

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

9

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	ГРУППЫ					
		I	II	III	IV	V	
1	1	H ¹ ВОДОРОД 1,00794					
2	2	Li ³ ЛИТИЙ 6,941	Be ⁴ БЕРИЛЛИЙ 9,01218	5	B БОР 10,811	6 C УГЛЕРОД 12,011	7 N АЗОТ 14,0067
3	3	Na ¹¹ НАТРИЙ 22,98977	Mg ¹² МАГНИЙ 24,305	13	Al АЛЮМИНИЙ 26,98154	14 Si КРЕМНИЙ 28,0855	15 P ФОСФОР 30,97376
4	4	K ¹⁹ КАЛИЙ 39,0983	Ca ²⁰ КАЛЬЦИЙ 40,078	Sc ²¹ СКАНДИЙ 44,9559	Ti ²² ТИТАН 47,88	V ²³ ВАНАДИЙ 50,9415	
	5	29 Cu МЕДЬ 63,546	30 Zn ЦИНК 65,39	31 Ga ГАЛЛИЙ 69,723	32 Ge GERMANY 72,59	33 As МЫШЬЯК 74,9216	
5	6	Rb ³⁷ РУБИДИЙ 85,4678	Sr ³⁸ СТРОНЦИЙ 87,62	Y ³⁹ ИТТРИЙ 88,9059	Zr ⁴⁰ ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb ⁴¹ НИОБИЙ 92,9064	
	7	47 Ag СЕРЕБРО 107,8682	48 Cd КАДМИЙ 112,41	49 In ИНДИЙ 114,82	50 Sn ОЛОВО 118,710	51 Sb СУРЬМА 121,75	
6	8	Cs ⁵⁵ ЦЕЗИЙ 132,9054	Ba ⁵⁶ БАРИЙ 137,33	57-71 La-Lu * ЛАНТАНОИДЫ	Hf ⁷² ГАФНИЙ 178,49	Ta ⁷³ ТАНТАЛ 180,9479	
	9	79 Au ЗОЛОТО 196,9665	80 Hg РУТУТЬ 200,59	81 Tl ТАЛЛИЙ 204,383	82 Pb СВИНЕЦ 207,2	83 Bi ВИСМУТ 208,9804	
7	10	Fr ⁸⁷ ФРАНЦИЙ [223]	Ra ⁸⁸ РАДИЙ [226]	89-103 Ac-(Lr) ** АКТИНОИДЫ	Ku ¹⁰⁴ КУРЧАТОВИЙ [261]	Ns ¹⁰⁵ НИЛЬСБОРИЙ [262]	

ВЫСШИЕ ОКСИДЫ	R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅
ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ				RH₄	RH₃

* ЛАНТАНОИДЫ	La ⁵⁷ ЛАНТАН 138,9055	Ce ⁵⁸ ЦЕРИЙ 140,12	Pr ⁵⁹ ПРАЗЕОДИМ 140,9077	Nd ⁶⁰ НЕОДИМ 144,24	Pm ⁶¹ ПРОМЕТИЙ [145]	Sm ⁶² САМАРИЙ 150,36	Eu ⁶³ ЕВРОПИЙ 11,96	Gd ⁶⁴ ГАДОЛИНИЙ 157,25
** АКТИНОИДЫ	Ac ⁸⁹ АКТИНИЙ [227]	Th ⁹⁰ ТОРИЙ 232,0381	Pa ⁹¹ ПРОТАКТИНИЙ [231]	U ⁹² УРАН 238,0289	Np ⁹³ НЕПУНИЙ [237]	Pu ⁹⁴ ПЛУТОНИЙ [244]	Am ⁹⁵ АМЕРИЦИЙ [243]	Cm ⁹⁶ КЮРИЙ [247]

Х ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Л Е М Е Н Т О В							
VI		VII		VIII			
		(H)		² He ГЕЛИЙ 4,002602			
8 O НИСЛОРОД 15,9994		9 F ФТОР 18,998403		10 Ne НЕОН 20,179			
16 S СЕРА 32,066		17 Cl ХЛОР 35,453		18 Ar АРГОН 39,948			
Cr 24 ХРОМ 51,9961		Mn 25 МАРГАНЕЦ 54,9380		Fe 26 ЖЕЛЕЗО 55,847		Co 27 КОБАЛЬТ 58,9332	Ni 28 НИКЕЛЬ 58,69
34 Se СЕЛЕН 78,96		35 Br БРОМ 79,904		36 Kr КРИПТОН 83,80			
Mo 42 МОЛИБДЕН 95,94		Tc 43 ТЕХНЕЦИЙ [98]		Ru 44 РУТЕНИЙ 101,07		Rh 45 РОДИЙ 102,9055	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ 106,42
52 Te ТЕЛЛУР 127,60		53 I ИОД 126,9045		54 Xe КСЕНОН 131,29			
W 74 ВОЛЬФРАМ 183,85		Re 75 РЕНИЙ 186,207		Os 76 ОСМИЙ 190,2		Ir 77 ИРИДИЙ 192,22	Pt 78 ПЛАТИНА 195,08
84 Po ПОЛОНИЙ [209]		85 At АСТАТ [210]		86 Rn РАДОН [222]			
106 [263]		107 [262]		108 [265]		109 [266]	
RO ₃		R ₂ O ₇		RO ₄			
RH ₂		RH					
64 Tb 65 ТЕРБИЙ 158,9254	Dy 66 ДИСПРОЗИЙ 162,50	Ho 67 ГОЛЬМИЙ 164,9304	Er 68 ЭРБИЙ 167,26	Tm 69 ТУЛИЙ 168,9342	Yb 70 ИТТЕРБИЙ 173,04	Lu 71 ЛЮТЕЦИЙ 174,967	
96 Bk 97 БЕРКЛИЙ [247]	Cf 98 КАЛИФОРНИЙ [251]	Es 99 ЭЙНШТЕЙНИЙ [252]	Fm 100 ФЕРМИЙ [257]	Md 101 МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	(No) 102 НОБЕЛИЙ [259]	(Lr) 103 ЛОУРЕНСИЙ [260]	

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

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УЧЕБНИК ДЛЯ 9 КЛАССА
СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

*Утверждено
Министерством
просвещения СССР*

Издание семнадцатое



МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1988

Условные обозначения

- ▲ — упражнения
- ⊙ — вопросы
- — домашние практические задания

Юрий Владимирович Ходаков
Давид Аркадьевич Эпштейн
Павел Александрович Глориозов

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для 9 класса средней школы

Зав. редакцией А. Н. Соколов
 Редактор Т. В. Литвиненко
 Спец. редакторы С. С. Бердоносков, А. А. Каверина
 Младший редактор Ж. Ю. Газаева
 Художники Б. М. Рябышев, М. И. Бородин
 Художественный редактор В. А. Галкин
 Технический редактор Л. М. Абрамова
 Корректоры О. С. Захарова, К. А. Иванова

ИБ № 11382

Подписано к печати с диапозитивов 22. 12. 86. Формат 60×90^{1/16}. Бумага офсетная. Гарнитура «Литературная». Печать офсетная. Усл. печ. л. 11 + 0,25 вкл. + 0,25 форз. Усл. кр.-отт. 23,69. Уч.-изд. л. 12,36 + 0,31 вкл. + 0,40 форз. Цена 30 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Отпечатано с диапозитивов ордена Трудового Красного Знамени фабрики «Детская книга» № 1 Росглавополиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 127018, Москва, Сушевский вал, 49. Типография «Интердрук» г. Лейпциг, ГДР

Ходаков Ю. В. и др.

Х69 Неорганическая химия: Учеб. для 9 кл. сред. шк. /
 Ю. В. Ходаков, Д. А. Эпштейн, П. А. Глориозов. — 17-е изд. —
 М.: Просвещение, 1988. — с., 2 л. ил.: ил.

X $\frac{4306021400 - 107}{103(03) - 88}$ инф. письмо 88

ББК 24.1я72

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ

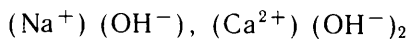
В VIII классе вы приступили, опираясь на периодический закон и на электронную теорию строения атомов, к систематическому изучению химических элементов и образуемых ими простых веществ и соединений. Познакомимся теперь с тем, как электронная теория строения атомов объясняет общие свойства химических соединений, принадлежащих к классам кислот, оснований и солей.

§ 1. Электролиты и неэлектролиты

Как вам известно, химические связи между атомами могут быть двух видов: ионные и ковалентные. К веществам с ионной связью принадлежат соединения металлов с неметаллами, к веществам с ковалентной связью — соединения неметаллов друг с другом, а также многие простые вещества. А каков вид химической связи в соединениях атомов не двух, а трех или более различных элементов металлов и неметаллов, например в солях кислородсодержащих кислот и в основаниях? Так, в солях кислородсодержащих кислот нитрате калия KNO_3 , фосфате натрия Na_3PO_4 , сульфате алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ атомы, входящие в состав кислотного остатка, связаны между собой ковалентными связями, а между атомами металла и кислотными остатками связь ионная. Таким образом, кристаллы солей кислородсодержащих кислот, как и хлорида натрия, слагаются из ионов. Положительно заряжены в них ионы металла, а отрицательно заряжены ионы кислотных остатков. Учитывая ионное строение солей, их формулы можно записать следующим образом:



Твердые основания, в состав которых входят атомы металла, кислорода и водорода: NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и другие, также имеют кристаллическую решетку, образованную положительно заряженными ионами металла и отрицательно заряженными гидроксид-ионами:



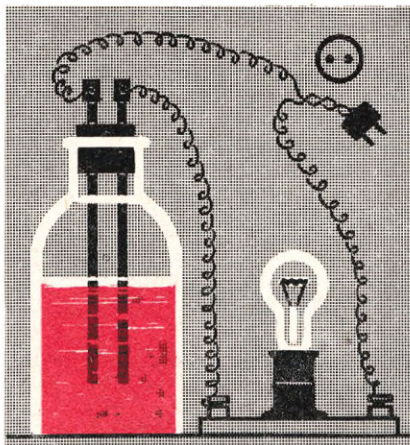


Рис. 1. Прибор для испытания электрической проводимости жидкостей.

Способность раствора проводить электрический ток определяется наличием в нем переносчиков электрических зарядов — ионов.

Воспользуемся прибором (рис. 1) для испытания электрической проводимости. Проведем сначала контрольный опыт: погрузим угольные стержни в дистиллированную воду. Лампочка не загорается: цепь разомкнута. Значит, чистая вода не проводит электрический ток (или проводит его очень слабо). Но, может быть, твердое вещество, состоящее из ионов, не будучи растворенным, проводит электрический ток? Погрузим угольные стержни в сухие порошки солей — поваренной, нитрата калия, фосфата натрия, сульфата алюминия. Лампочка не загорится. Ионы в кристаллических решетках этих солей свободно перемещаться и переносить электрические заряды не могут. Поэтому твердые соли электрического тока не проводят. А теперь внесем щепотку любой из перечисленных солей в дистиллированную воду и погрузим стержни в полученный раствор. Лампочка ярко засветится. Раствор соли, в отличие от чистой воды и твердой соли, проводит электрический ток, он содержит много свободно перемещающихся заряженных частиц — ионов.

В узлах кристаллических решеток твердых щелочей — NaOH , Ca(OH)_2 и других также имеются ионы. Растворы этих веществ тоже проводят электрический ток. Соли, щелочи проводят электрический ток не только в растворах, но и в расплавах: при плавлении кристаллическая решетка разрушается и ионы начинают свободно перемещаться, переносить электрический заряд от одного электрода к другому.

Вещества, растворы или расплавы которых характеризуются электрической проводимостью, называют электролитами.

Если в состав соединения входят атомы только неметаллов (С, Н, О и другие), то все связи между атомами оказываются ковалентными. Такие вещества (например, глюкоза, сахароза, ацетон, спирт) во всех состояниях: твердом, жидком, газообразном — содержат нейтральные молекулы, ионов в их структуре нет.

Различия в характере химической связи сказываются на поведении веществ в растворах. Большинство химических реакций протекает в водных растворах. Поэтому рассмотрим поведение таких растворов, исследуем их электрическую проводимость.

А теперь подвергнем испытанию на электрическую проводимость растворы веществ, в которых ионных связей нет, например глюкозы, сахарозы, ацетона и спирта. Растворы этих веществ электрический ток не проводят: лампочка при погружении угольных стержней в такие растворы не светится.

Вещества, растворы и расплавы которых не проводят электрический ток, называют неэлектролитами. Например, сахароза, глюкоза, ацетон, спирт — неэлектролиты.

Таким образом, поведение веществ в водном растворе зависит от того, имеются между составляющими их атомами ионные связи или нет, т. е. определяется строением веществ.

1. Какие вещества называются электролитами, неэлектролитами?
2. С помощью прибора, изображенного на рисунке 1, установите, проводит ли ток: а) дистиллированная вода, б) водопроводная или колодезная вода, в) дождевая вода. Чем объясняется электрическая проводимость одной из исследуемых вод?
3. Воспользовавшись прибором, изображенным на рисунке 1, найдите способ обнаружения растворимых солей в почве, взятой с пришкольного участка или из цветочного горшка.
4. Из каких ионов состоят кристаллы: а) сульфата калия, б) сульфата железа (III), в) гидроксида бария?

§ 2. Электролитическая диссоциация солей и оснований

Распад электролитов на ионы при растворении в воде или расплавлении называется электролитической диссоциацией.

Рассмотрим растворение в воде такого, например, ионного соединения, как хлорид натрия. Ионы постоянно совершают небольшие тепловые колебания, но удерживаются в узлах кристаллической решетки, так как испытывают притяжение со стороны противоположно заряженных ионов.

Как же происходит переход ионов из кристаллической решетки в раствор? Какова в этом процессе роль молекул воды?

Как вам известно, в молекуле воды между атомами водорода и атомом кислорода связи ковалентные полярные. Электронные пары, связывающие атомы, смещены от атомов водорода к атому кислорода. На атомах водорода поэтому сосредоточен частичный положительный заряд, а на атоме кислорода — частичный отрицательный.

Связи каждого атома водорода с кислородом в молекуле воды образуют между собой угол, а поэтому центры положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают. Если учитывать только взаимную перпендикулярность осей электронных облаков, образованных p -электронами атомов кислорода, то угол между рассматриваемыми связями был бы равен 90° . В действительности этот угол 105° (рис. 2). Одна из причин такого увеличения угла — взаимное отталкивание одноименно заряженных электронных облаков атомов водорода друг от друга.

Полярную молекулу воды изображают в виде диполя с ука-

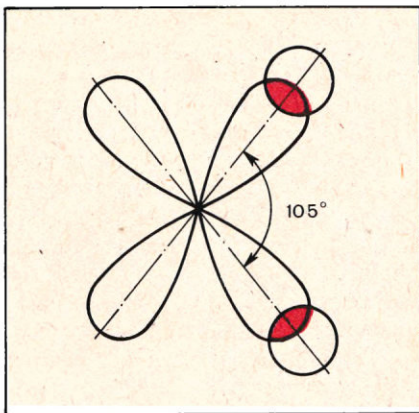


Рис. 2. Схема строения молекулы воды. Обозначены облака p -электронов атома O и s -электронов атомов H, участвующих в образовании химических связей.

