV).

2. Какие изменения в доменном и сталеплавленном производствах позволили существенно уменьшить расход кокса на выплавку чугуна, повысить производительность доменных печей, ускорить во много раз процесс плавки стали и повысить производительность сталеплавленных печей?

3. На какой основе рождались эти и другие усовершенствования производственных процессов? Почему они сравнительно быстро внедрялись в промышленность?

Это объясняется коренным изменением взаимоотношений науки и производства. Если еще совсем недавно многие усовершенствования появлялись как итог многолетних эмпирических поисков, то теперь наука достигла такой высоты и развитие ее идет такими быстрыми темпами, что представляется возможность совершенствовать материальное производство на научной основе. Развитие теоретических наук, открытие новых явлений и новых закономерностей лежат в основе современного научно-технического прогресса. Теоретическая химия, физика и математика являются тем фундаментом, на который опирается развитие химического производства.

Ярким примером значения теоретической науки для химического производства может служить влияние ученых о химическом равновесии и химической кинетике.

Но для того чтобы достижения теоретических наук превратились в производственные достижения, необходимо знать не только строение вещества, но и закономерности протекания химических реакций. Нужно также знать, как наиболее целесообразно осуществить ту или иную реакцию в производстве, как получить продукт с заданными свойствами при возможно более низкой себестоимости и при возможно большей производительности труда. Нужно ответить на следующие вопросы: из какого сырья и посредством каких реакций целесообразно производить данный продукт? При каких условиях процесс протекает с возможно большей скоростью и возможно более высоким выходом продукта? Какой должна быть технологическая схема производства, конструкция машин и аппаратов? Как организовать контроль процесса, управление им? Как обеспечить гигиенические условия работы с любыми веществами, в том числе с вредными?

Весь круг этих вопросов входит в задачу *инженерной науки — химической технологии*, которая в свою очередь включает ряд самостоятельных научных дисциплин. Именно благодаря развитию в последние годы технологии, открытию новых технологических закономерностей и явлений удается быстро реализовать достижения теоретических наук в производстве. Создание таких, например, производств, как синтез аммиака, стало возможным только на основе химической технологии, которая открыла рациональный способ осуществления реакции при неблагоприятном равновесии (циркуляционный метод), дала решение такой сложной задачи, как конструирование гигантских колонн синтеза аммиака с производительностью 1500 т аммиака в сутки.

Связь науки с производством на современном этапе развития нашего общества кратко характеризуют формулой: наука превращается в непосредственную производительную силу.

§ 83. Некоторые закономерности химической технологии

Знакомясь с производством таких важных продуктов, как серная кислота, аммиак, азотная кислота, минеральные удобрения, чугун, сталь, алюминий, вы встретились с рядом общих закономерностей химической технологии. Теперь, сопоставив эти производства, нетрудно сформулировать их.

Очень большое значение имеет выбор сырья. Химическая промышленность и металлургия имеют возможность перерабатывать в один и тот же продукт различные виды сырья. В промышленности применяют различные приемы подготовки сырья к его переработке: обогащение сырья, очистку и др. Ведущее значение в решении сырьевой проблемы имеет задача *комплексного использования сырья*.

1. Перечислите виды сырья, используемого в изученных вами металлургических и химических производствах.
2. Чем обосновывается выбор сырья для изученных вами производств?
3. Какое значение имеет комплексное использование сырья?
4. Приведите примеры подготовки сырья в химическом производстве: обогащения, измельчения, спекания и т. д.

На основании учения о химическом равновесии технология определяет зависимость *равновесно*, т. е. максимально возможного, *выхода продукта* от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления. Благодаря этому, во-первых, отпадают бесплодные поиски решения задачи в области, запрещенной состоянием химического равновесия и, во-вторых, становятся ясными условия, при которых теоретически возможно получить нужный продукт.

Знакомясь с историей становления производства синтетического аммиака, вы встретились с такими бесплодными поисками.

1. Охарактеризуйте основную причину, почему даже в лабораториях в течение более ста лет не удавалось успешно осуществить такую простую на вид реакцию, как синтез аммиака.
2. В связи с этим сформулируйте принцип получения высокого выхода продукта при невозможности сдвинуть равновесие в благоприятную сторону.

Знать, обратима ли реакция или необратима, как зависит равновесный выход от определяющих его условий, — это первый и необходимый шаг, но недостаточный. Необходимо еще иметь данные о *скорости процесса*. Учение о химической кинетике дает основные данные для выбора оптимальных условий ведения реакций и расчета аппаратов.

1. Рассмотрите, чем руководствуются при выборе оптимальных концентраций реагирующих веществ: а) при обжиге железная, б) при получении оксида серы (VI), в) при синтезе аммиака.
2. Составьте изученные вами производственные процессы, в которых стремятся к созданию большой поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Какие методы применяются для увеличения поверхности?
3. На основе чего определяется оптимальная температура: а) обжига железной, б) окисления оксида серы (IV), в) синтеза аммиака, г) обжаривания золотой кислоты из оксидов азота, д) выплавки стали?
4. Чем определяется выбор давления: а) при синтезе аммиака, б) при получении азотной кислоты?
5. Какие закономерности проведения каталитических реакций вам известны? Рассмотрите три реакции: окисление оксида серы (IV), синтез аммиака и окисление аммиака.

Познакомившись лишь с очень небольшим числом производств, вы увидели, как разнообразны *технологические схемы* и аппаратура в химическом производстве. Это связано, разумеется, со свойствами перерабатываемого сырья, с крайним разнообразием условий переработки химическими способами. Из большого числа вопросов мы здесь ограничимся только постановкой трех:

1. Сопоставив изученные периодические и непрерывные процессы, отметьте преимущества и недостатки тех и других.
2. Почему в химической промышленности и металлургии считают целесообразным использовать аппараты большой мощности?
3. Что дает применение противотока?

Для повышения производительности труда и снижения себестоимости продукции химические производства и другие отрасли производства *механизмируются*.