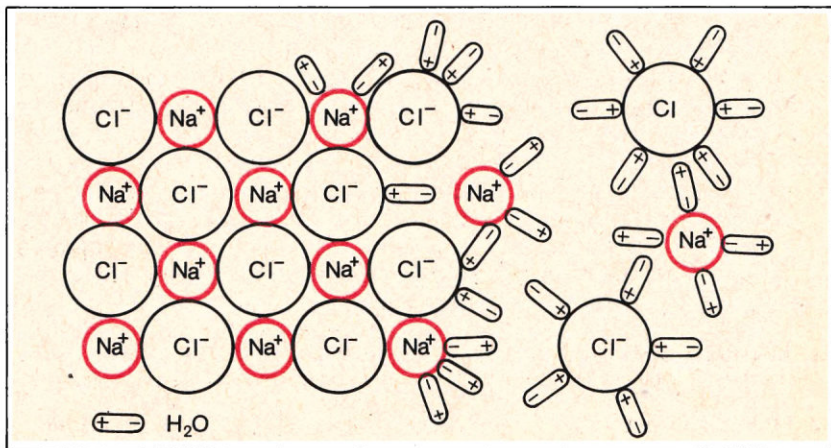
занием на полюсах зарядов со знаками «+» и «-».

При погружении кристалла соли в воду (рис. 3) молекулы воды притягиваются к ионам, находящимся на поверхности кристалла: к положительным ионам — своими отрицательными полюсами (атомы кислорода), а к отрицательным ионам — положительными полюсами (атомы водорода).

Если ион отрывается от поверхности кристалла, он оказывается окруженным притянувшимися к нему молекулами воды. Эти молекулы воды образуют *гидратную оболочку иона*. Гидратная оболочка состоит из 5—7, а то и большего числа молекул воды. Ион, окруженный гидратной оболочкой, называют *гидратированным*. Гидратная оболочка прочно удерживается ионом. Наличие таких оболочек препятствует обратному переходу ионов в кристаллическую решетку. В расплаве объединению ионов препятствует высокая энергия их тепловых колебаний при больших температурах, которая превышает энергию притяжения разноименно заряженных ионов.

Если на разрушение кристаллической решетки и переход ионов в раствор энергия затрачивается, то при гидратации ионов энергия выделяется. Так, для разъединения ионов, состав-

Рис. 3. Схема растворения кристалла хлорида натрия в воде.



ляющих 1 моль хлорида натрия, т. е. для разрушения кристаллической решетки, необходимо затратить 774 кДж теплоты. Если бы для этого расходовалась энергия теплового движения молекул воды, то при растворении 1 моль соли в 1 л воды, взятой при 20°C, температура раствора стала бы ниже 0°C. Однако температура раствора при растворении хлорида натрия в воде почти не изменяется. Связано это с тем, что теплоту, расходуемую на разрушение кристаллической решетки, в данном случае почти полностью компенсирует теплота, выделяющаяся при гидратации 1 моль ионов Na^+ и 1 моль ионов Cl^- .

Таким образом, растворение в воде твердого вещества с ионной кристаллической решеткой сопровождается выделением теплоты в том случае, когда сумма энергии гидратации всех ионов, находящихся в кристалле, больше энергии, необходимой для разрыва связей между ионами. В противном же случае растворение сопровождается поглощением теплоты.

Свойства гидратированных ионов заметно отличаются от свойств негидратированных ионов. Так, например, в безводном сульфате меди CuSO_4 негидратированные ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-} бесцветны. Но при растворении соли в воде ионы Cu^{2+} гидратируются и приобретают голубую окраску. Поэтому раствор сульфата меди (II) в воде голубой. Некоторые ионы удерживают около себя молекулы воды и после упаривания раствора. Так, при выпаривании досуха раствора сульфата меди (II) образуются голубые кристаллы медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, в составе которого содержатся гидратированные ионы меди $\text{Cu}^{2+} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и гидратированные сульфат-ионы $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Воду, входящую в состав кристаллов, называют *кристаллизационной* водой, а вещества, содержащие кристаллизационную воду, — *кристаллогидратами*. Многие соли образуют кристаллогидраты. Из часто применяемых солей кристаллогидратами, кроме медного купороса, являются также железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аналогично солям ведут себя в водных растворах щелочи.

Поведение электролитов в водном растворе впервые объяснил в 1887 г. шведский ученый С. Аррениус. Разработанная им теория получила название *теории электролитической диссоциации*. В развитие этой теории внесли большой вклад отечественные ученые и особенно И. А. Каблуков. Основываясь на теории Д. И. Менделеева о физико-химической природе растворения, он стал рассматривать электролитическую диссоциацию как химическое взаимодействие электролитов с водой.

- ? 1. Чем отличаются ионы, содержащиеся в кристаллической решетке хлорида натрия и гидроксида натрия, от ионов, содержащихся в растворах этих веществ?
- ▲ 2. Может ли растворение кристаллических веществ идти без выделения и без поглощения теплоты? Почему?

3. Какова роль молекул воды при электролитической диссоциации электролита в растворе?
4. Чем отличается механизм электролитической диссоциации при растворении вещества в воде и при его расплавлении?

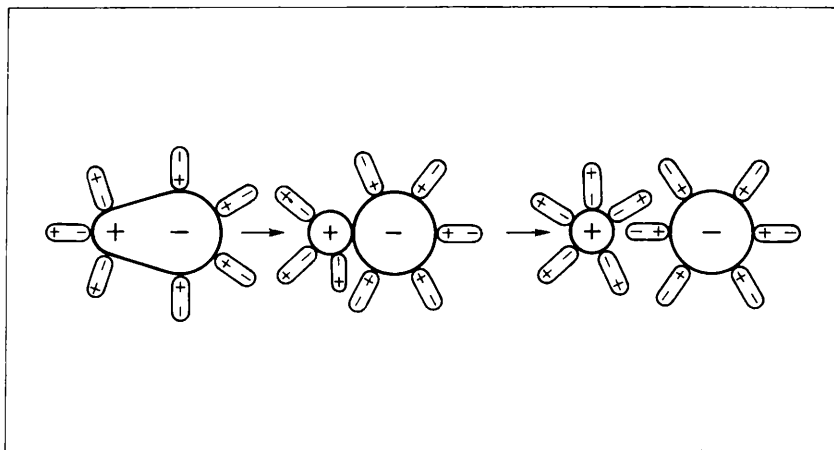
§ 3. Электролитическая диссоциация кислот

Атомы в молекулах кислот, например соляной HCl , серной H_2SO_4 , азотной HNO_3 и фосфорной H_3PO_4 , связаны между собой полярными ковалентными связями; ионных связей в молекулах этих кислот нет. Однако испытания растворов кислот в воде с помощью прибора (рис. 1) показывают, что растворы кислот обладают электрической проводимостью, значит, они содержат ионы. Таким образом, перечисленные кислоты, как и соли и щелочи, относятся к электролитам.

Каков механизм диссоциации молекул кислот на ионы? Рассмотрим, например, поведение в водном растворе молекул хлороводорода HCl . Связь между атомами в этой молекуле полярная ковалентная. Так как хлор более электроотрицательный элемент, чем водород, то электронная пара, соединяющая атомы в молекуле, смещена к атому хлора. В результате на атоме хлора возникает частичный отрицательный заряд, а на атоме водорода — частичный положительный заряд. Поэтому к молекуле хлороводорода HCl в водной среде присоединяются диполи — молекулы воды (рис. 4).

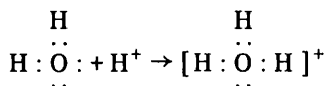
К атому водорода в молекуле HCl молекулы воды притягиваются своим отрицательным полюсом со стороны атома кислорода. На внешнем электронном слое этого атома имеются две неподеленные электронные пары. А электронная пара атома водорода в HCl смещена к хлору, поэтому электронной оболочки около

Рис. 4. Схема диссоциации молекулы хлороводорода HCl в воде.



атома водорода в HCl практически нет. Подошедший атом кислорода предоставляет этому атому водорода одну из двух своих свободных электронных пар. В результате взаимодействия молекулы хлороводорода с молекулами воды электронная пара, которой атомы водорода и хлора были связаны между собой, практически переходит к хлору. Связь между этими атомами становится ионной, и молекула HCl диссоциирует на ионы H^+ и Cl^- .

Ионы H^+ отличаются от всех остальных ионов тем, что у них нет электронной оболочки, фактически они представляют собой протоны. Поэтому они присоединяются к молекулам воды за счет электронной пары внешнего слоя атома кислорода:



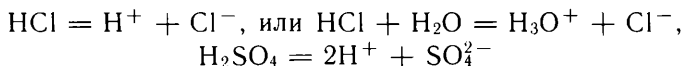
Образуется *ион гидроксония* H_3O^+ , в котором имеются три ковалентные связи водорода с кислородом. Эти три связи образовались по-разному: две — за счет спаривания электронов атома кислорода с электронами атомов водорода, а третья — за счет присоединения протона к свободной электронной паре кислорода. В последнем случае атом кислорода молекулы воды дает для образования ковалентной связи с протоном не один, а пару электронов; его называют *донором*, а протон — *акцептором*. Механизм такого образования ковалентной связи называют *донорно-акцепторным*. Но независимо от различного механизма образования, все три связи в ионе гидроксония совершенно равноценны.

Таким образом, в водном растворе молекулы хлороводорода диссоциируют на два гидратированных иона — ион гидроксония H_3O^+ и хлорид-ион Cl^- . Подобным образом диссоциируют в водных растворах и молекулы других кислот.

☞ Рассмотрите механизм диссоциации кислот в воде на примере иодоводорода.

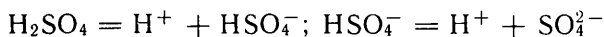
§ 4. Уравнения диссоциации кислот, щелочей и солей

Электrolитическую диссоциацию выражают уравнениями, как и любые другие химические реакции. При написании этих уравнений обычно не указывают формулы молекул воды, присоединившихся к ионам, так как в химических реакциях электролитов они обычно не участвуют. Положительно заряженные ионы водорода, образующиеся при диссоциации кислот, чаще всего обозначают как H^+ , а не H_3O^+ . Уравнения диссоциации кислот записывают, например, так:

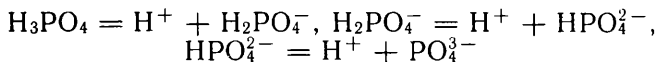


(Знаки зарядов ионов ставят после арабской цифры, указывающей значение заряда.)

Разберем диссоциацию многоосновной кислоты — серной — более подробно. Выше приведено итоговое уравнение диссоциации этой кислоты. По существу же процесс происходит ступенчато. Ионы водорода отщепляются от молекулы кислоты не одновременно, а последовательно, один за другим:

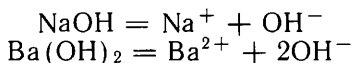


Аналогично протекает и диссоциация трехосновной фосфорной кислоты:

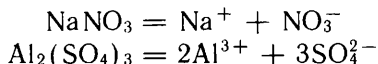


Таким образом, кислоты диссоциируют на ионы водорода (ионы гидроксония) и ионы кислотного остатка. Диссоциация кислот по первой ступени протекает сильнее, чем по второй, а по второй — сильнее, чем по третьей и т. д. Связано это с тем, что отщепление положительно заряженного иона H^+ от нейтральной молекулы кислоты происходит легче, чем от отрицательно заряженных анионов. Чем выше заряд аниона, тем труднее преодолеть положительно заряженному иону H^+ его притяжение.

Диссоциация щелочей и солей протекает в одну стадию (ионы переходят из кристаллической решетки в раствор). При диссоциации щелочей образуются ионы металла и гидроксид-ионы:



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



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

2. 1. Что показывают уравнения: а) $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, б) $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}$? Как осуществить тот и другой процесс в домашних условиях?

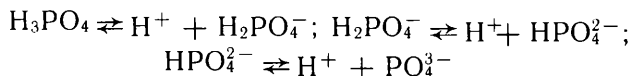
▲ 2. Напишите уравнения электролитической диссоциации в растворах следующих веществ: а) иодоводородной кислоты HI , б) селеновой кислоты H_2SeO_4 , в) гидроксида лития LiOH , г) гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, д) нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, е) сульфата железа (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ж) сульфата натрия Na_2SO_4 , 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.

§ 5. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Узнав, что электролиты в водном растворе диссоциируют на ионы, мы, естественно, задаем себе вопросы: весь ли электролит в растворе распадается на ионы? Могут ли в этом растворе присутствовать также и нераспавшиеся молекулы?

Нужно прежде всего учесть, что электролитическая диссоциация относится к обратимым химическим процессам, так как одновременно в одном и том же растворе идет распад электролита на ионы и связывание ионов. Например, в растворе фосфорной кислоты некоторые ее молекулы распадаются на ионы водорода и кислотного остатка, но в это же время некоторые ионы водорода и кислотного остатка объединяются в молекулы.

Чтобы отметить эту особенность электролитической диссоциации (когда это нужно подчеркнуть), в уравнениях знак равенства заменяют знаком обратимости. Например, уравнения диссоциации фосфорной кислоты записывают так:



Исследования растворов показали, что в зависимости от химической природы электролита и концентрации его раствора в одних растворах электролитов содержится много нераспавшихся молекул и мало ионов, в других мало или вовсе не содержится молекул электролита, весь он распался на ионы.

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

Степень диссоциации α — это отношение числа диссоциированных молекул к общему числу молекул, введенных в раствор:

$$\alpha = \frac{n \text{ (число диссоциированных молекул)}}{N \text{ (общее число молекул, введенных в раствор)}}$$

Степень диссоциации выражают в процентах или в долях единицы, и тогда эта степень изменяется от 0 (если диссоциации нет) до 1 (когда диссоциация полная). Если степень диссоциации электролита в каком-либо растворе равна, например, $1/4$, это значит, что из каждых четырех молекул электролита распалась на ионы лишь одна, а три не расщеплены.

Как изменяется степень диссоциации раствора электролита с изменением его концентрации?

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 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 возрастает.

Электролиты, степень диссоциации которых даже в относительно концентрированных растворах велика (близка к 100%), называют сильными электролитами; электролиты, степень диссоциации которых даже в разбавленных растворах мала, — слабыми электролитами. Таким образом, *сильные электролиты те, которые практически полностью распадаются на ионы, а слабые те, которые распадаются на ионы не полностью.*

Таблица 1

Степень диссоциации α при температуре 18°C в растворах, 1 л которых содержит 0,1 моль электролита¹

Название электролита	α , %
Азотная кислота	Около 100
Соляная кислота	Около 100
Серная кислота	Около 100
Фосфорная кислота	20
Сернистая кислота	20
Фтороводородная кислота	8
Уксусная кислота	1,4
Сероводородная кислота	0,1
Гидроксид калия	Около 100
Гидроксид натрия	Около 100
Гидроксид кальция	Около 100

По значениям степеней диссоциации кислот и оснований можно судить, какие из них относятся к сильным, а какие — к слабым электролитам. Например, к сильным электролитам относятся кислоты: азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 , соляная HCl , к слабым — угольная H_2CO_3 , сероводородная H_2S .

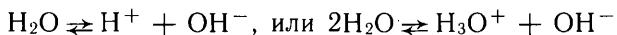
Вывод о силе кислородсодержащей кислоты можно сделать, если выразить ее состав общей формулой $\text{Э}(\text{OH})_m\text{O}_n$. При такой форме записи формула азотной кислоты выглядит как $\text{N}(\text{OH})\text{O}_2$, серной — как $\text{S}(\text{OH})_2\text{O}_2$, фосфорной — как $\text{P}(\text{OH})_3\text{O}$, угольной — как $\text{C}(\text{OH})_2\text{O}$. Если $n \geq 2$, то кислота принадлежит к сильным; если $n = 1$, то кислота средней силы или слабая (если она неустойчива, как угольная); если $n = 0$, то кислота слабая.

Из известных вам оснований к сильным принадлежат растворимые в воде, например гидроксиды натрия NaOH , калия KOH , кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Большинство солей неорганических кислот относятся к сильным электролитам, независимо от

¹ Для многоосновных кислот приведенные значения α отвечают диссоциации по первой ступени.

того, образованы они сильными или слабыми основаниями и кислотами.

При помощи чувствительных приборов установлено, что чистая вода, хотя и чрезвычайно слабо, диссоциирует на ионы водорода и гидроксид-ионы:



При диссоциации воды образуется ничтожно малое одинаковое количество ионов H^+ и ионов OH^- . Степень диссоциации воды $\alpha \approx 10^{-9}$ (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.

Растворы, в которых концентрация ионов H^+ и OH^- одинакова, как в чистой воде, называют *нейтральными*. Растворы, в которых концентрация ионов H^+ больше, чем ионов OH^- , называют *кислыми*, а растворы, в которых концентрация ионов OH^- выше, чем ионов H^+ , — *щелочными*. Растворы кислот обнаруживают кислую реакцию, а растворы щелочей — щелочную.

1. Что значит выражение: «Степень диссоциации уксусной кислоты в данном растворе равна 0,3»?
2. Дан раствор слабого электролита. Как увеличить его степень диссоциации? Как уменьшить?
3. Какие электролиты называются сильными, а какие — слабыми?
4. В молекулах каких кислот (сильных или слабых) атомы водорода прочнее связаны с кислотными остатками?
- 5*. Почему воду можно считать и кислотой, и основанием?
- 6*. Какие четыре вида ионов содержатся в водном растворе сульфата натрия, в 1 л которого содержится 1 моль Na_2SO_4 ? Каких из них меньше всего, каких больше всего?
- 7*. Индикаторы — это обычно слабые органические кислоты, у которых нерасщепленные молекулы имеют одну (например, у метилового оранжевого — красную), а отрицательно заряженные ионы — другую (у метилового оранжевого — желтую) окраску. Почему раствор метилового оранжевого при добавлении кислоты изменяет окраску из оранжевой в красную?
8. Какие из указанных ниже кислот относятся к сильным, а какие — к слабым: HClO_4 , HClO , H_3BO_3 , HMnO_4 , H_6TeO_6 ?

§ 6. Свойства растворов электролитов — свойства ионов

Как многие новые смелые идеи, положения электролитической диссоциации были встречены некоторыми современниками недоверчиво. Они отказывались верить, что когда мы растворяем поваренную соль, например солим ею суп, то в растворе натрий и хлор разъединяются. Ведь известно, что представляют собой простые вещества натрий и хлор. Натрий «растворяется» в воде с выделением водорода, а при растворении поваренной соли водород не выделяется. Хлор ядовит, а в меру посоленная пища

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

ничего, кроме пользы, нашему организму не приносит. Но простое вещество натрий состоит из атомов натрия Na , а простое вещество хлор — из молекул хлора Cl_2 . Раствор же поваренной соли содержит не атомы натрия, а ионы натрия Na^+ , и не молекулы хлора, а хлорид-ионы Cl^- . Химическая активность свободного натрия определяется наличием в его атомах валентного электрона, который атом натрия отдает, реагируя с водой с выделением водорода и превращаясь в ион Na^+ . А поваренная соль содержит натрий в виде ионов Na^+ , которые переходят из кристаллической решетки в раствор.

Химическая активность хлора Cl_2 , в частности его ядовитость, связана с тем, что молекулы хлора сравнительно легко распадаются на атомы, а в атоме хлора не хватает одного электрона во внешнем электронном слое до его завершения. В хлорид-ионах, содержащихся в кристаллах поваренной соли и в ее растворе, эта недостача восполнена. Поэтому химические свойства хлорид-ионов совсем иные, чем свойства 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.

Растворы всех кислот имеют некоторые общие свойства. Точно так же некоторые общие свойства 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?

Нужно учесть, что каждый вид гидратированных ионов имеет характерные свойства, которые проявляются в свойствах растворов электролитов независимо от того, какие еще ионы или молекулы в нем содержатся. 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. Мылкость растворов щелочей на ощупь, действие на лакмус, разъедание растительных и животных тканей — все это свойства не молекул щелочей, а содержащихся в их растворах гидроксид-ионов.

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 раство-

рении в достаточно большом количестве воды образует растворы голубого цвета. Носителями этой окраски являются 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 крупинки окрашенной соли, например K_2CrO_4 , насыпать на фильтровальную бумагу, смоченную раствором какого-нибудь бесцветного электролита, крупинки растворятся 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. 5), то картина получится иная. Вместо круглого пятнышка от каждой крупинки к положительно заряженному электроду потянется окрашенный язычок, так как окраску этому раствору придают отрицательно заряженные ионы CrO_4^{2-} .

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

Положительно заряженные ионы называются катионами, а отрицательно заряженные ионы — анионами.

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью распадаются на ионы. Поэтому все свойства водных растворов сильных электролитов — это свойства содержащихся в них ионов. В растворах слабых электролитов наряду с ионами присутствуют и недиссоциированные молекулы. Ими и обуславливаются индивидуальные свойства таких растворов, т. е. свойства только данного электролита. Например, запах растворов уксусной кислоты обуславливается присутствием в них ее недиссоциированных молекул.

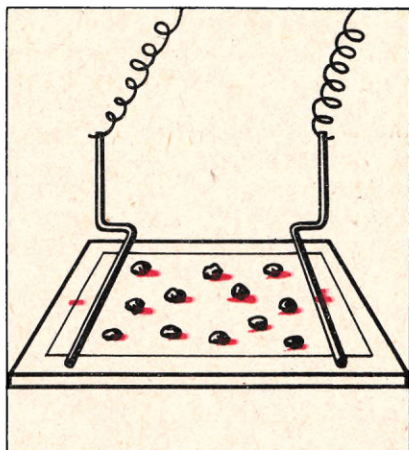


Рис. 5. Движение в электрическом поле ионов, образовавшихся при растворении хромата калия K_2CrO_4 в воде.

1. Сопоставьте свойства простого вещества иода и иодид-ионов. Объясните разницу.

2. Как обнаружить присутствие в растворах ионов водорода, гидроксид-ионов, ионов кислотного остатка серной кислоты?

▲ 3. Какие свойства придают растворам электролитов ионы водорода, гидроксид-ионы?

4. Каким ионам нужно приписать: а) общее свойство соляной кислоты и ее растворимых солей образовывать осадок с нитратом серебра, б) общее свойство серной кислоты и ее растворимых солей образовывать осадок с растворимыми солями бария?

5. Марганцовка, раствор которой применяется для дезинфекции ран, — калийная соль марганцевой кислоты KMnO_4 . Что обуславливает малиновую окраску этого раствора?

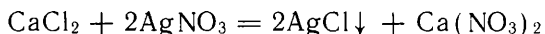
6. Как доказать, что ионы имеют положительный (отрицательный) заряд, если они окрашены?

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

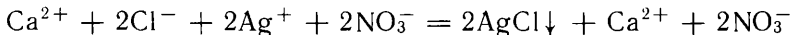
§ 7. Реакции ионного обмена

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:

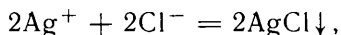


Обе сходные соли — сильные электролиты и в растворе полностью диссоциированы: CaCl_2 — на ионы Ca^{2+} и ионы Cl^- , AgNO_3 — на ионы Ag^+ и ионы NO_3^- . Одна из вновь полученных солей — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ остается в растворе диссоциированной на ионы Ca^{2+} и NO_3^- . Поэтому уравнение реакции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

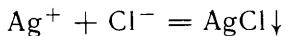


Такую запись называют *полным ионным уравнением*.

Что же произошло при сливании растворов? Ионы Ag^+ и Cl^- соединились и образовали хлорид серебра, выпавший в осадок. Ионы же Ca^{2+} и NO_3^- в реакции не участвовали, они остались такими, какими были и до сливания растворов. Поэтому мы можем исключить их обозначения из левой и правой частей полного ионного уравнения:

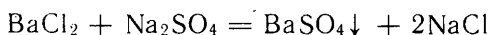


или, сокращая коэффициенты:

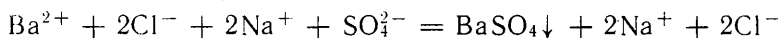


Эта запись — *сокращенное ионное уравнение*. Оно раскрывает сущность не только данной реакции, но и других, сходных с ней. Согласно сокращенному ионному уравнению реакции между растворами хлорида кальция и нитрата серебра такой же осадок AgCl должен получаться при сливании любого раствора, содержащего 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 хлорид-ионов. Это мы выражаем словами: «Катионы серебра являются реактивом на хлорид-ионы». 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.

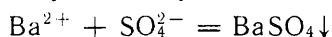
Сливая растворы хлорида бария и сульфата натрия, мы наблюдаем выпадение осадка сульфата бария:



Полное ионное уравнение этой реакции записывают так:



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



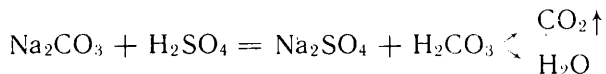
Таким образом, реакция между растворами сульфата натрия и хлорида бария заключается в соединении ионов бария с сульфат-ионами, в результате чего получается нерастворимый в воде сульфат бария. Сокращенное ионное уравнение показывает, что осадок сульфата бария должен получаться при сливании любого раствора, содержащего ионы SO_4^{2-} , с любым раствором, содержащим ионы Ba^{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 SO_4^{2-} . Это мы выражаем словами: «Ионы бария являются реактивом на ионы SO_4^{2-} , и наоборот».

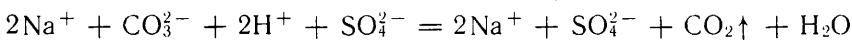
В результате реакций обмена между электролитами могут получаться не только осадки, но и растворимые малодиссоциирующие вещества. Прильем к раствору какой-либо соли уксусной кислоты раствор серной кислоты. Тотчас появляется характерный запах уксусной кислоты, свидетельствующий о появлении в растворе ее недиссоциированных молекул. Они образовались в результате объединения ионов H^+ , содержащихся в добавленном растворе кислоты, с ионами кислотного остатка, содержащимися в растворе соли.

По общему признаку — появление запаха уксусной кислоты при действии сильных кислот — опознаются все соли уксусной кислоты.

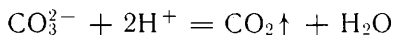
При приливании к раствору соли угольной кислоты, например карбонату натрия, раствора сильной, например серной, кислоты в результате реакции обмена тоже должны были бы получиться соль — сульфат натрия — и угольная кислота H_2CO_3 . Но угольная кислота — вещество неустойчивое и тотчас разлагается на воду 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:



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



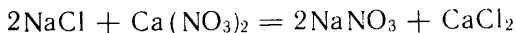
Исключив из него обозначения ионов, которые в реакции не участвовали, получим сокращенное ионное уравнение:



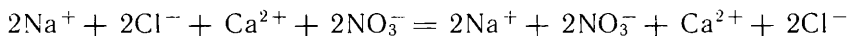
По общему признаку — бурному «вскипанию» при действии сильных кислот — опознаются все соли угольной кислоты. Ионы водорода служат реактивом на ионы CO_3^{2-} .

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 диссоциированным на ионы только сильные электролиты.

Рассматривая уравнения ионообменных реакций, можно убедиться в том, что эти реакции происходят без изменения степеней окисления химических элементов. Этим они существенно отличаются от окислительно-восстановительных реакций, происходящих с изменением степеней окисления элементов.

Не нужно, однако, думать, что к реакциям, идущим без изменения степеней окисления химических элементов, относятся только реакции обмена. Без изменения степеней окисления идут также многие реакции соединения и разложения.

2. 1. Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций между растворами: а) хлорида калия и нитрата серебра, б) гидроксида калия 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 электрической проводимости растворов (рис. 1)?

3. Объясните, почему протекают реакции: а) между кристаллической поваренной солью и концентрированным раствором серной кислоты, б) между растворами гидроксида калия и азотной кислоты, в) между растворами хлорида бария и сульфата натрия.

4. Напишите уравнения реакций: а) магния с кислородом, б) между растворами гидроксида калия и серной кислоты, в) железа с раствором сульфата меди (II), г) оксида лития с водой, д) разложения сернистой кислоты. Какие из этих реакций сопровождаются изменением степеней окисления химических элементов?

5*. В 1 л воды растворили 2 моль нитрата натрия и 1 моль сульфата калия. Какие другие две соли можно взять для приготовления такого же раствора?

§ 8. Общие выводы по теме «Теория электролитической диссоциации»

При изучении темы «Теория электролитической диссоциации» было выяснено следующее:

1. Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами. К электролитам принадлежат щелочи, соли, многие кислоты. Щелочи и соли в водных растворах и в расплавах диссоциируют на ионы, из которых состоят их кристаллические решетки. Кислоты при растворении в воде диссоциируют с образованием иона гидроксония H_3O^+ и ионов кислотных остатков.

2. Распад электролитов на положительно заряженные ионы — катионы и отрицательно заряженные ионы — анионы называется электролитической диссоциацией.

3. Электролитическую диссоциацию можно рассматривать как

обратимый процесс. Отношение числа диссоциированных молекул к общему числу введенных в раствор молекул электролита называется степенью диссоциации электролита в данном растворе.

4. 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.

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

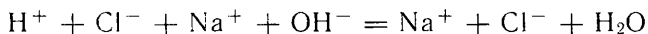
Кислоты. В свете теории электролитической диссоциации кислота — электролит, водный раствор которого содержит из катионов только катионы водорода.

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

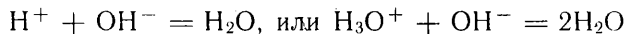
Рассмотрим эту реакцию на примере нейтрализации какой-либо сильной кислоты. Будем приливать к разбавленному раствору соляной кислоты разбавленный раствор гидроксида натрия до тех пор, пока лакмусовая бумажка при погружении в раствор не примет фиолетовую окраску. При этом никакого осадка не образуется, никакого газа не выделяется. Но реакция произошла, о чем свидетельствует изменение окраски индикатора. 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 нацело диссоциированы на ионы. Что же касается второго продукта реакции — воды, то она, как вам известно, на ионы почти не распадается. Учитывая это, составляем следующее полное ионное уравнение нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия:

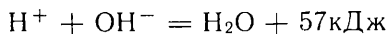


Исключая из уравнения обозначения тех ионов, которые в реакции не участвовали, получаем сокращенное ионное уравнение:



То же самое уравнение мы получили бы, если бы заменили соляную кислоту любой другой сильной кислотой, а гидроксид натрия любой другой щелочью. Таким образом, *сущность реакции нейтрализации раствора любой сильной кислоты раствором любой щелочи заключается в соединении ионов H^+ и OH^- в недиссоциированные молекулы воды.*

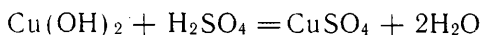
Это подтверждается тем, что при нейтрализации растворов какой-либо щелочи раствором любой сильной кислоты на каждый 1 моль образовавшейся воды выделяется одно и то же количество теплоты:



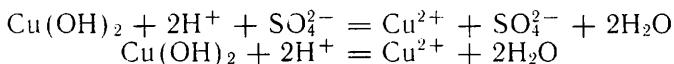
Соль при реакции нейтрализации часто не выделяется, потому что вода препятствует не участвовавшим в реакции ионам металла и кислотного остатка соединиться друг с другом. Чтобы выделить соль, нужно выпарить воду.