Современное химическое производство оснащено множеством измерительных приборов, посредством которых судят о температуре и давлении, о количествах веществ и уровнях жидкостей в аппаратах, о скорости движения материала через аппараты, о составе исходных веществ, о ходе реакций, о качестве получаемых продуктов и т. д. Для удобства наблюдения показаний приборов — термометров, газоанализаторов и др. — они передаются на общий щит. На щит ставят приборы, которые записывают показания измерений и позволяют иметь систематические данные о всех изменениях в течение процессов. На щит выводят также всевозможные механизмы, посредством которых управляют ходом процесса, например вентили, служащие для изменения количества поступающих в аппараты жидких и газообразных веществ, приборы для регулирования нагревания и т. п. Благодаря *централизации контроля и управления* наблюдение за ходом процесса и поддержание заданного режима работы аппаратов облегчается.

Более совершенной системой управления процессом является такая, при которой заданный режим поддерживается *автоматически*. Автоматически действующие механизмы поддерживают все время температуру, давление, концентрации и т. д. в заданных пределах. Роль человека сводится к пуску в действие аппаратов, контролю за их работой и исправлению неполадок, если они появляются. Благодаря автоматизации управления растет производительность труда, а режим производства приобретает исключительную устойчивость, что имеет большое значение для повышения выхода продукта и его качества. В настоящее время многие сернокислотные, азотные и другие химические заводы в СССР полностью автоматизируются.

- ❓ 1. На основании каких признаков выбирают сырье для данного производства в данном районе?
- ▲ 2. Какое значение имеют для технологии: а) химические уравнения, б) термохимические уравнения?
3. Какие условия течения химических реакций в производстве называются оптимальными?
4. Чем определяется выбор оптимальной температуры: а) для обжига железная, б) для окисления оксида серы (IV), в) для поглощения оксида серы (VI)?
5. Какой катализатор можно назвать оптимальным?
6. Почему стремятся строить химические аппараты большой мощности?
7. В чем отличие непрерывного процесса и аппарата непрерывного действия от периодического процесса и аппарата периодического действия? Приведите примеры процесса и аппаратов обоих типов, привлекая сведения и из лабораторных опытов.
8. Приведите примеры применения противотока в производстве и объясните его значение.
9. Почему пологителные бани заполняют насадкой, что она собой представляет?
10. Как используется теплота химических реакций? Приведите примеры.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕС

периоды	ряды	Г Р У П П Ы				
		I	II	III	IV	V
I	1	1 H ВОДОРОД 1,00797				
II	2	3 Li ЛИТИЙ 6,939	4 Be БЕРИЛЛИЙ 9,012	5 B БОР 10,811	6 C УГЛЕРОД 12,01115	7 N АЗОТ 14,007
III	3	11 Na НАТРИЙ 22,990	12 Mg МАГНИЙ 24,312	13 Al АЛЮМИНИЙ 26,982	14 Si КРЕМНИЙ 28,086	15 P ФОСФОР 30,974
IV	4	19 K КАЛИЙ 39,102	20 Ca КАЛЬЦИЙ 40,08	21 Sc СКАНДИЙ 44,956	22 Ti ТИТАН 47,90	23 V ВАНАДИЙ 50,942
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,37	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,72	32 Ge ГЕРМАНИЙ 72,59	33 As МЫШЬЯК 74,922
V	6	37 Rb РУБИДИЙ 85,47	38 Sr СТРОНЦИЙ 87,62	39 Y ИТРИЙ 88,905	40 Zr ЦИРКОНИЙ 91,22	41 Nb НИОБИЙ 92,906
	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,868	48 Cd КАДМИЙ 112,40	49 In ИНДИЙ 114,82	50 Sn ОЛОВО 118,69	51 Sb СУРЬМА 121,75
VI	8	55 Cs ЦЕЗИЙ 132,905	56 Ba БАРИЙ 137,34	57 La ЛАНТАН 138,91	58 Hf ГАФНИЙ 178,49	59 Ta ТАНТАЛ 180,948
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,967	80 Hg РУТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,37	82 Pb СВИНЕЦ 207,19	83 Bi ВИСМУТ 208,980
VII	10	87 Fr ФРАНЦИЙ [223]	88 Ra РАДИЙ [226]	89 Ac АКТИНИЙ [227]	104 Ku КУРЧАТОВИЙ [264]	
ВЫШЕЕ ОКСИДЫ		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ					RH₄	RH₃
* ЛАНТАНОИДЫ		58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,907	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,35
* АКТИНОИДЫ		90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 U УРАН 238,03	93 Np НЕПУТУНИЙ [237]	94 Pu ПУТОНИЙ [242]
						63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96
						95 Am АМЕРИЦИЙ [243]

КИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Э Л Е М Е Н Т О В						
VI	VII	VIII				
	(H)					2 He ГЕЛИЙ 4,003
8 O КИСЛОРОД 15,9994	9 F ФТОР 18,998					10 Ne НЕОН 20,183
16 S СЕРА 32,064	17 Cl ХЛОР 35,453					18 Ar АРГОН 39,946
24 Cr ХРОМ 51,996	25 Mn МАРГАНЕЦ 54,938	26 Fe ЖЕЛЕЗО 55,847	27 Co КОБАЛЬТ 58,933	28 Ni НИКЕЛЬ 58,71		
34 Se СЕЛЕН 78,96	35 Br БРОМ 79,904					36 Kr КРИПТОН 83,80
42 Mo МОЛИБДЕН 95,94	43 Tc ТЕХНЕЦИЙ [99]	44 Ru РУТЕНИЙ 101,07	45 Rh РОДИЙ 102,905	46 Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4		
52 Te ТЕЛЛУР 127,60	53 I ИОД 126,904					54 Xe КСЕНОН 131,30
74 W ВОЛЬФРАМ 183,85	75 Re РЕНИЙ 186,2	76 Os ОСМИЙ 190,2	77 Ir ИРИДИЙ 192,2	78 Pt ПЛАТИНА 195,09		
84 Po ПОЛОНИЙ [210]	85 At АСТАТ [210]					86 Rn РАДОН [222]
RO₃		R₂O₇		RO₄		
RH₂		RH				
64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,924	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,50	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,930	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУЛИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04
96 Cm КУРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛЬИФОРНИЙ [249]	99 Es ЭЙЗЕНШТЕЙНИЙ [254]	100 Fm ФЕРМИЙ [253]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [256]	102 No НОБЕЛИЙ [259]
						71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97
						103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [257]

1. Реакции обмена между растворами электролитов

Опыт 1. К 2—3 мл раствора хлорида железа (III) прилейте такой же объем раствора едкого натра. Что наблюдаете? Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций.