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 гидратированным ионам меди. Молекулярным уравнением мы выражали эту реакцию так:



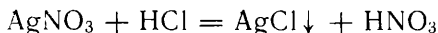
Сильным электролитом из исходных веществ является только серная кислота, а из продуктов реакции — только сульфат меди. Поэтому ионные уравнения реакции следующие:



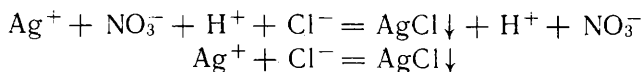
Мы видим на этом примере, что в результате реакций ионного обмена осадки могут не только появляться, но и растворяться. Это происходит в тех случаях, когда продукт реакции, хотя и остается в растворе, но диссоциирует на ионы мало. В нашем случае таким продуктом реакции является вода.

2. *Растворимые кислоты вступают в реакции обмена с солями*, но только в тех случаях, когда образующаяся соль относится к нерастворимым веществам или образующаяся кислота — к нерастворимым, слабым или непрочным кислотам.

Так, если прилить к раствору нитрата серебра соляную кислоту, выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра:

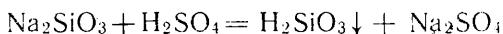


Ионные уравнения:

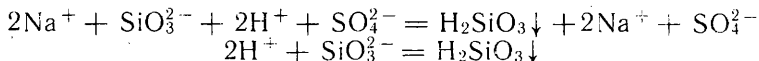


Приливая к раствору силиката натрия (соль нерастворимой

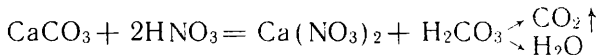
кремниевой кислоты) раствор серной кислоты, мы замечаем образование студенистого осадка:



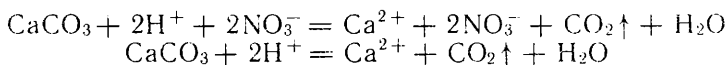
Ионные уравнения:



Мел представляет собой, в основном, карбонат кальция CaCO_3 (соль непрочной угольной кислоты). Если на него капнуть какой-нибудь сильной кислотой, то выделяется углекислый газ:

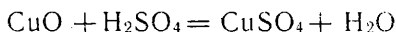


Ионные уравнения:

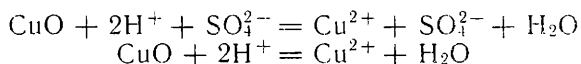


3. Большинство растворимых в воде кислот реагирует с основными оксидами с образованием соли и воды. Примером может служить реакция между нерастворимым в воде оксидом меди (II) и раствором серной кислоты. При нагревании осадок исчезает, а раствор окрашивается в голубой цвет, свойственный гидратированным ионам меди.

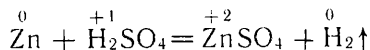
Молекулярное уравнение реакции:



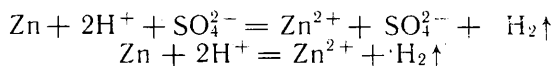
Ионные уравнения:



4. Многие растворимые в воде кислоты реагируют с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений (см. с. 104) до водорода, с образованием соли и выделением водорода. Так, цинк в разбавленном растворе серной кислоты «растворяется», превращаясь в сульфат цинка и вытесняя из кислоты водород:



Ионные уравнения:



Эта реакция относится к окислительно-восстановительным.

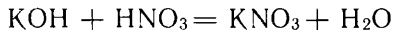
- ▲ 1. Перечислите химические свойства кислот. Приведите примеры реакций, подтверждающих каждое свойство. Напишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.
2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций раствора серной кислоты с: а) алюминием, б) оксидом цинка, в) раствором гидроксида кальция.

г) раствором хлорида бария. Сведения о растворимости солей возьмите из таблицы, приведенной на заднем форзаце книги.

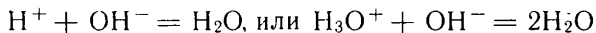
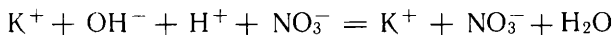
Основания. Одни основания растворимы в воде, другие — практически нерастворимы. Растворимое в воде основание (щелочь) в свете теории электролитической диссоциации — электролит, водный раствор которого из анионов содержит только гидроксид-ионы.

1. *Все основания — и растворимые, и практически нерастворимые — реагируют с сильными кислотами с образованием соли и воды.*

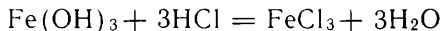
Так, раствор гидроксида калия нейтрализуется раствором азотной кислоты:



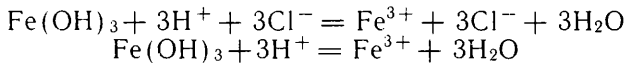
Ионные уравнения:



Нерастворимое основание — гидроксид железа (III) реагирует с соляной кислотой. В результате образуется желтый раствор хлорида железа (III):

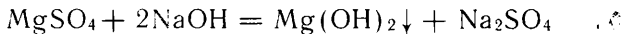


Ионные уравнения:

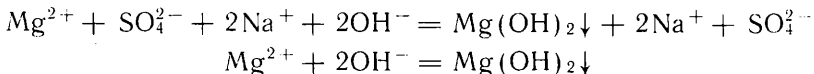


Такая реакция происходит потому, что вода труднее диссоциирует на ионы, чем гидроксид железа (III).

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 с данными о растворимости, приведенную на заднем форзаце книги), например:



Ионные уравнения:

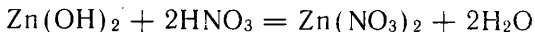


▲ 1. Перечислите химические свойства оснований. Приведите примеры, напишите ионные уравнения реакций.

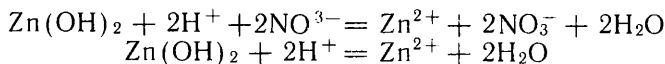
2. Напишите ионные уравнения реакций между: а) гидроксидом алюминия и раствором серной кислоты, б) растворами гидроксида калия и хлорида железа (III), в) гидроксидом железа (III) и раствором азотной кислоты, г) растворами гидроксида кальция и сульфата меди (II).

Амфотерные гидроксиды. Амфотерные гидроксиды нерастворимы в воде. Их кислотные и основные свойства проявляются 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.

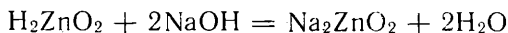
С кислотами амфотерные гидроксиды взаимодействуют как нерастворимые в воде основания, например:



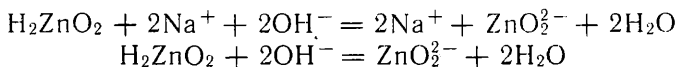
Ионные уравнения:



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



Ионные уравнения:



К амфотерным гидроксидам относится также гидроксид алюминия Al(OH)_3 и гидроксид хрома (III) Cr(OH)_3 .

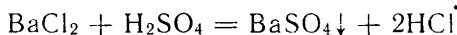
? Как экспериментально доказать, что данный гидроксид амфотерен?

Соли. В свете теории электролитической диссоциации соль — электролит, водный раствор которого содержит катионы металла и анионы кислотного остатка.

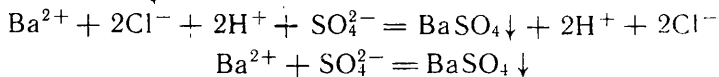
Соли могут вступать в реакции обмена с кислотами, щелочами и солями.

1. *В водных растворах соли реагируют с кислотами с образованием соли и кислоты, если хотя бы один из двух продуктов реакции в воде и во вновь получающейся кислоте нерастворим (выпадает в осадок) или выделяется в виде газа.*

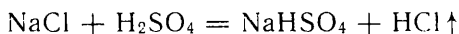
Например, реакция хлорида бария и серной кислоты приводит к выпадению осадка сульфата бария белого цвета:



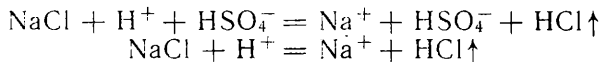
Ионные уравнения:



При приливании концентрированной серной кислоты к кристаллам хлорида натрия происходит выделение хлороводорода. При слабом нагревании образуется гидросульфат натрия:

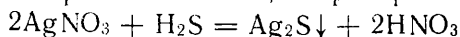


Ионные уравнения:

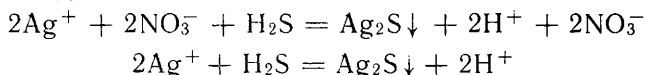


Подобные реакции используются для получения летучих кислот из их солей.

Иногда, когда образуется очень малорастворимая соль, слабая кислота может вытеснить сильную кислоту из ее соли. Такие реакции протекают между сероводородной кислотой и солями малоактивных металлов, так как при этом образуются сульфиды, растворимость которых очень мала, например:

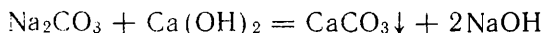


Ионные уравнения:

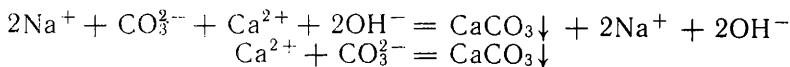


2. В водных растворах соли реагируют со щелочами с образованием соли и основания, если хотя бы один из продуктов реакции нерастворим.

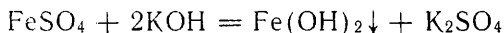
Приведем пример реакции образования нерастворимой соли:



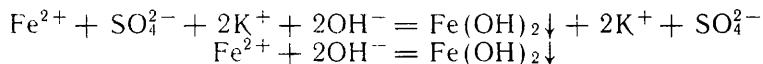
Ионные уравнения:



В следующей реакции образуется нерастворимое основание:



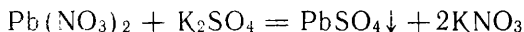
Ионные уравнения:



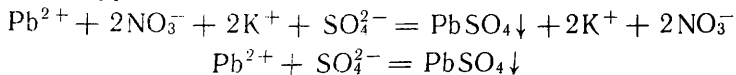
3. В водных растворах соли реагируют между собой с образованием двух солей, если хотя бы одна из образующихся солей в воде нерастворима.

Используя таблицу растворимости солей, кислот и оснований в воде, можно определить, растворы каких солей нужно слить, чтобы получить осадок необходимой соли.

Предположим, что нужно получить сульфат свинца (II). Из растворимых солей свинца можно взять нитрат свинца (II), а из солей серной кислоты — сульфат натрия или калия:



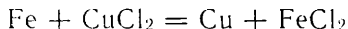
Ионные уравнения:



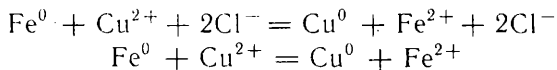
Все рассмотренные реакции обмена с участием солей происходят без изменения степеней окисления химических элементов. Однако соли могут вступать в реакции окисления-восстановления.

4. *В водных растворах солей металл, входящий в их состав, может замещаться другими, более активными металлами.*

Например, если поместить очищенный железный гвоздь в раствор хлорида меди, на поверхности гвоздя появляется красноватый слой меди:



Ионные уравнения:

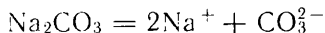


- ?
- ▲ 1. Перечислите химические свойства солей. Приведите подтверждающие каждое свойство примеры с записью молекулярных и ионных уравнений реакций.
- ▲ 2. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций между растворами: а) сульфата магния и хлорида бария, б) хлорида меди (II) и гидроксида калия, в) фосфата натрия и нитрата алюминия, г) карбоната калия и хлорида кальция, д) нитрата цинка и карбоната натрия.
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 известными вам способами: а) хлорида цинка, б) сульфата цинка.
5. Приведите примеры окислительно-восстановительных реакций, которые по другой классификации относятся к: а) реакциям соединения, б) реакциям разложения, в) реакциям замещения.

§ 10. Гидролиз солей

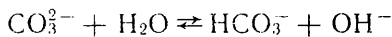
Как вам известно, соли образуются при нейтрализации кислот и оснований. Можно предположить, что растворы солей, в отличие от растворов кислот и щелочей, будут нейтральными, т. е. в них концентрации ионов H^+ и OH^- одинаковы. Проверим, правильно ли это предположение. Нальем в одну пробирку раствор хлорида натрия, в другую — карбоната натрия и в третью — хлорида алюминия. Прильем раствор лакмуса к каждому из указанных растворов. Оказывается, что из трех растворов только раствор хлорида натрия нейтрален. Раствор карбоната натрия щелочной, а хлорида алюминия — кислый. Почему же в растворе карбоната натрия больше ионов OH^- , чем H^+ , а в растворе хлорида алюминия наоборот?

Рассмотрим процессы, протекающие в растворе карбоната натрия. Карбонат натрия — сильный электролит, он полностью диссоциирует в растворе на ионы натрия Na^+ и ионы кислотного остатка угольной кислоты CO_3^{2-} :



Молекулы воды притягиваются и к ионам Na^+ , и к ионам CO_3^{2-} . Однако при притяжении молекул воды к ионам Na^+ химического взаимодействия не происходит, так как гидроксид натрия, который

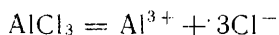
мог бы образоваться при таком взаимодействии,— сильное основание и в водном растворе нацело диссоциирован на ионы Na^+ и OH^- . К иному результату приводит притяжение молекул воды к ионам CO_3^{2-} . При взаимодействии этих ионов и молекул воды образуются малодиссоциирующие анионы HCO_3^- и накапливаются свободные ионы OH^- :



В результате этого процесса содержание ионов OH^- в растворе повышается, чем и объясняется щелочная реакция раствора карбоната натрия.

Таким образом, в растворе карбонат натрия взаимодействует с молекулами воды. Этот процесс называется *гидролизом*. **Гидролиз соли — это химическая реакция обмена соли с водой, в результате которой ионы слабого основания или слабой кислоты, входящие в состав соли, соединяются с составными частями молекул воды — с ионами OH^- или H^+ .** Термин «гидролиз» происходит от греческих слов «гидро» — вода и «лизис» — разложение.

В растворе хлорида алюминия появление кислой реакции связано с процессом, в котором участвуют ионы Al^{3+} . AlCl_3 — сильный электролит, полностью диссоциирует в растворе на ионы:



Катионы Al^{3+} , отвечающие слабому основанию $\text{Al}(\text{OH})_3$, взаимодействуют с молекулами воды с образованием ионов $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и H^+ :



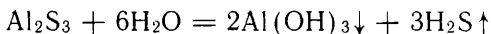
Накапливающиеся в растворе ионы H^+ обуславливают кислую реакцию раствора AlCl_3 . А ионы Cl^- , соответствующие сильной соляной кислоте, с молекулами воды в обменное взаимодействие не вступают и остаются в растворе в гидратированном состоянии.