Опыт 2. К 1—2 мл раствора сульфата натрия прилейте такой же объем раствора серной кислоты и слегка нагрейте. Осторожно понаблюдайте выходящийся газ (какой это газ?) и полярность над окислом натрия пробирку влажную лакмусовую бумажку. Как изменился цвет бумажки? Почему? Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций.

Опыт 3. В пробирку с 2—3 мл раствора едкого натра прибавьте 2—3 капли раствора фенолфталеина. Какая появилась окраска и почему? Затем приливайте небольшими порциями, перемешивая, раствор серной кислоты до обесцвечивания. Почему раствор обесцвечился? Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций.

Опыт 4. Пользуясь имеющимися на столе реактивами, получите: а) гидроксид меди (II), б) сульфат бария. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения протекших реакций.

2. Испытание растворов солей индикатором

В три пробирки налейте по 1 мл растворов: нитрата свинца, карбоната натрия и хлорида натрия. Промойте стеклянную палочку в стакане с дистиллированной водой и с помощью ее перенесите каплю каждого раствора на синюю и красную лакмусовые бумажки. Отметьте, в какой цвет окрашивается лакмусовая бумажка от действия на нее каждым из указанных растворов.

3. Получение аммиака и опыты с ним

Опыт 1. Соберите прибор (см. описание прибора ниже). В ступке перемешайте равные по объему количества хлорида аммония и гидроксид кальция (объем смеси должен быть около $\frac{1}{3}$ пробирки). Осторожно понаблюдайте смесь. Запах какого вещества вы ощущаете?

Пересыпьте приготовленную смесь в пробирку, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива так, чтобы дно пробирки было немного выше отверстия. (В каких случаях так укрепляется пробирка?) На газоотводную трубку прибора наденьте сухую пробирку. Почему пробирка для собирания аммиака перевернута вверх дном?

Пробирку со смесью прогрейте сначала всю, а потом нагревайте ее в том месте, где лежит смесь хлорида аммония и гидроксид кальция. Обратите внимание на появление капель воды на стенках пробирки около пробки.

Когда пробирка, надетая на газоотводную трубку, наполнится газом (об этом вы узнаете по появлению запаха у отверстия пробирки), медленно снимите ее, сейчас же закройте отверстие большим пальцем и опустите в сосуд с водой. Отнимите палец под водой. Что наблюдаете? Почему вода поднималась в пробирке? (Поднятие воды можно

ускорить покачиванием пробирки.) Снова закройте пальцем отверстие под водой и выньте пробирку из воды.

Опыт 2. К полученному раствору аммиака прилейте каплю раствора фенолфталеина или испытайте раствор лакмусовой бумажкой. Появлением каких ионов в растворе можно объяснить изменение окраски индикатора?

Опыт 3. Снова нагрейте смесь хлорида аммония и гидроксид кальция в том же приборе и поднесите к отверстию газоотводной трубки стеклянную палочку, смоченную соляной кислотой. Что наблюдаете? Сделайте то же самое, смочив другую стеклянную палочку концентрированной азотной кислотой. Напишите уравнения реакций.

4. Ознакомление со свойствами водного раствора аммиака

Опыт 1. В пробирку налейте 4—5 мл раствора аммиака в воде и добавьте в него 2—3 капли раствора фенолфталеина. Каков цвет раствора? Нагрейте этот раствор до кипения. Как изменился цвет раствора? Почему? Напишите уравнение реакции.

Опыт 2. Налейте в пробирку 4—5 мл раствора аммиака в воде. Добавьте в него 2—3 капли раствора фенолфталеина и приливайте к нему по каплям раствор серной кислоты до исчезновения малиновой окраски. Почему исчезла окраска? Напишите ионные уравнения реакций (полное и сокращенное).

Опыт 3. В пробирку налейте 2—3 мл раствора хлорида алюминия и добавьте столько же водного раствора аммиака. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакций (полное и сокращенное).

5. Взаимодействие солей аммония со щелочами

Налейте в пробирку 2—3 мл раствора сульфата аммония и добавьте столько же раствора едкого натра. Нагрейте жидкость в пробирке до кипения и осторожно поочередно выделяющийся газ. Поднесите к отверстию пробирки красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. Как изменилась окраска лакмусовой бумажки? Почему? Напишите уравнение реакции.

6. Ознакомление со свойствами ортофосфорной кислоты, фосфатов и гидрофосфатов

Опыт 1. Налейте в стакан 10—15 мл известковой воды и прибавляйте по каплям раствор ортофосфорной кислоты (1:20), все время перемешивая. Появляется помутнение вследствие образования нерастворимого в воде фосфата кальция; помутнение исчезает, так как образуется растворимый в воде дигидрофосфат кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$

Опыт 2. В три пробирки налейте по $\frac{1}{4}$ чайной ложки фосфата кальция, гидрофосфата кальция и дигидрофосфата кальция. Во все пробирки прилейте по 5 мл воды и перемешайте. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемые явления.

7. Ознакомление с азотными и фосфорными удобрениями

Опыт 1. Рассмотрите выданные вам образцы минеральных удобрений. Обратите внимание на различный цвет их, кристаллическое строение большинства удобрений.

Насыпьте в пробирку по $\frac{1}{4}$ чайной ложки каждого удобрения, прилейте в каждую пробирку по 5 мл дистиллированной воды и перемешайте. Одинакова ли растворимость выданных вам удобрений? Результаты наблюдений запишите в таблицу (см. стр. 180).

Рис. 65. Прибор для получения нитрата аммония



Название удобрения	Химическая формула	Внешний вид	Растворимость в воде при обычной температуре

Опыт 2. Проведите реакции, подтверждающие качественный состав аммиачной селитры. Налейте в пробирку $\frac{1}{2}$ чайной ложки аммиачной селитры и столько же медных опилок. Прилейте (осторожно!) несколько капель концентрированной серной кислоты. Что наблюдаете? Наличие каких ионов в аммиачной селитре подтверждает проведенная реакция? Напишите уравнения реакций.

В другую пробирку налейте 2–3 мл приотвернутого вами раствора аммиачной селитры и проведите испытания, описанные в работе 5 (стр. 179).

Опыт 3. Сделайте в пробирку полученный вами в опыте 1 раствор сульфата натрия и прилейте 5–6 капель раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакций (полное и сокращенное).

8. Ознакомление со свойствами карбонатов и гидрокарбонатов

Опыт 1. В три пробирки налейте пономую (чтобы только покрывало дно пробирки) карбоната натрия, карбоната магния и гидрокарбоната натрия. Во все пробирки прилейте по 1 мл разбавленной соляной кислоты. Что наблюдаете? В каждую пробирку внесите зажженную лучинку. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакций между карбонатами и соляной кислотой (полные и сокращенные).

Опыт 2. Соберите прибор, как показано на рисунке 66. Вылейте в пробирку (около 0,1 ее объема) гидрокарбоната натрия, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в латис штатива так, чтобы наклон был в сторону пробирки. (В каких случаях так укрепляют прибор?) Опустите конец газоотводной трубки до дна пробирки, заполненной на $\frac{1}{2}$ известковой водой. Нагрейте слегка всю пробирку с гидрокарбонатом натрия, после чего нагрейте сильнее ее в том месте, где лежит гидрокарбонат натрия. Наблюдаете ли изменения, происходящие в пробирке с гидрокарбонатом натрия и в пробирке с известковой водой. После помутнения известковой воды поднимите штатив с прибором и оставьте его, горелку выключите.

Какие вещества образовались при прокаливании гидрокарбоната натрия? Какая реакция происходила при пропускании оксида углерода (IV) в известковую воду? Напишите уравнения реакций.

Рис. 66. Прибор для разложения гидрокарбоната натрия



9. Качественная реакция на карбонат-ион

Опыт 1. В пробирку налейте 1 мл раствора карбоната натрия и прилейте столько же раствора хлорида бария. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

К образовавшемуся осадку прибавьте около 1 мл разбавленной соляной кислоты. Что наблюдаете? Какой газ выделяется? Напишите ионные уравнения реакций (полное и сокращенное).

Опыт 2. В пробирку налейте 1 мл раствора карбоната натрия и добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакций (полное и сокращенное).

К образовавшемуся осадку прилейте 0,5 мл разбавленной азотной кислоты. Что наблюдаете? Какой газ выделяется? Напишите ионные уравнения реакций (полное и сокращенное).

Опыт 3. Вам выданы три пробирки с растворами хлорида, карбоната и сульфата. Определите опытным путем, в какой пробирке находится карбонат. Напишите сокращенное ионное уравнение проведенной вами реакции.

Какое вещество можно использовать в качестве реагента на карбонат-ион?

10. Испытание растворов карбонатов и силикатов индикатором

Опыт 1. В одну пробирку налейте 1 мл раствора карбоната натрия, в другую — 1 мл силиката натрия.

Промойте стеклянную палочку в стакане с дистиллированной водой и с ее помощью перенесите каплю каждого раствора на красные лакмусовые бумажки. Отметьте, в какой цвет окрашивается лакмусовая бумажка от действия каждым из указанных растворов. Что можно сказать об основании проведенного вами исследования о силе угольной и кремниевой кислот? Напишите уравнения реакций гидролиза указанных в опыте солей.

11. Взаимодействие солей с металлами

Опыт 1. Налейте в одну пробирку около 2 мл раствора хлорида цинка, а в другую — столько же раствора нитрата свинца. В первую опустите кусочек свинца, предварительно очистив его поверхность ножом или напильником, а во вторую — кусочек цинка. Что наблюдаете? В какой из пробирок заметны изменения, свидетельствующие о протекании реакции?

Опыт 2. Налейте в одну пробирку около 2 мл раствора хлорида цинка, а в другую — столько же раствора хлорида меди (II). В первую пробирку опустите кусочек меди, а во вторую — кусочек цинка. Проведите те же наблюдения, какие проводили при выполнении опыта 1.

Опыт 3. Налейте в одну пробирку около 2 мл раствора нитрата свинца, а в другую — столько же раствора хлорида меди (II). В первую пробирку опустите кусочек меди, а во вторую — кусочек свинца. Проведите те же наблюдения, какие проводили при выполнении первых двух опытов.

Вспомните, с какими солями вступали в реакцию: 1) цинк, 2) свинец, 3) медь. Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

12. Получение сплава олова со свинцом

Положите в тигель кусочек олова и такой же кусочек свинца. Поместите тигель на кончик штатива и нагрейте в пламени горелки. Когда металлы начнут плавиться, размешайте их проволокой. Получится однородная жидкость. Вылейте ее в углубление, сделанное в куске доски. После охлаждения до комнатной температуры рассмотрите кусочек полученного сплава олова со свинцом. Сравните твердость сплава с твердостью олова и свинца.

13. Окрашивание пламени солями натрия и калия

Налейте в пробирку около 10 мл раствора хлорида натрия, а в другую пробирку — столько же раствора хлорида калия.

В пламени горелки тщательно прокалите железную проволоку. Смойте ее, опустив в пробирку с раствором хлорида натрия, инесите в пламя горелки. В какой цвет окрасилось пламя?

Проволоку промойте в соляной кислоте и снова хорошо прокалите. Теперь смочите проволоку в пробирке с раствором хлорида калия и внесите в пламя горелки. В какой цвет окрасилось пламя?

14. Превращение карбоната кальция в гидрокарбонат кальция и гидрокарбоната в карбонат

Приготовьте прибор для получения оксида углерода (IV).

Опыт 1. В пробирку налейте около 10 мл известковой воды и пропустите в нее оксид углерода (IV) до помутнения. Какое вещество образовалось в растворе? Про-

должайте пропускание оксида углерода (IV), пока раствор не станет прозрачным. Какие реакции происходят при длительном пропускании оксида углерода (IV) в известковую воду? Напишите уравнения этих реакций.

Опыт 2. Полученный в пробирке раствор гидрокарбоната калия разлейте в три пробирки. В одну из пробирок прилейте известковой воды, в другую — раствор карбоната натрия, а третью нагрейте до кипения. Что наблюдаете во всех трех пробирках? Объясните наблюдаемое. Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

15. Взаимодействие алюминия с кислотами и щелочами

Опыт 1. В две пробирки положите стружки или кусочки проволоки алюминия и прилейте в одну 3—4 мл раствора соляной кислоты, а в другую — столько же раствора серной кислоты. Если в какой-либо пробирке не будет происходить реакция, слегка подогрейте (осторожно!) содержимое пробирки в пламени горелки. Что наблюдаете? Какой газ выделяется? Напишите сокращенные ионные уравнения реакций и укажите, что окисляется и что восстанавливается.