Из сказанного следует, что *щелочную реакцию имеет раствор любой соли, образованный сильным основанием и слабой кислотой* (например, растворы сульфида натрия Na_2S , карбоната калия K_2CO_3 и других), а *кислую реакцию имеет раствор любой соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой* (например, растворы сульфата меди CuSO_4 , хлорида железа (III) FeCl_3 и других).

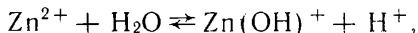
Хлорид натрия в растворе гидролизу не подвергается, так как имеющиеся в его водном растворе ионы Na^+ и Cl^- с водой во взаимодействие, которое привело бы к образованию новых ионов, не вступают: иону Na^+ соответствует сильное основание — гидроксид натрия, а иону Cl^- — сильная соляная кислота. Раствор хлорида натрия поэтому оказывается нейтральным. Нейтральными будут и растворы всех остальных солей, образованных сильными кислотами и сильными основаниями, например нитрата калия KNO_3 , сульфата натрия Na_2SO_4 и других.

В большинстве случаев гидролиз соли протекает обратимо, причем во взаимодействие с водой вступает только небольшая часть соответствующих ионов (обычно не более 10—20%). Если с водой взаимодействуют многозарядные катионы (такие, как Al^{3+} и другие) или многозарядные анионы многоосновных кислот (например, карбонат-ионы CO_3^{2-}), гидролиз соли протекает с участием только одной молекулы воды. Образующиеся ионы типа $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ или HCO_3^- в дальнейшем взаимодействии с водой практически не вступают.

А как протекает гидролиз соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой? В этом случае взаимодействуют с водой и катионы металла, и анионы кислотного остатка. Если при этом образуется нерастворимое в воде основание и малорастворимая в воде кислота, то гидролиз протекает «до конца», до полного разложения соли. Так, при внесении сульфида алюминия Al_2S_3 , образованного слабым основанием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и слабой сероводородной кислотой H_2S , происходит разложение соли. Образуется нерастворимый в воде гидроксид алюминия и выделяется сероводород:



Как по составу соли сделать заключение о возможности ее гидролиза и реакции образующегося раствора? Прежде всего с помощью таблицы, приведенной на заднем форзаце книги, нужно определить, растворима в воде соль или нет. Нерастворимые в воде соли, пусть даже образованные слабыми основаниями или слабыми кислотами (например, CaCO_3 , PbI_2 и другие), гидролизу практически не подвергаются. Если соль в воде растворима, то далее следует выяснить, входит ли в ее состав катион, отвечающий слабому основанию, или анион, отвечающий слабой кислоте. Пусть, например, взята растворимая в воде соль сульфат цинка ZnSO_4 . Эта соль образована слабым основанием $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Следовательно, в растворе ионы Zn^{2+} будут взаимодействовать с водой:



а ионы SO_4^{2-} — нет. В результате гидролиза раствор сульфата цинка за счет освобождающихся ионов H^+ будет иметь кислую реакцию.

В быту в качестве солей, гидролизующихся с образованием щелочной среды, применяются сода Na_2CO_3 и мыла — натриевые или калиевые соли слабых органических кислот.

2. Составьте ионные уравнения, отвечающие гидролизу: а) сульфата меди (II) CuSO_4 , б) фосфата калия K_3PO_4 , в) сульфида натрия Na_2S , г) сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Какова реакция раствора в каждом случае?

3. Почему питьевую соду NaHCO_3 применяют для понижения кислотности желудочного сока?

4. Исследуйте, подвергаются ли гидролизу питьевая сода, стиральный порошок, мыло. Фенолфталеин вы можете найти в домашней аптечке.

§ 11. Общая характеристика химических элементов подгруппы азота

В VIII классе вы познакомились с неметаллами — элементами главных подгрупп VII группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева (галогены) и VI группы (кислород, сера, селен и теллур). Продолжая далее изучение химических элементов, рассмотрим элементы главной подгруппы V группы (элементы подгруппы азота). В состав этой подгруппы входят: азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb и висмут Bi.

У атомов элементов подгруппы азота на внешнем электронном слое находится 5 электронов: два спаренных *s*-электрона и три неспаренных *p*-электрона. Повышенную устойчивость внешнего электронного слоя этих атомов приобретает, если к нему присоединяются три электрона. В этом случае атомы проявляют отрицательную степень окисления, равную -3 . При отдаче всех электронов внешнего электронного слоя атомы элементов этой подгруппы проявляют положительную степень окисления, равную $+5$. Возможна отдача и меньшего числа электронов, например трех. Тогда степень окисления атомов будет $+3$.

Элементы подгруппы с небольшими порядковыми номерами — азот, фосфор, мышьяк — относят к числу неметаллов. С возрастанием порядкового номера неметаллические свойства убывают, а металлические — усиливаются; поэтому такие элементы подгруппы, как сурьма и висмут, принадлежат к металлам.

Состав высших водородных соединений элементов главной подгруппы V группы соответствует формуле H_3R . В порядке исключения в их формулах сначала записывают символ элемента, проявляющего отрицательную степень окисления, например: NH_3 — аммиак, PH_3 — фосфин (или фосфороводород).

Молекулы этих водородных соединений образуются за счет перекрывания облаков трех неспаренных *p*-электронов соответствующего атома с *s*-электронами трех атомов водорода. Оси электронных облаков *p*-электронов взаимно перпендикулярны.

Поэтому атомы водорода присоединяются к атому, например, азота так, что связи образуют одна с другой углы, немного большие 90° (около 107°). По три связи образует каждый атом элементов данной подгруппы и в простых веществах.

Как и в главных подгруппах VI и VII групп, в главной подгруппе V группы прочность водородных соединений уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. Поэтому наибольшая прочность химической связи наблюдается в аммиаке NH_3 , а наименьшая — в газообразных водородных соединениях сурьмы SbH_3 и висмута BiH_3 . Общая формула высших оксидов

элементов подгруппы азота R_2O_5 . Так, высший оксид азота имеет формулу N_2O_5 , фосфора — P_2O_5 , сурьмы — Sb_2O_5 . Этим оксидам соответствуют гидроксиды, проявляющие свойства кислот: азотная кислота HNO_3 , фосфорная кислота H_3PO_4 и др.

Наибольшее значение из элементов V группы имеют азот и фосфор.

1. Напишите электронную конфигурацию внешнего слоя атомов элементов подгруппы азота.
2. Сравните число неметаллов в главной подгруппе VII группы и в главной подгруппе V группы. Как объяснить различия числа неметаллов в этих подгруппах?
3. Какие степени окисления проявляют азот и его аналоги?
4. Какие электроны атомов элементов подгруппы азота участвуют в образовании водородных соединений?
5. Прочность какого водородного соединения выше: PH_3 или AsH_3 ? Почему?
6. К каким оксидам — кислотным или основным — относятся оксиды N_2O_5 и P_2O_5 ?

АЗОТ

Химический знак N. Относительная атомная масса $A_r(\text{N}) \approx 14$. Заряд ядра +7

§ 12. Физические и химические свойства азота

Мы всю жизнь соприкасаемся со свободным азотом — его объемная доля в воздухе составляет 4/5. При обычных условиях азот — бесцветный газ, без вкуса и запаха, неядовит. Животные в азоте погибают лишь оттого, что лишаются необходимого им для дыхания кислорода. С этим связано название «азот» («а» отрицание, «зоэ» — жизнь).

Из курса биологии вам известно, что азот относится к жизненно важным химическим элементам. Он входит в состав белковых веществ (массовая доля азота в белках достигает 0,18), а также в состав многих других органических соединений, в том числе хлорофилла. При недостатке азота рост растений задерживается, листья постепенно желтеют и процесс фотосинтеза прекращается.

Температура кипения жидкого азота (-196°C) ниже, чем жидкого кислорода. Поэтому при испарении жидкого воздуха сна-

чала из него удаляется преимущественно азот. Это используют в технике для выделения из воздуха азота и кислорода.

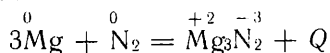
Взаимное притяжение молекул азота настолько слабо, что он сжигается и кристаллизуется лишь при очень низких температурах.

Кристаллическая решетка твердого азота молекулярного типа. В воде азот малорастворим, еще меньше, чем кислород.

Молекула азота N_2 состоит из двух атомов, связанных тремя парами общих электронов, что выражается электронной формулой $:N\ddot{::}N:$ или, если изобразить каждую общую электронную пару черточкой, получим графическую формулу $:N\equiv N:$. Связь атомов в молекуле N_2 значительно прочнее, чем в молекуле кислорода O_2 и тем более фтора F_2 — простых веществ, образованных элементами, следующими за азотом во 2-м периоде периодической таблицы. Поэтому простое вещество азот N_2 химически малоактивно. Его реакционная способность значительно ниже, чем кислорода и тем более фтора. Например, введем в сосуд с азотом струю горящего водорода, тлеющий уголь, зажженные фосфор или серу — они тотчас гаснут. При данных условиях азот не вступает в реакцию с водородом, углем, серой и фосфором.

Азот — элемент с высоким значением электроотрицательности. Более электроотрицательными, чем азот, являются только два элемента — фтор и кислород.

В соединениях с большинством элементов (в частности, с металлами) азот проявляет отрицательную степень окисления — 3. Такие соединения называют *нитридами*. Например, при сжигании магния на воздухе наряду с оксидом магния образуется нитрид магния Mg_3N_2 . Реакции образования нитридов протекают при повышенных температурах.



Только один металл — литий реагирует с азотом уже при комнатной температуре, образуя нитрид лития Li_3N . Азот может реагировать с водородом, образуя аммиак NH_3 , в котором азот также имеет степень окисления — 3.

Положительные степени окисления азот проявляет в соединениях с кислородом и фтором. Так, при взаимодействии азота с кислородом можно получить оксид азота (II) NO , в котором азот проявляет степень окисления +2. Условия, при которых происходят реакции соединения азота с водородом и кислородом, будут рассмотрены ниже.

- ? 1. Перечислите известные вам физические свойства азота.
▲ 2. Учитывая, что средняя относительная молекулярная масса воздуха 29, рассчитайте относительную плотность азота по воздуху.
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?
4. Перечислите известные вам химические свойства азота.

5. Сравните по химическим свойствам азот с кислородом и фтором. Какая закономерность наблюдается в изменении этих свойств от фтора к азоту?
6. Что общего в химических свойствах у азота и углекислого газа? Как отличить эти два газа друг от друга?
7. Воздух, содержащий примесь сероводорода и водяных паров, был пропущен последовательно через раствор гидроксида натрия, концентрированную серную кислоту и раскаленную медную стружку. Какие газы были поглощены каждым из названных веществ и каков окончательный состав газовой смеси? Ответ мотивируйте, приведя уравнения реакций
8. Как можно в химической лаборатории выделить азот из воздуха? Опишите этот опыт. Какое химическое свойство азота этим опытом подтверждается? Будет ли азот, полученный этим способом, химически чистым?

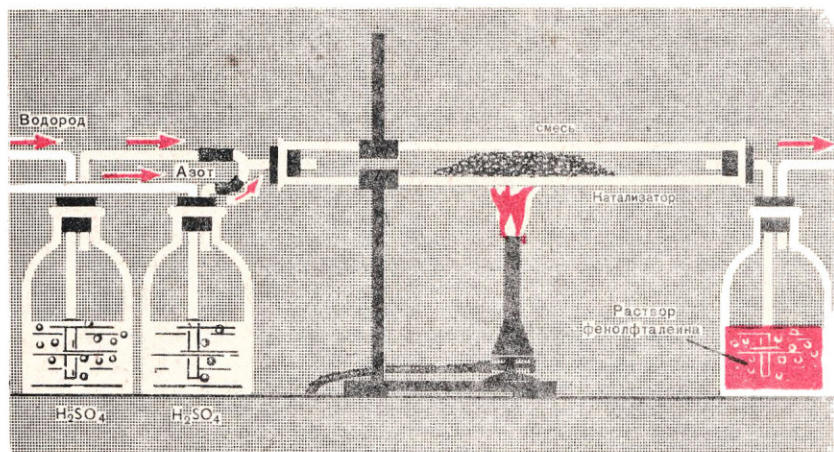
§ 13. Взаимодействие азота с водородом

Реакция между азотом и водородом имеет весьма примечательную историю. Многие ученые XIX в. пытались осуществить эту реакцию, используя методы, которыми владели тогда химики: нагревали исходные вещества, пропускали через их смесь электрический разряд, подыскивали для нее катализаторы. Однако эти усилия не приводили к заметным результатам.

Лишь в начале XX в., после того как были созданы основы учения о химическом равновесии, о скоростях химических реакций и катализе, удалось найти условия, при которых реакцию между азотом и водородом можно осуществить как в лабораторных, так и в заводских условиях с заметным выходом аммиака.

Приступим к изучению реакции между азотом и водородом, познакомившись предварительно с ее проведением в лабораторной установке (рис. 6). Будем пропускать газовую смесь, в которой объемное отношение азота и водорода примерно равно 1:3, через стеклянную трубку и склянку с раствором фенолфталеина. Если

Рис. 6. Лабораторная установка для синтеза аммиака.



в газовой смеси образуется аммиак, то его растворение приведет к появлению малиновой окраски раствора фенолфталеина.

Сначала пропустим смесь азота и водорода через пустую трубку без нагревания. Опыт показывает, что при температуре 20—25°С и нормальном атмосферном давлении 101,3 кПа реакция не идет. Изменим условия реакции: будем нагревать проходящую через трубку азотоводородную смесь. Реакция не протекает и при повышенной температуре.

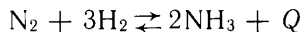
Проверим, не является ли реакция каталитической. Поместим в трубку порошкообразное железо и вновь будем пропускать через трубку азотоводородную смесь при обычной температуре — реакция не идет. Но если подогреть теперь трубку, раствор фенолфталеина окрашивается. В присутствии железа при повышенной температуре образуется аммиак. Значит, реакция $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ действительно каталитическая.

Исследования показывают, что при 400°С, нормальном атмосферном давлении, в присутствии катализатора объемная доля аммиака в выходящей из трубки газовой смеси не превышает 0,4%. Выход аммиака не увеличивается, сколь бы долго ни находилась исходная газовая смесь при указанных условиях.

Можно предположить, что столь низкий выход аммиака объясняется протеканием в условиях опыта обратной реакции — реакции разложения аммиака: $2NH_3 = N_2 + 3H_2$.

Чтобы проверить этот вывод, попытаемся осуществить эту реакцию экспериментально. Пропустим через трубку с тем же катализатором при той же температуре аммиак. Выходящий из трубки газ загорается от пламени спички — это горит образовавшийся водород. Аммиак почти полностью разлагается на азот и водород, и его объемная доля в образующейся смеси газов та же, что и в смеси, полученной при синтезе аммиака, т. е. 0,4%. Следовательно, химическое равновесие при 400°С и атмосферном давлении смещено в сторону образования азота и водорода.

Из результатов определения теплового эффекта следует, что реакция азота с водородом — экзотермическая реакция. Учитывая ее обратимый характер, уравнение реакции записывают так:



Как вам известно, равновесие экзотермической реакции смещается в сторону образования продуктов реакции (в данном случае — аммиака) при понижении температуры. Однако, как уже говорилось, взаимодействие азота с водородом при комнатной температуре практически не происходит. Поэтому увеличить выход аммиака, значительно снижая температуру, не удастся. Нельзя ли увеличить выход аммиака за счет повышения давления?

Мы не можем в школьной лаборатории провести реакцию при повышенном давлении, но, обратившись к данным, полученным исследователями, можно заключить, что равновесие зависит от температуры и давления (табл. 2).

Таблица 2

Объемная доля (%) аммиака в равновесии со смесью азота и водорода (соотношение объемов N_2 и H_2 — 1:3)

Температура, °С	Объемная доля, % аммиака при давлении, МПа					
	10	30	100	150	200	350
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			

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 при температуре 400—550°С даже при очень высоких давлениях не удается полностью сместить равновесие в сторону образования аммиака, т. е. получить аммиак с выходом 100%.

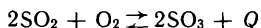
Но нельзя ли применить более активный катализатор, на котором реакция шла бы достаточно быстро при более низких температурах, чем 400°С? Этот вопрос привлекает внимание многих исследователей в течение десятков лет. Число веществ (различных металлов, их сплавов и др.), испытанных как катализаторы данной реакции, исчисляется, вероятно, многими десятками тысяч, но пока проблемы решить не удалось.

2. При синтезе аммиака достигнуто состояние равновесия. За 1 с в реагирующей смеси образуется, предположим, 1 млрд. молекул аммиака. Сколько за это же время расходуется молекул аммиака? Сколько образуется молекул водорода, азота? Заполните в тетради таблицу 3. Убедитесь, что состав смеси не изменился. Сколько молекул аммиака распадется в этой смеси в течение следующей секунды?

Таблица 3

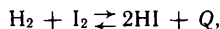
Газ	Расходуется молекул	Образуется молекул
NH_3	?	1 млрд.
N_2	?	?
H_2	?	?

2. Вы получите более наглядное представление о зависимости равновесия при синтезе 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 и 550°C, на другом — как изменяется выход аммиака при повышении температуры и давлениях, например, 10 и 100 МПа.
3. Пользуясь графиком, определите, каков равновесный выход аммиака при 10 МПа и 350°C.
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?

6. Влияет ли повышение давления на выход иодоводорода, образующегося при реакции:



если ее проводят при 400°C, когда иод находится в парах?

7. Над катализатором пропущена смесь газов, полученная смешиванием 10 л азота и 30 л водорода. Из продуктов реакции выделено 3 л аммиака (все измерения объемов газов проводили при одинаковых условиях). Какова объемная доля азота и водорода, вступивших в реакцию?

§ 14. Физические и химические свойства аммиака

Для неметаллов характерно существование летучих соединений с водородом. У азота таким соединением является аммиак NH_3 — 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, поэтому его используют в холодильных машинах.

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

В молекуле аммиака происходит перекрывание облаков неспаренных *s*-электронов трех атомов водорода с облаками трех неспаренных *p*-электронов атома азота. Так как оси облаков *p*-электронов атома азота взаимно перпендикулярны, то образующаяся молекула NH_3 представляет собой правильную треугольную пирамиду, в вершине которой находится атом азота N, а в основании — атомы водорода H (рис. 7). Из-за взаимного отталкивания электронных облаков атомов водорода угол HNH немного больше, чем 90° (он равен приблизительно 100°).

Рассмотрим, как взаимодействует аммиак с кислородом. Если в приборе, изображенном на рисунке 8, направить по одной трубке аммиак, а по другой — кислород и поднести к струе аммиака зажженную спичку, аммиак загорается и горит голубова-

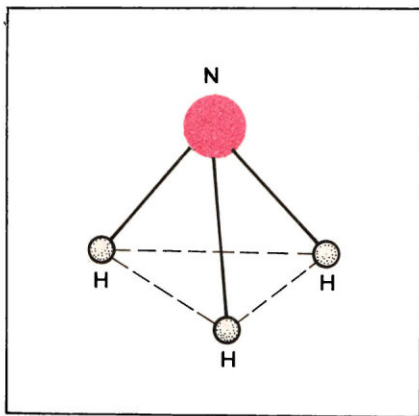


Рис. 7. Схема строения молекулы аммиака.

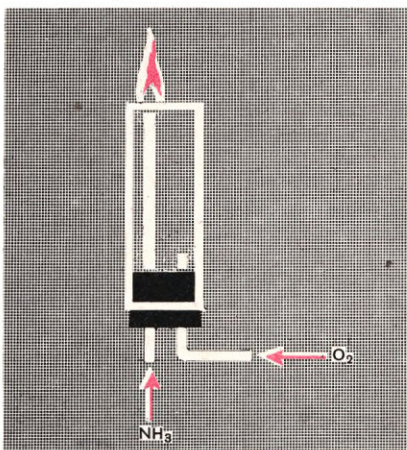
светиться. Выделяющийся из раствора аммиак реагирует на ее поверхности с кислородом с образованием оксида азота (II) и водяного пара:



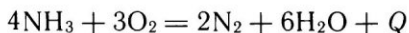
Эта реакция также необратимая. Платина участвует в реакции в качестве катализатора. Она раскаляется за счет выделяющейся при реакции теплоты. Катализаторами для каталитического окисления аммиака, кроме платины, могут служить оксиды некоторых металлов, например железа и хрома.

Изучая окисление аммиака, вы впервые встретились с необра-

Рис. 8. Горение аммиака в кислороде.



тым пламенем. При горении аммиака образуются свободный азот и водяной пар:



Эта реакция сильно экзотермическая и необратимая. Смеси аммиака с кислородом или воздухом при нагревании могут взрываться и поэтому опасны.

Аммиак может реагировать с кислородом иначе. Если, пропуская через нагретый в стакане раствор аммиака кислород или воздух, опустить в стакан платиновую спираль, не касаясь ею раствора (рис. 9), то спираль раскалится и будет ярко светиться.

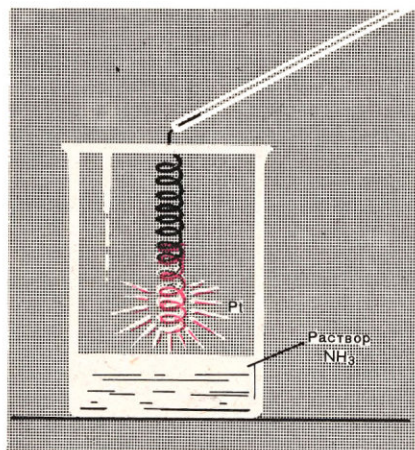
Выделяющийся из раствора аммиак реагирует на ее поверхности с кислородом с образованием оксида азота (II) и водяного пара:



Эта реакция также необратимая. 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, вы впервые встретились с необра-

Рис. 9. Каталитическое окисление аммиака.



тимой химической реакцией, проведение которой в присутствии катализатора дает иные продукты, чем в его отсутствии. В этом случае катализатор изменяет направление реакции: проводя окисление аммиака без катализатора, получаем только азот, а на катализаторе до 98% аммиака окисляется в оксид азота (II), остальные 2% — до азота.

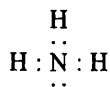
Таким образом, катализатор в данном случае не ускоряет реакцию (как это было, например, при каталитическом окислении SO_2 в SO_3 или при синтезе аммиака), а изменяет ее направление, ее механизм.

Водородные соединения изученных вами неметаллов (галогенов, серы), растворяясь в воде, диссоциируют с образованием ионов гидроксония H_3O^+ и ионов соответствующего кислотного остатка. А что же происходит при растворении аммиака?

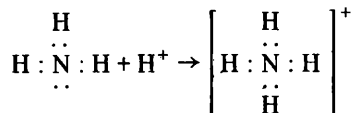
Исследуем аммиачную воду при помощи прибора для обнаружения электрической проводимости растворов (рис. 1). При погружении в нее электродов лампочка засветится. Следовательно, в растворе содержатся ионы.

Какие же ионы образуются при растворении аммиака в воде? Прильем к раствору аммиака 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. Значит, в аммиачной воде присутствуют гидроксид-ионы OH^- , появление которых связано с протеканием какой-то реакции. Обсудим, какая это может быть реакция.

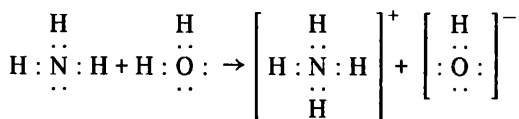
Электронная формула аммиака такова:



Подобно молекуле воды, молекула аммиака способна присоединять к себе ион водорода, т. е. протон, за счет его притяжения к свободной электронной паре:



В данном случае протоны отщепляются от молекул воды (по одному от каждой молекулы):



Это и есть та реакция, которая приводит к появлению в раство-

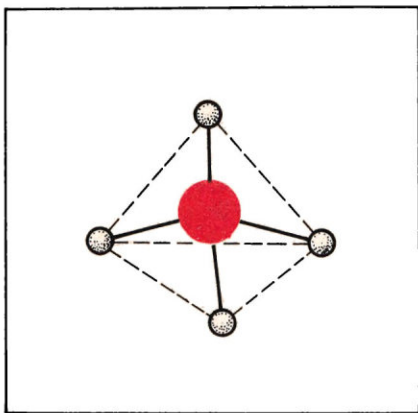
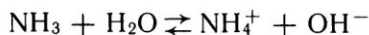


Рис. 10. Схема строения иона аммония.

ре аммиака гидроксид-ионов. Взаимодействие аммиака с водой происходит по донорно-акцепторному механизму (с. 9). Молекула аммиака, предоставившая в общем пользование электронную пару, является донором, а протон, отщепленный от молекулы воды и присоединенный через эту электронную пару к молекуле аммиака — акцептором. Донорно-акцепторное взаимодействие приводит к появлению новой, четвертой полярной ковалентной связи и образованию положительно заряженного иона — *иона аммония* NH_4^+ .

В результате образуются гидроксид-ионы OH^- и ионы аммония NH_4^+ .

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 аммиак из нее улетучивается.

Принято считать, что аммиак в водных растворах содержится в виде гидратированных молекул (в форме гидрата аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

В молекуле аммиака атом азота образует три полярные ковалентные связи, а в ионе аммония — четыре. Эти четыре связи, как вы убедились, образовались по-разному: три — за счет спаривания электронов атома азота с электронами присоединившихся атомов водорода, а четвертая — за счет присоединения к свободной электронной паре атома азота протона. Но, независимо от различного происхождения, все четыре связи в ионе аммония совершенно равноценны, и этот ион имеет форму правильного тетраэдра (рис. 10).

Способность молекул аммиака связывать протон должна 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 — с веществами, в которых атомы водорода прочно связаны с кислотными остатками.

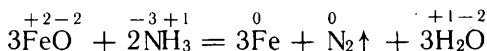
Приблизим друг к другу две стеклянные палочки, смоченные

одна концентрированной аммиачной водой, другая — концентрированной соляной кислотой. Между ними появится обильный белый дым. Этот дым состоит из мельчайших кристалликов хлорида аммония:



Данный опыт получения «дыма без огня» показывает, что аммиак соединяется с кислотами, образуя соли. Так, хлорид аммония является солью соляной кислоты. Вы знаете, что с кислотами с образованием солей реагируют основания. Поэтому аммиак можно рассматривать как основание.

При нагревании аммиак способен проявлять восстановительные свойства. Например, при пропускании аммиака над нагретым оксидом железа (II) образуется металлическое железо:



Аммиак находит широкое применение. Синтез аммиака — это основной способ «связывания» атмосферного азота. Мировое производство аммиака достигает нескольких десятков миллионов тонн в год. Используя аммиак, с помощью химических реакций получают различные соединения, содержащие азот, например азотные удобрения. Жидкий аммиак служит хладоагентом в холодильных установках. В сельском хозяйстве в качестве удобрения используют как аммиак, так и аммиачную воду. В медицине разбавленный раствор аммиака (его называют нашатырным спиртом) дают нюхать при обмороке для приведения человека в сознание.

1. Рассчитайте плотность аммиака по воздуху (средняя относительная молекулярная масса воздуха 29).
2. Перечислите известные вам физические свойства аммиака.
3. Опишите реакции: а) горения, б) каталитического окисления аммиака; приведите их уравнения. Составьте уравнения реакций (как окислительно-восстановительных, учитывая переход электронов) с электронным балансом.
4. Запишите уравнение реакции восстановления аммиаком меди из оксида меди (II). Разберите реакцию с точки зрения электронной теории. Что при реакции окисляется, что восстанавливается?
5. Что представляет собой водный раствор аммиака? Какие молекулы и ионы в нем присутствуют? Как эти ионы образуются?
6. Перед вами стакан, наполненный аммиаком и закрытый пластинкой, и второй, открытый стакан. Как «перелить» аммиак из первого стакана во второй, чтобы аммиак по возможности не смешался с воздухом? Как обнаружить результаты опыта, если в вашем распоряжении имеется бумага, пропитанная раствором фенолфталеина?
7. Перечислите известные вам области применения аммиака.

§ 15. Соли аммония

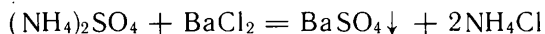
Как все соли, соли аммония состоят из ионов, например нитрат аммония — из ионов NH_4^+ и NO_3^- , и кристаллизуются в ионной решетке. По внешнему виду аммонийные соли представляют собой кристаллические вещества, очень похожие на соответ-

ствующие соли щелочных металлов. Радиус иона аммония близок к радиусу иона калия, поэтому многие физические свойства растворов аммонийных солей при одинаковой концентрации (моль/л) близки к соответствующим свойствам растворов солей 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:

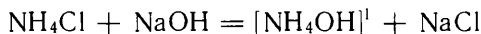


Поэтому соли аммония должны вступать в реакции обмена с другими солями. Так, приливая к раствору сульфата аммония раствор хлорида бария, мы получаем осадок сульфата бария, а в растворе — хлорид аммония:



Ионы аммония при реакциях обмена между солями не разрушаются, а переходят без изменения в состав одной из вновь образующихся солей.

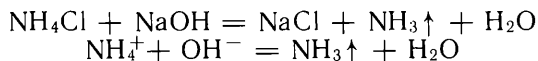
Со щелочами соли аммония взаимодействуют иначе, чем другие соли. При приливании к раствору любой соли аммония (или твердой соли) раствора щелочи должен был бы получиться гидроксид аммония, например:



Но гидроксид аммония неустойчив и сразу же разлагается на воду и аммиак:



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



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

Свойство солей аммония отщеплять аммиак при действии на них щелочей используют для получения аммиака в лаборатории. Это же свойство используют для распознавания солей аммония. В пробирку с испытуемой твердой 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.

¹ Соединение NH_4OH в действительности не существует, и поэтому его формулу заключим в квадратные скобки.