Опыт 2. В пробирку с 2—3 кусочками алюминия прилейте раствор едкого натра или едкого кали. Если не будет происходить реакция, то пробирку слегка подогрейте. Какой газ выделяется?

16. Получение гидроксида алюминия, взаимодействие его с кислотами и щелочами

Опыт 1. В две пробирки налейте по 2—3 мл раствора соли алюминия и прилейте в обе пробирки столько же водного раствора аммиака. Что наблюдаете? Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

Опыт 2. В одну пробирку с осадком гидроксида алюминия приливайте небольшими порциями раствор соляной кислоты, взбалтывая содержимое пробирки. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемое явление. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции.

Опыт 3. В другую пробирку с осадком гидроксида алюминия приливайте небольшими порциями раствор едкого натра, взбалтывая содержимое пробирки. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемое явление. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции.

17. Испытание растворов солей алюминия индикатором

Исследуйте раствор сульфата алюминия (или хлорида алюминия) на лакмус. Сделайте вывод на основании исследования о силе гидроксида алюминия как основания. Напишите уравнение реакции гидролиза соли алюминия.

18. Получение гидроксида хрома (III), взаимодействие его с кислотой и щелочью

Проведите опыты по получению гидроксида хрома (III) и выяснению его химических свойств, аналогичные тем, какие вы делали в работе 16. На основании проведенных опытов сделайте вывод, к каким гидроксидам следует отнести гидроксид хрома (III). Напишите соответствующие уравнения реакций; отметьте цвет осадка.

19. Превращение хронатов в дихроматы и дихроматов в хронаты

Опыт 1. В пробирку налейте 2—3 мл раствора хромата калия (обратите внимание на цвет раствора) и прилейте около 1 мл раствора серной кислоты. Как изменился цвет раствора?

Опыт 2. В пробирку к полученному раствору дихромата калия (какого цвета?) прилейте около 2 мл раствора едкого кали. Как изменился цвет раствора?

Какой вывод можно сделать об условиях перехода хромата в дихромат и дихромата в хромат?

20. Окислительные свойства дихроматов (хромовой смеси)

В пробирку налейте 1—2 мл раствора дихромата калия (какого цвета?), добавьте около 1 мл раствора серной кислоты и 1—2 мл раствора сульфита натрия. Содержимое пробирки перемешайте. Как изменился цвет раствора? В какую степень окисления перешел хром? Что окислилось и что восстановилось при этой реакции? Напишите уравнение реакции.

21. Взаимодействие оксида железа (III) с кислотами

Испытайте действие растворов кислот соляной, серной и азотной на оксид железа (III). Что наблюдаете? Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

22. Получение гидроксидов железа, взаимодействие их с кислотами

Опыт 1. Пользуясь имеющимся на столе реактивами, получите гидроксид железа (II) и гидроксид железа (III). Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

Опыт 2. Испытайте действие кислот на полученные гидроксиды железа. Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

23. Окисление иона железа в степени окисления +2

Опыт 1. Получите небольшое количество гидроксида железа (II). Обратите внимание на цвет осадка. Наблюдаете изменение цвета гидроксида железа (II) в местах соприкосновения его с воздухом, объясните это явление и напишите уравнение реакции.

Опыт 2. В пробирку налейте около 2 мл раствора хлорида железа (II) и прилейте столько же хлорной воды. Как изменился цвет раствора? Объясните наблюдаемое явление. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции. Что окислилось и что восстановилось при этой реакции?

24. Взаимодействие солей железа (III) с роданидом аммония и солей железа (II) с красной кровяной солью

Опыт 1. К раствору хлорида железа (III) добавьте раствор роданида аммония NH_4CNS (соли роданистоводородной кислоты HCNS).

Как изменилась окраска раствора? Напишите сокращенное ионное уравнение этой реакции, учитывая, что один из продуктов реакции, роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, мало диссоциирует на ионы.

Опыт 2. К раствору хлорида железа (II) добавьте раствор красной кровяной соли $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Что наблюдаете? Напишите сокращенное ионное уравнение этой реакции, учитывая, что один из продуктов этой реакции, турбулентная синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, синего цвета, выпадает в осадок.

25. Испытание растворов солей железа индикатором

Испытайте раствор хлорида железа (II) или сульфата железа (II) на лакмус. Сделайте вывод о силе гидроксида железа (II) как основания. Напишите уравнение реакции гидролиза соли железа (II).

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНИЯ

Работа 1. Решение экспериментальных задач по теме «Теория электролитической диссоциации»

Задача 1. Проведите реакции между растворами:

- 1) Na_2CO_3 и HNO_3 , CuCl_2 и KOH , NaOH и H_2SO_4 ;
- 2) Na_2SO_4 и HCl , MgCl_2 и NaOH , KOH и HNO_3 ;
- 3) K_2CO_3 и H_2SO_4 , CuSO_4 и KOH , NaOH и HCl .

Напишите ионные уравнения реакций и дайте объяснение.

Задача 2. В пробирки налейте по 1 мл растворов:

- 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4 , KCl ; 2) ZnSO_4 , Na_2S , NaNO_3 ; 3) AlCl_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 .

Каждый раствор исследуйте лакмусовой бумажкой. Дайте объяснение полученным результатам и напишите ионные уравнения реакций.

Задача 3. Проведите реакции между: а) соляной кислотой и цинком, б) раствором нитрата калия и хлорной водой, в) раствором сульфида натрия и бромной водой. Напишите ионные уравнения реакций (полные и сокращенные) и укажите, что окисляется и что восстанавливается при каждой реакции.

Задача 4. Пользуясь имеющимися на столе реактивами, получите: а) сульфат бария, б) гидроксид железа (III), в) карбонат магния. Напишите ионные уравнения реакции (полные и сокращенные) и дайте объяснение.

Работа 2. Получение солей аммония

Опыт 1. Получение нитрата аммония. Напишите уравнение реакции получения нитрата аммония.

1. Приготовьте прибор, изображенный на рисунке 65.

2. В колбу на 100 мл налейте 30–35 мл водного раствора аммиака, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, укрепите на штативе и соедините с U-образной трубкой.

3. В U-образную трубку положите маленький кусочек лакмусовой бумажки и налейте через воронку раствор азотной кислоты — ровно столько, сколько показано на рисунке 65 (большее количество наливать нельзя, так как кислоту во время опыта может выбросить ток аммиака или засосать в колбу).

Воронку оставьте в прямом колене трубки для предупреждения выбрасывания брызг. U-образную трубку опустите в стакан со снегом или с холодной водой.

4. Нагрейте осторожно раствор аммиака. Следите за тем, чтобы аммиак выделялся спокойно и полностью поглощался азотной кислотой. В соответствии с этим регулируйте нагревание водного раствора аммиака.

5. Пропускайте аммиак до тех пор, пока жидкость не станет щелочной (лакмусовая бумажка окрасится в синий цвет). Тогда прекратите нагревание, жидкость из U-образ-

ной трубки вылейте в фарфоровую чашку и осторожно выпарьте до появления кристаллов нитрата аммония.

6. Жидкость профильтруйте, а кристаллы нитрата аммония отожмите между листами фильтровальной бумаги и сдайте учителю.

Опыт 2. Получение сульфата аммония. Напишите уравнение реакции получения сульфата аммония.

1. Соберите прибор, изображенный на рисунке 65.

2. В колбу на 100 мл налейте 30–35 мл водного раствора аммиака, закройте ее пробкой с газоотводной трубкой, укрепите в штативе и соедините с U-образной трубкой.

3. В U-образную трубку налейте через воронку раствор серной кислоты — ровно столько, сколько показано на рисунке 65 (ни в коем случае не больше). Воронку оставьте в прямом колене трубки для предупреждения выбрасывания брызг кислоты.

4. Аммиак пропускайте в серную кислоту до тех пор, пока он не станет выделяться через раствор серной кислоты.

5. В U-образную трубку осторожно по стенке прилейте воды (4–5 мл), раствор вылейте в фарфоровую чашку и выпарьте до появления кристаллов. Кристаллы перенесите на фильтр. Когда раствор стечет, промойте кристаллы на фильтре небольшим количеством холодной воды, отожмите между листами фильтровальной бумаги и сдайте учителю.

Работа 3. Определение минеральных удобрений

1. Приготовьте таблицу для определения удобрений, помещенную на странице 186 (исчертите графы, напишите их названия и названия удобрений).

2. Пользуйтесь от учителя набор удобрений и пронумерованными пакетиками.

3. Проведите испытания каждого удобрения, предусмотренные в таблице на странице 186, полученные результаты запишите.

4. Сравните записанные результаты с данными таблицы для определения удобрений и вызовите удобрения.

Работа 4. Решение экспериментальных задач по теме

«Азот и фосфор»

Задача 1. Проведите реакции, характерные: 1) для аммиака, 2) для азотной кислоты, 3) для нитрата аммония.

Задача 2. Докажите экспериментальным путем, что сульфат аммония и нитрат аммония нельзя смешивать с известью перед внесением этих удобрений в почву, и объясните почему. Напишите уравнения реакций.

Задача 3. Докажите опытным путем, что: а) в состав хлорида аммония входят ионы аммония NH_4^+ и ионы хлора Cl^- , б) в состав сульфата аммония входят ионы аммония NH_4^+ и сульфат-ионы SO_4^{2-} .

Задача 4. Вам выданы следующие удобрения: хлорид калия, аммиачная селитра и суперфосфат. На основании характерных реакций определите, в какой пробирке находится каждое из выданных веществ.

Задача 5. Из смеси хлорида аммония, сульфата аммония и нитрата аммония получите аммиак.

Задача 6. Проведите реакции, которые выражаются следующими ионными уравнениями: 1) $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$; 3) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$

Задача 7. Получите нитрат меди тремя способами.

Работа 5. Определение молекулярной массы углекислого газа

1. Внесите с точностью до 0,1 г сухую колбу вместе с подогнанной к ней пробкой (это масса колбы с воздухом).

2. Наполните колбу из аппарата Киппа или другого приготовленного прибора углекислым газом. Для этого опустите трубку на самое дно колбы и пропускайте газ в течение 2–3 мин, чтобы полностью вытеснить из колбы воздух. Проверьте зажатой спичкой, наполнилась ли колба газом. Выньте трубку из колбы и закройте ее пробкой. Закройте кран аппарата Киппа. Пробка должна дойти до черты, отмеченной на горлышке колбы.

Таблица для определения минеральных удобрений

Название	Внешний вид	Растворимость в воде	Взаимодействие раствора данного удобрения			Окрашивание пламени
			с серной кислотой и медью	с раствором хлорида бария и уксусной кислотой	с раствором щелочи (при нагревании)	с раствором нитрата серебра
1. Аммиачная селитра	Белая, кристаллическая, иногда слегка желтоватая масса или гранулы	Хорошая	Выделяется бурый газ	—	Ощущается запах аммиака	—
2. Натриевая селитра	Крупные бесцветные кристаллы	Хорошая	Выделяется бурый газ	Наблюдается небольшое помутнение (от примесей)	Запах аммиака не ощущается	Пламя окрашивается в желтый цвет (от примесей)
3. Сульфат аммония	Мелкие светлые серые кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет
4. Суперфосфат	Светло-серый порошок или гранулы	Растворяется частично	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, частично растворимый в уксусной кислоте	Запах аммиака не ощущается	Пламя окрашивается в желтый цвет (от примесей)
5. Кальцинит	Розовые кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	—	Запах аммиака не ощущается	Пламя окрашивается в желтый цвет. При рассмотрении пламени через синее стекло заметно фиолетовое окрашивание
6. Кальциевая соль	Бесцветные кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	—	Запах аммиака не ощущается	Пламя окрашивается в желтый цвет. При рассмотрении пламени через синее стекло заметно фиолетовое окрашивание

3. Взвесьте колбу с углекислым газом. Массу колбы с газом запишите.
4. Чтобы убедиться, что весь воздух вытеснен из колбы газом, пропустите газ второй раз в колбу и извлеките. Если масса не изменилась, наполнять третий раз не следует. Если же будет разница в массе, снова повторите наполнение колбы газом и снова взвесьте ее. Наполнение колбы газом прекратите лишь после того, как масса не будет изменяться.
5. Измерьте объем колбы. Для этого в колбу налейте воды до отмеченной на горлышке черты, затем воду перелейте в мерный цилиндр, показание запишите.
6. Запишите температуру в комнатном термометре и давление по комнатному барометру.
7. Рассчитайте, какой объем занял бы заключенный в объеме колбы газ (при н. у.), по формуле:

$$V_0 = \frac{p \cdot v \cdot T_0}{(T_0 + t) p_0}$$

8. Рассчитайте массу воздуха в объеме колбы, приняв среднюю молекулярную массу воздуха равной 29.
9. Рассчитайте, на сколько увеличилась масса колбы после наполнения ее углекислым газом.
10. Рассчитайте массу углекислого газа в объеме колбы.
11. Рассчитайте молекулярную массу углекислого газа из полученных выше данных.
12. Вычислите молекулярную массу углекислого газа по молекулярной формуле и выразите ошибку в процентах.
13. Полученные в процессе работы числовые данные оформите в виде таблицы (табл. 12).