Ионы аммония могут разрушаться также при нагревании аммонийных солей. При нагревании в пробирке кристаллического хлорида аммония NH_4Cl он возгоняется подобно йоду (рис. 11). Но возгонка йода относится к физическим явлениям, а возгонка хлорида аммония — к обратимым химическим реакциям. При нагревании хлорид аммония разлагается на хлороводород и аммиак. Аммиак и хлороводород улетучиваются, а соприкасаясь с холодными стенками пробирки, снова соединяются:

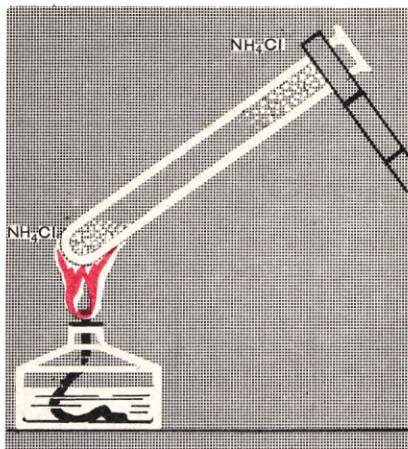


Рис. 11. Возгонка хлорида аммония.

1. Укажите способы получения аммонийных солей, напишите уравнения реакций.
2. Опишите общие: а) физические, б) химические свойства солей аммония. Приведите уравнения соответствующих реакций.
3. Как опытным путем доказать, что исследуемое вещество — а) хлорид аммония, б) сульфат аммония?
- 4*. 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 раствора хлорида бария выпадает осадок, нерастворимый в соляной кислоте. Что это за соединение и как оно называется? Как окрасивается лакмус в его растворе? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
5. Дана смесь хлорида аммония и песка. В вашем распоряжении нагревательный прибор, вода и лабораторное оборудование. Какими двумя способами можно разделить смесь? Напишите уравнения реакций, которыми вы воспользуетесь.
6. Почему белый дым получается более обильный, если бумажку, смоченную соляной кислотой, держать над бумажкой, смоченной аммиачной водой, а не наоборот?

§ 16. Производство аммиака

При разработке промышленного способа синтеза аммиака химикам-исследователям и инженерам пришлось решать задачи, которые 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 выход аммиака невелик. При высоких давлениях и температурах водород диффундирует через обычные стали, азот и аммиак реагируют с ними.

Катализатор отравляется сернистыми соединениями, присут-

ствующими в виде примесей в исходных газах — водороде и азоте, кислородом, водяным паром, оксидом углерода (II) и др.

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

В промышленности используют 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. Вам известно, что выход аммиака возрастает при увеличении давления. Но и при высоких давлениях полностью сместить равновесие в сторону образования аммиака нельзя. А ведь чем выше давление, тем сложнее устройство машин и аппаратов, тем больше энергии затрачивается на сжатие газовой смеси.

Нужно было искать другое решение. Проблему возможно более полного использования азотоводородной смеси решили иным путем. Из газовой смеси, образующейся в реакционном аппарате — *колонне синтеза*, с массовой долей аммиака всего только 0,10 — 0,20 аммиак отделяют, охлаждая газ. Так как газовая смесь находится при этом под повышенным давлением, аммиак при охлаждении до комнатной температуры переходит в жидкое состояние. Непрореагировавшие же азот и водород направляют обратно в колонну синтеза (рис. 1)¹. Применяя циркуляцию азотоводородной смеси, можно ограничиться сравнительно невысокими давлениями, что позволяет использовать более дешевые конструкционные материалы. Так, сейчас синтез аммиака проводят на многих заводах под давлением около 30 МПа. На установках с новейшим оборудованием применяют и более низкое давление — 15 МПа.

Трудной инженерной задачей было конструирование колонны синтеза аммиака хотя бы потому, что даже специальные сорта стали не могут сохранять прочность длительное время при высоких температурах и давлениях. Это 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

¹ Римскими цифрами обозначены цветные рисунки на вклейке.

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 трубы парового котла. Благодаря этому получают водяной пар и поддерживают в колонне оптимальную температуру.

Необходимый для синтеза аммиака азот получают из воздуха. Для этого воздух под давлением 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 CH_4 , а также из газов, образующихся при химической переработке каменного угля и нефти.

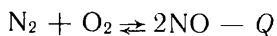
Аппаратура для производства аммиака оснащена измерительными приборами, показания которых регистрируются и записываются на общем щите, установленном на центральном пульте управления производством. Благодаря автоматизации контроля и управления удается устойчиво поддерживать заданный режим, повысить выход продукта, увеличить производительность труда. На новых установках с помощью электронно-вычислительных машин рассчитывают режим в соответствии с меняющимися условиями (например, изменением температуры окружающего воздуха) 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. Проследите и объясните ход газовой смеси в колонне синтеза.
 3. В 20-х годах производительность колонн синтеза не превышала 6 — 10 т/сут. Сейчас строят колонны синтеза производительностью 1000 — 2000 т/сут аммиака. Каковы преимущества столь мощных аппаратов по сравнению с небольшими?
 4. 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).
 5. Почему, несмотря на высокое давление в колонне синтеза аммиака, стенки катализаторной коробки и трубы теплообменника изготавливают из тонкой стали?
 6. Как объяснить, что катализатор постепенно отравляется (старее), и через 4—5 лет его приходится заменять новым?
 7. Какие общие принципы химического производства используются в промышленном процессе синтеза аммиака?

§ 17. Взаимодействие азота с кислородом.

Оксиды азота

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 грозы, когда молния пронизывает воздух, происходит реакция:



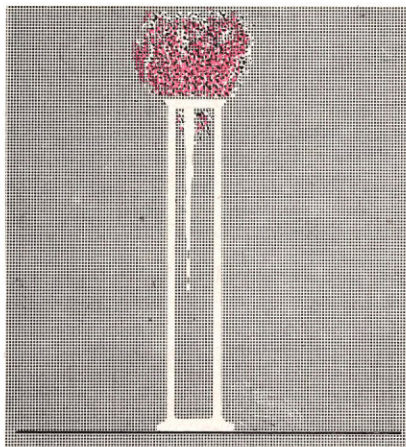
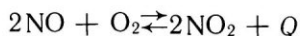


Рис. 12. Окисление оксида азота (II) на воздухе.

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 (II) реагирует с кислородом, причем образуется бурый газ оксид азота (IV) NO_2 . Для получения оксида азота (IV) достаточно снять крышку с сосуда (рис. 12), в котором хранился оксид азота (II): над сосудом сразу же появляется бурое облако оксида азота (IV). Реакция окисления оксида азота (II) кислородом обратимая и сопровождается выделением теплоты:



При обычных условиях оксид азота (II) может полностью окислиться в оксид азота (IV) и равновесие сместится 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.

Оксид азота (IV) NO_2 при обычных условиях — газ бурого цвета (его часто называют «бурым газом»), ядовит, вдыхание его вредно действует на сердце и легкие. Оксид азота (IV) сжижается под атмосферным давлением уже при температуре 21°C .

Рассмотрим, что произойдет при соприкосновении оксида азота (IV) с водой. Снова опрокинем в воду цилиндр, наполненный оксидом азота (II) и закрытый крышкой. Удалим крышку и введем

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

Реакция окисления азота в оксид азота (II) эндотермическая и в соответствии с известной вам закономерностью равновесие смещается в сторону образования оксида азота (II) при повышении температуры. Но даже при температуре около 2000°C доля оксида азота (II) в равновесной смеси очень мала.

Оксид азота (II) NO — бесцветный газ. Опрокинем в кристаллизатор с водой цилиндр с оксидом азота (II). Вода в цилиндре не входит.

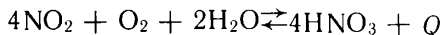
в цилиндр трубку от газометра, наполненного кислородом. Впустим в цилиндр немного кислорода. Появляется бурое облачко оксида азота (IV), оно быстро исчезает, а уровень воды в цилиндре поднимается. В отличие от оксида азота (II) оксид азота (IV) в воде растворим. Образующийся в результате окисления оксида азота (II) оксид азота (IV) растворяется в воде с образованием бесцветного раствора.

Что представляет собой этот раствор?

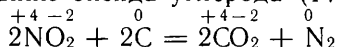
Прибавив к нему раствор синего лакмуса, мы установим, что образовалась кислота. При взаимодействии оксида азота (IV) с водой образуется азотная кислота HNO_3 :



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:

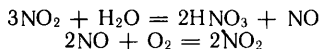


Эта реакция, как и предыдущая, экзотермическая и обратимая. Оксид азота (IV) — сильный окислитель. Уголь, сера и другие вещества сгорают в нем. Например, горение угля в атмосфере NO_2 приводит к образованию оксида углерода (IV) и азота:



Наряду с оксидами состава NO и NO_2 (имеющими большое значение в реакциях получения важного промышленного продукта — азотной кислоты) азот образует и другие оксиды. В оксидах азот может проявлять степени окисления от +1 до +5.

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. Может ли содержаться оксид азота (II) в выхлопных газах автомобильного двигателя? Почему?
4. Объясните, почему равновесие реакции окисления оксида азота (II) кислородом смещается в сторону образования оксида азота (IV) при повышении давления и понижении температуры.
5. При нарушении контакта между трамвайной дугой и проводом появляется бурое облачко над дугой. Почему это происходит? Напишите уравнения реакций.
6. Получите суммированием уравнений реакций



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

7. Определите, в какую сторону смещается равновесие реакции между оксидом азота (IV) и водой при изменении температуры.
8. 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.

9. Дождевая вода в грозу содержит следы азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?

10. Даны воздух и вода. Как, не расходуя никаких других веществ, получить известную вам соль? Напишите уравнение соответствующих реакций, укажите условия каждой из них.

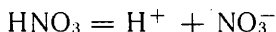
§ 18. Азотная кислота

Азотная кислота HNO_3 в свободном состоянии — бесцветная жидкость с резким удушливым запахом. Безводная азотная кислота — непрочное соединение. Уже при обычных условиях она разлагается с образованием оксида азота (IV):

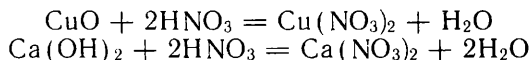


Выделяющийся оксид азота (IV) частично растворяется в азотной кислоте и окрашивает ее в желтый цвет. Азотную кислоту, массовая доля которой в растворе близка к 1 (100%), называют «дымящей». С водой азотная кислота смешивается в любых отношениях. Водные растворы азотной кислоты более стойки к нагреванию, чем чистая кислота. На практике широкое применение находит азотная кислота, массовая доля HNO_3 в которой близка к 0,6 (60%). Эту кислоту условно часто рассматривают как концентрированную азотную кислоту.

Азотная кислота — сильная одноосновная кислота:



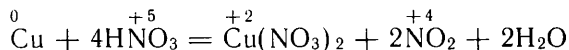
Подобно другим кислотам, она реагирует с основными оксидами и основаниями с образованием соли и воды:



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 кусочки медной проволоки. Прильем немного концентрированной (60%-ной) азотной кислоты и слегка нагреем. Мы наблюдаем образование газа — бурого оксида азота (IV), а в колбе образуется водный раствор голубого цвета, характерного для гидратированных ионов меди Cu^{2+} .

Уравнение окислительно-восстановительной реакции таково:



Концентрированная азотная кислота реагирует таким образом и с металлами, которые в электрохимическом ряду напряжений

расположены после водорода,— с ртутью, серебром. Только золото и платина не реагируют с ней. Однако концентрированную азотную кислоту хранят и перевозят в алюминиевых цистернах. При обычной температуре такая кислота не взаимодействует и со сталью. Под действием концентрированной азотной кислоты поверхность стали, алюминия пассивируется, т. е. покрывается тонким защитным слоем, и реакции этих металлов с кислотой не протекают.

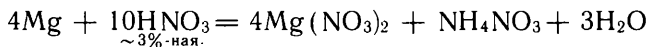
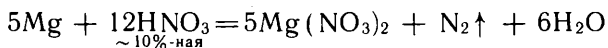
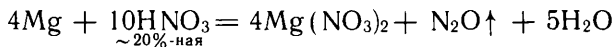
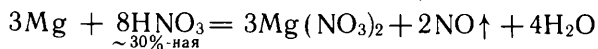
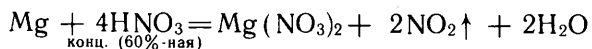
В зависимости от концентрации кислоты и от активности восстановителя азот в азотной кислоте при окислении ею других веществ может восстанавливаться до любой низшей степени окисления, вплоть до —3. До какой степени будет восстанавливаться азот, зависит от концентрации азотной кислоты и, в меньшей степени, от химической активности восстановителя.

Чем ниже концентрация кислоты и выше восстановительная способность реагирующего с азотной кислотой вещества, тем ниже степень окисления азота в продуктах реакции. Так, при реакции с цинком или магнием по мере разбавления азотной кислоты в продуктах реакции преобладают следующие соединения:

	понижение концентрации кислоты	
формула	→	$\text{NO}_2 \quad \text{NO} \quad \text{N}_2\text{O} \quad \text{N}_2 \quad \text{NH}_4 \quad \text{NO}_3$
степень окисления азота в соединении	→	$+4 \quad +2 \quad +1 \quad 0 \quad -3$
		понижение степени окисления азота

Образование соли — нитрата аммония NH_4NO_3 — при реакции металла с сильно разбавленной кислотой объясняется так. Реакция проводится в условиях избытка азотной кислоты. Поэтому образующийся аммиак, реагируя с ней, превращается в соль аммония NH_4NO_3 .

Таким образом, преобладающие¹ реакции, например между магнием и азотной кислотой определенной концентрации, таковы (уравнения реакций приводятся не для запоминания!):



¹ Слово «преобладающие» в данном случае означает, что реакции между азотной кислотой какой-либо определенной концентрации и металлом отвечает не одно, а несколько уравнений, т. е. в продуктах реакции можно одновременно обнаружить сразу целый ряд соединений азота, содержащих его в разных степенях окисления, например NO_2 , NO и N_2O , но приведенное уравнение соответствует преобладающему (доминирующему) ходу реакции.



Рис. 13. Горение лучинки в азотной кислоте.

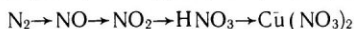
Азотная кислота, особенно концентрированная, окисляет и многие другие вещества, кроме металлов. Если погрузить в нагретую концентрированную азотную кислоту тлеющую лучину, то лучина разгорится ярким пламенем (рис. 13). Древесные опилки, стружки также могут воспламениться при попадании на них концентрированной азотной кислоты.

Концентрированная азотная кислота взаимодействует с белковыми веществами, образуя соединения ярко-желтой окраски. Вследствие этого на коже рук 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 и одежду.

Азотная кислота находит широкое применение. Ее используют для производства удобрений, при изготовлении красителей, взрывчатых веществ, для многих других целей.

2. Опишите: а) физические, б) химические свойства азотной кислоты. Приведите уравнения характерных реакций.
- ▲ 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 ионные 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 взаимодействии азотной кислоты с металлами?
- 6*. Назовите соль, состав которой может быть выражен формулой $H_4O_3N_2$.
7. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



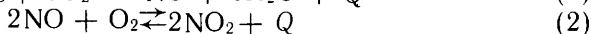
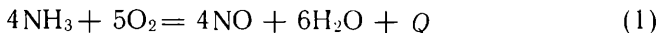
8. Напишите уравнения реакций между разбавленной азотной кислотой и магнием, при которых азот восстанавливается до степени окисления а) 0, б) —3.

§ 19. Химические реакции, используемые для производства азотной кислоты

Раньше, когда еще не было налажено промышленное производство синтетического аммиака, азотную кислоту получали на заводах действием серной кислоты на 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?