Работа 6. Определение содержания карбонатов в известняке

1. Приготовьте в тетради таблицу (табл. 13) для записи данных опыта.
2. Соберите прибор, изображенный на рисунке 67. Хлоркальциевую трубку наполните обезвоженным хлоридом кальция, поместив его между двумя рыхлыми комочками ваты.
3. Налейте в колбу а 75 мл приготовленного 15-процентного раствора азотной кислоты. Колбу закройте пробкой с вставленной в нее хлоркальциевой трубкой б.
4. Взвесьте прибор на весах и массу запишите в таблицу:

Таблица 12

Условия опыта	Воздух в колбе		Масса колбы		Углекислый газ	Молекулярная масса		
	давление (в мм рт. ст.)	температура (в °С)	объем в условиях опыта (в мл)	объем, приведенный к нормальным условиям (в мл)	масса (в г)	с воздухом (в г)	пустой (в г)	с углекислым газом (в г)
						разность масс		
						масса (в г)		
						объем при нормальных условиях (в мл)		
						нахождения из данных опыта		
						истинная		
						ошибка		
						ошибка (в %) к истинной молекулярной массе		

5. На чашку весов рядом с прибором положите несколько кусочков известняка величиной не больше горошины каждый, общей массой около 5 г. Массу известняка запишите в таблицу.

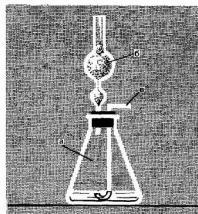


Рис. 67. Прибор для определения содержания карбонатов в известняке

Задача 2. Определите, в какой из выданных вам пробирок находится хлорид железа (II), хлорид кальция, хлорид бария.

Задача 3. Докажите опытным путем, в какой из выданных вам пробирок содержатся растворы хлорида алюминия, хлорида железа (III), хлорида бария, сульфата железа (II).

Задача 4. Докажите опытным путем, что железный купорос, образец которого вам выдан, содержит примесь сульфата железа (III).

Задача 5. Докажите опытным путем, что выданное вам вещество есть хлорид железа (III).

Задача 6. Проведите реакции, характерные для ионов железа в степени окисления +2 и +3.

Задача 7. Получите гидроксид хрома (III) и докажите опытным путем, что он обладает амфотерными свойствами.

Задача 8. Выданный вам вода содержит вещество, придающее ей постоянную и временную жесткость. Проведите опыты, показывающие способы смягчения этой воды.

Задача 9. Взяв в качестве исходного вещества хлорид железа (III), получите оксид железа (III).

Задача 10. Исходя из алюминия, получите раствор алюмината натрия.

Задача 11. Исходя из железа, получите хлорид железа (II).

Задача 12. Очистите железный гвоздь от ржавчины химическим способом.

6. Откройте колбу, осторожно по стенке опустите в нее кусочки известняка и быстро закройте колбу.

7. После полного растворения известняка присоедините к трубке резиновую грушу и медленно пропустите через прибор воздух, чтобы вытеснить весь углекислый газ. Водяные пары будут удерживаться хлоридом кальция.

8. Внесите прибор и массу запишите в таблицу.

9. Вычислите массу выделившегося углекислого газа.

10. Вычислите массу карбонатов, вступивших в реакцию с кислотой.

11. Рассчитайте содержание карбонатов во взятом образце известняка в процентах.

Работа 7. Решение экспериментальных задач по теме «Металлы»

Задача 1. В пробирках даны хлориды натрия, калия и магния. Определите опытным путем, какое вещество находится в каждой из пробирок.

Таблица 13

Навеска известняка	Масса прибора (в г)			Масса оксида углерода (IV)	Масса карбонатов, вступивших в реакцию с кислотой	Процентное содержание карбонатов в образце известняка
	с кислотой	с кислотой и известняком	с веществом после опыта			

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Ионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
OH ⁻	—	Р	Р	Р	—	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	—	—	—	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	—	—	—	Н	М	—	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	М	Р	Р	—	Н	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	—	—
SiO ₃ ²⁻	Н	—	Р	Р	Н	Н	Н	Н	—	—	—	Н	Н	—	—
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р — растворимые (больше 1 г в 100 г воды); М — малорастворимые (от 1 г и до 0,001 г в 100 г воды); Н — нерастворимые (меньше 0,001 г в 100 г воды); черточка — растворяются водой или не существуют.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ, ОБОЗНАЧЕННЫЕ ЗВЕЗДОЧКАМИ

Стр. 11, 4	Это электролит с соответственно (как?) окрашенными катионами и анионами.
Стр. 14, 7	Обратитесь к определениям кислот и щелочей.
Стр. —, 8	Больше всего ионов натрия, меньше всего ионов водорода и гидроксид-ионов.
Стр. 18, 4	Из сульфата натрия и нитрата калия.
Стр. 32, 3	В ионных уравнениях, полученных при решении упражнения 2, заменить химический знак серы знаком кислорода, а знак калия — натрием.
Стр. 46, 2	В ион аммония.
Стр. 48, 5	Гидросульфат аммония.
Стр. 53, 6	Соль — нитрат аммония.
Стр. 68, 9	Вначале щелочь присутствует в избытке, поэтому получается средний фосфат, который затем переходит в кислоту.
Стр. —, 11	Смесь из 1 моля дигидрофосфата и 1 моля гидрофосфата.
Стр. 90, 3	Углерод и кислород, оксид углерода (II), оксид углерода (IV).
Стр. 92, 4	Взвесить, обработать соляной кислотой, промыть, высушить и вновь взвесить.
Стр. 100, 6	Сжечь, растворить оксид в растворе щелочи и осадить кислотой.
Стр. —, 7	Растворить в растворе щелочи, осадить кислотой, промыть осадок, высушить и прокалить.
Стр. 130, 6	Карбонат кальция.
Стр. 131, 9	Кальций, кислород, углерод.
Стр. —, 10	Сначала постепенно прекратится, затем возобновится.
Стр. 133, 7	Катионит будет связывать все катионы, отдавая в раствор ионы водорода, затем анионит свяжет все анионы, отдавая в раствор гидроксид-ионы.
	Таким образом, ионов, и катионов в растворе не останется, ионы же водорода и гидроксид-ионы, отданные обоими ионообменниками, свяжутся в молекулы воды.
Стр. 151, 5	Сталь.
Стр. —, 6	Первый был нагрет выше температуры превращения железа и медленно охлажден, второй закален, третий после закалики подвергнут отпуску.

1. Теория электролитической диссоциации

§ 1. Электролиты и неэлектролиты	3
§ 2. Электролитическая диссоциация	5
§ 3. Механизм электролитической диссоциации	7
§ 4. Диссоциация кислот, щелочей и солей	8
§ 5. Свойства ионов	9
§ 6. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты	11
§ 7. Общие свойства растворов электролитов — свойства ионов	14
§ 8. Реакции ионного обмена	15
§ 9. Обобщение теории электролитической диссоциации	19
§ 10. Оксиды и гидроксиды	—
§ 11. Зависимость свойств гидроксидов от зарядов и радиусов ионов	23
§ 12. Химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации	27
§ 13. Гидролиз солей	31
§ 14. Протолитические реакции	33
§ 15. Иониты	—

2. Пятая группа периодической системы элементов

§ 16. Общая характеристика элементов подгруппы азота	36
<i>Азот</i>	
§ 17. Физические свойства азота	37
§ 18. Химические свойства азота	—
§ 19. Взаимодействие азота с водородом	38
§ 20. Взаимодействие азота с кислородом	41
§ 21. Аммиак	42
§ 22. Аммиачная вода	44
§ 23. Соли аммония	46
§ 24. Оксиды азота	48
§ 25. Азотная кислота	50
§ 26. Нитраты	53
§ 27. Азот в природе. Применение азота и его соединений	54
§ 28. Производство аммиака	57
§ 29. Производство азотной кислоты	62
§ 30. Фосфор	69

§ 31. Кислородосодержащие соединения фосфора	65
§ 32. Фосфор в природе. Применение соединений фосфора	68
§ 33. Подгруппа азота	69

3. Минеральные удобрения

§ 34. Питание растений	70
§ 35. Общие свойства минеральных удобрений и мелиорация почв	72
§ 36. Химическая мелиорация почв	74
§ 37. Азотные удобрения	75
§ 38. Фосфорные удобрения	77
§ 39. Калийные удобрения	78
§ 40. Развитие производства минеральных удобрений в СССР	79

4. Углерод и кремний

§ 41. Углерод	81
§ 42. Аллотропные видоизменения углерода	82
§ 43. Адсорбция	84
§ 44. Химические свойства углерода	85
§ 45. Метан	86
§ 46. Оксид углерода (II)	88
§ 47. Оксид углерода (IV), или углекислый газ	89
§ 48. Угольная кислота и ее соли	91
§ 49. Крутиворот углерода в природе	92
§ 50. Основные виды топлива, его сжигание	94
§ 51. Кремний	97
§ 52. Кислородные соединения кремния	98
§ 53. Коллоидные растворы	100
§ 54. Силикатная промышленность	104
§ 55. Характеристика химических элементов главной подгруппы IV группы	106
§ 56. Зависимость свойств водородных соединений неметаллов от зарядов и радиусов ионов	107

5. Металлы

§ 57. Физические свойства металлов	112
§ 58. Электрохимический ряд напряжений металлов	115
§ 59. Электролиз	119
§ 60. Практическое применение электролиза	123
§ 61. Щелочные металлы	124



§ 62. Соединения щелочных металлов в природе, их применение	126	§ 76. Понятие о металлургии	156
§ 63. Кальций	127	§ 77. Способы промышленного получения металлов	158
§ 64. Кальций в природе, его соединения и применение	131	§ 78. Производство чугуна	159
§ 65. Жесткость воды и способы ее устранения	132	§ 79. Производство стали	164
§ 66. Главная подгруппа II группы	133	§ 80. Производство алюминия	168
§ 67. Алюминий	134	§ 81. Развитие металлургической промышленности в СССР	171
§ 68. Применение алюминия	137		
§ 69. Соединения алюминия	138	6. Общие научные принципы химического производства	
§ 70. Хром	141	§ 82. Связь науки и производства	172
§ 71. Побочная подгруппа VI группы	144	§ 83. Некоторые закономерности химической технологии	173
§ 72. Железо	145	<i>Лабораторные опыты</i>	178
§ 73. Применение железа	149	<i>Практические занятия</i>	184
§ 74. Побочная подгруппа VIII группы	151	<i>Ответы на вопросы, обозначенные звездочками</i>	190
§ 75. Коррозия металлов	152		

Юрий Владимирович Ходаков
Давид Арсальевич Эшштейн
Павел Александрович Глюризов

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для 9 класса

Редактор Т. В. Вертоградова

Рисунки художника М. И. Бородин

Художественный редактор Г. А. Жезин

Технический редактор Т. Н. Зыкина

Корректор Т. М. Грабовская

Подписано к печати с двукратным
17/ХІ 1975 г. 60×90/16. Бум. тип. № 2.
Печ. л. 12+вкл. 0,25. Уч.-изд. л. 13,25+вкл.
0,29. Тираж 2 350 тыс. (1 000 001—2 350 000)
изд. Цена 31 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, 3-й проезд Марьиной Рощи, 41.

Набрано на Ярославском полиграфкомбинате «Союзполиграфпром» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

Отпечатано на Калининском полиграфкомбинате детской литературы имени 50-летия СССР Гославполиграфпрома Госкомиздата Совета Министров РСФСР. Калинин, проспект 50-летия Октября, 46. Звездочка № 983.

Сведения о пользовании учебником

№	Фамилия и имя ученика	Учебный год	Состояние учебника	
			в начале года	в конце года
1				
2				
3				
4				
5				