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



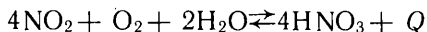
Окисление аммиака на заводе проводят так. Чистый аммиак смешивают с очищенным от нежелательных примесей воздухом. Полученную смесь направляют на катализатор из платино-родиевого сплава. Образовавшийся при реакции (1) газ охлаждают. Оксид азота (IV), получившийся при реакции (2), направляют в поглотительные башни, аналогичные тем, которые используются при производстве 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 1 МПа. Объем аппаратов в таких установках значительно меньше, чем в ранее построенных установках, в которых процесс ведется при нормальном атмосферном давлении.

Вследствие обратимости реакции оксида азота (IV) с водой образуется азотная кислота с массовой долей HNO_3 не выше 0,6 (60%). Она применяется для производства азотных удобрений.

Для производства красителей и других органических веществ необходима более концентрированная, дымящая азотная кислота с массовой долей HNO_3 , равной, например, 0,98. Как получить такую кислоту?

Для этого нужно сместить вправо следующее химическое равновесие:



Это равновесие смещается при повышении давления. Поэтому на заводах дымящую азотную кислоту получают, проводя реакцию под повышенным давлением (около 5 МПа).

Можно использовать и другой способ: к разбавленной азотной кислоте прилить концентрированную серную кислоту. При

нагревании полученной смеси вода удерживается серной кислотой, и испаряется только азотная кислота; конденсация ее паров при охлаждении дает дымящую азотную кислоту.

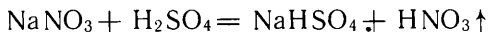
До сих пор еще можно наблюдать на некоторых азотно-кислотных установках, что из трубы в атмосферу выбрасывается окрашенный оксидом азота (IV) газ — «лисий хвост». Чем это объясняется? Уловить полностью оксиды азота очень трудно, так как скорость окисления оксида азота (II) из-за низкого содержания его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

Мы знаем, какой вред наносят оксиды азота здоровью человека. Они губительно действуют и на растительность. Поэтому на современных установках для охраны окружающей среды уходящие газы подогревают, затем на катализаторе разлагают оксиды азота на азот и кислород и только после этого газы выпускают в атмосферу.

2. 1*. Какая масса аммиака нужна для получения безводной азотной кислоты массой 1000 т, если выход оксида азота (II) при каталитическом окислении аммиака равен 98%, а превращается в азотную кислоту 99% оксида азота (II)? Решите задачу, не составляя уравнений реакций.
- ▲ 2*. Определите массу раствора азотной кислоты с массовой долей 0,6, образующейся из 1 кг оксида азота (IV), если в кислоту превращается 98% NO_2 ?
3. Составьте схему поглотительной башни. Противок каких реагентов в ней осуществляется при производстве азотной кислоты?

§ 20. Нитраты

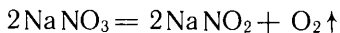
Как вам известно, азотная кислота образует соли — нитраты (нитраты щелочных металлов и металлов главной подгруппы II группы — кальция и др.— часто называют *селитрами*). Все нитраты хорошо растворимы в воде. При нагревании твердых нитратов с концентрированной серной кислотой выделяется летучая азотная кислота:



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

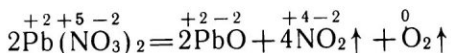
Характерным свойством нитратов является их разложение при нагревании с образованием в числе других продуктов кислорода.

Поместим в пробирку из тугоплавкого стекла немного нитрата натрия или калия и будем ее нагревать. При температуре около 300°C соли плавятся, а когда температура превысит 600°C , начинается выделение кислорода:



При разложении нитраты натрия или калия переходят в соли азотистой кислоты HNO_2 — нитриты и отщепляется кислород.

Нитраты менее активных металлов разлагаются при нагревании иначе. Так, нитрат свинца (II) разлагается на оксид свинца (II), оксид азота (IV) и кислород:



Если в расплавленную селитру (например, KNO_3) бросить раскаленный уголек, то он быстро сгорает, причем выделяется много теплоты и пробирка из обычного стекла плавится (рис. 14). На способности селитры окислять уголь и другие вещества основано их применение 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 раскаленный уголек бросить щепотку нитрата, произойдет вспышка.

Наличие в соли нитрат-ионов легко устанавливается при смешивании соли с концентрированной серной кислотой и медью по выделению бурого газа (NO_2).

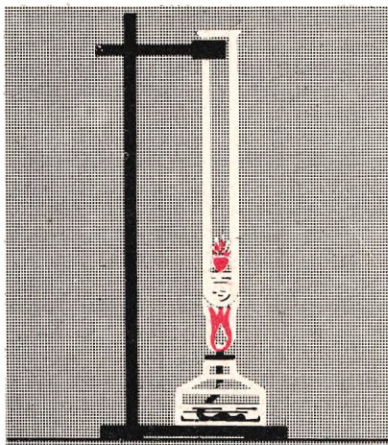


Рис. 14. Горение угля на расплавленной селитре.

1. Составьте уравнения электролитической диссоциации нитрата натрия, нитрата аммония, нитрата кальция.
2. Какую массу нитрата калия нужно разложить для получения 1 л кислорода (н.у.)?
3. Какие меры предосторожности необходимы при хранении нитратов?
4. Напишите уравнения реакций, соответствующих способу определения нитрат-ионов путем нагревания нитрата с концентрированной серной кислотой и медью.
- 5*. Существует соль, обладающая следующими свойствами. При нагревании кристаллов этой соли с гидроксидом натрия выделяется пахучий газ. При нагревании ее кристаллов с концентрированной серной кислотой отгоняется жидкость, в которой растворяется медь. Что это за соль? Напишите уравнения указанных реакций.

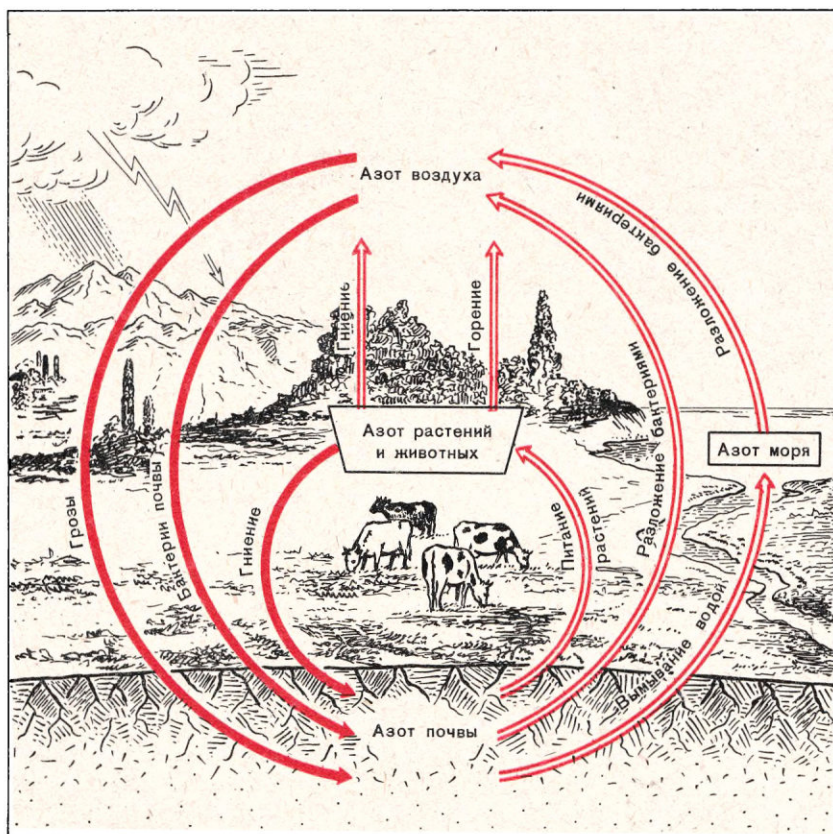
§ 21. Круговорот азота в природе

Как вам известно, атмосфера Земли примерно на 0,8 состоит из свободного азота. Содержание химических соединений азота в атмосфере и в земной коре невелико. Крупных месторождений азотных соединений в земной коре мало. Исключением является узкая полоса земли в Чили, где уже более 150 лет добывают

чилийскую селитру — нитрат натрия. Небольшое количество азота входит в состав ископаемого топлива растительного и животного происхождения. Органические соединения азота находятся также в перегнойной почве. Между тем растения не могут усваивать свободный азот из воздуха и азот органических веществ из почвы. Они извлекают этот элемент из почвы в виде ионов аммония NH_4^+ и NO_3^- . Эти ионы образуются из органических соединений азота при участии бактерий. Однако некоторые бактерии переводят азот в свободное состояние. Существуют определенные виды бактерий (как свободно живущих в почве, так и поселяющихся на корнях бобовых растений), которые способны усваивать свободный азот атмосферы, переводя его в различные соединения. В результате жизнедеятельности таких бактерий почва обогащается азотными соединениями, доступными для растений.

Накопление азота в почве происходит также за счет азотной кислоты, содержащейся в дождевых каплях, выпадающих во вре-

Рис. 15. Круговорот азота в природе.



мя грозы. Эта азотная кислота превращается в почве в нитраты.

Так процессам, при которых происходит извлечение связанного азота из почвы, противостоят в природе процессы, восполняющие убыль азота в почве. Происходит круговорот азота (рис. 15).

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 в почве становится все острее. После того как в первой половине прошлого века была установлена необходимость минеральных азотных соединений для растений, в некоторых странах стали применять как азотное удобрение чилийскую селитру. Но этот источник связанного азота не мог удовлетворить мировую потребность сельского хозяйства. Уже в конце XIX в. остро встал вопрос об использовании атмосферного азота — получении из него на заводах азотных удобрений. Эта проблема была решена в первое двадцатилетие XX в., и сейчас существует много заводов по получению азотных удобрений, сырьем для которых служит атмосферный азот.

- ?
1. А. Лавуазье предложил название «азот», что в переводе с греческого означает «не поддерживающий жизни». Как, обращаясь к истории химии, объяснить это название? Ведь азот — основа жизни на Земле!
 - ▲ 2. После А. Лавуазье было предложено название для азота «нитрогениум», которое сохранилось до настоящего времени как международное название («азот» применяется в русском и французском языках). Попытайтесь объяснить смысл этого слова.
 3. На рисунке 15 круговорот азота в природе изображен несколько подробнее, чем в тексте. Какие процессы здесь указаны дополнительно?
 4. Исходя из изученных вами химических свойств азота, укажите два возможных способа связывания атмосферного азота на химических заводах. Напишите уравнения реакций получения кальциевой селитры при использовании этих способов.

ФОСФОР

Химический знак P.

Относительная атомная масса $A_r(P) \approx 31$. Заряд ядра +15

§ 22. Физические и химические свойства фосфора

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 означает «светоносный»).

В свободном состоянии фосфор образует несколько аллотропных разновидностей. Атом фосфора может образовать 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 атомы связаны попарно лишь одной связью. Если один атом фосфора присоединит

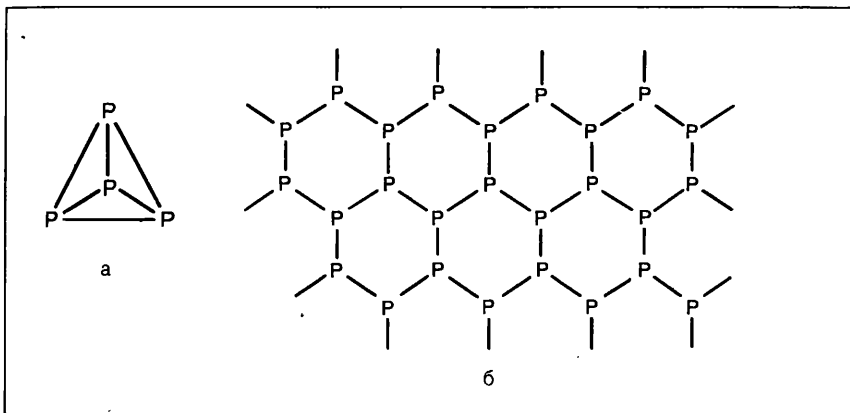


Рис. 16. Схемы строения молекулы белого (а) и кристаллической решетки черного (б) фосфора.

к себе подобным образом три других, то может образоваться простейшая молекула из четырех атомов, каждый из которых связан ковалентной связью с тремя остальными. Форма молекулы — тетраэдр (рис. 16, а). Из таких молекул состоит белый фосфор. Его кристаллическая решетка, таким образом, молекулярная, она складывается из молекул, слабо связанных межмолекулярными силами. Поэтому белый фосфор, подобно другим веществам с молекулярной решеткой, легкоплавок и летуч. В воде он почти нерастворим, но хорошо растворяется во многих органических растворителях. Белый фосфор сильно ядовит.

При умеренном нагревании под очень высоким давлением (превышающим более чем в 1200 раз атмосферное) белый фосфор переходит в черный, который обладает атомной слоистой кристаллической решеткой (рис. 16, б). Черный фосфор характеризуется наименьшей реакционной способностью по сравнению с другими разновидностями фосфора.

На свету или при слабом нагревании без доступа воздуха белый фосфор превращается в порошок красно-бурого цвета (красный фосфор). Красный фосфор нелетуч и нерастворим в воде и органических растворителях. Красный фосфор неядовит.

При сильном нагревании без доступа воздуха он вновь превращается в белый фосфор. Это превращение вы можете наблюдать слегка чиркнув в темноте спичкой о коробок так, чтобы спичка не зажглась. На мгновение головка спички оставит на коробке светящийся след,— это светится белый фосфор.

Фосфор в соответствии с положением в периодической таблице более электроотрицателен, чем металлы и водород и менее электроотрицателен, чем неметаллы, расположенные в периодиче-

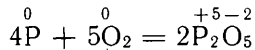
Таблица 4

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

ской таблице правее и выше его (табл. 4)¹. С металлами фосфор соединяется, образуя *фосфиды*, например фосфид магния Mg_3P_2 . В этом и аналогичных соединениях фосфор проявляет степень окисления -3 .

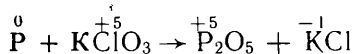
Радиус атома фосфора больше, чем радиус атома азота. Поэтому атом фосфора слабее удерживает свои валентные электроны и слабее притягивает недостающие электроны при завершении внешнего слоя. Вследствие этого кислородные соединения фосфора прочнее, чем кислородные соединения азота, а соединение с водородом наоборот, менее прочно, чем соединение азота — аммиак. Фосфороводород (фосфин) PH_3 настолько непрочное соединение, что, в отличие от аммиака, прямым соединением фосфора с водородом не может быть получен. Летучие соединения фосфора с водородом, образующиеся при гниении органических остатков, способны самовозгораться на воздухе. Это является причиной редкого природного явления — «блуждающих огней», породивших суеверные рассказы о душах умерших, вышедших из могил.

Наиболее характерны для фосфора соединения, в которых фосфор проявляет степень окисления $+5$. При взаимодействии с кислородом фосфор горит ослепительным 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 части энергии окисления в световое излучение.

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



(Расставьте коэффициенты.)

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 спичку чиркают (рис. 17). Так, с помощью красного фосфора удалось решить проблему изготовления безопасных и удобных в обращении спичек.

¹ Знаки элементов, более электроотрицательных, чем фосфор, даны красным цветом.

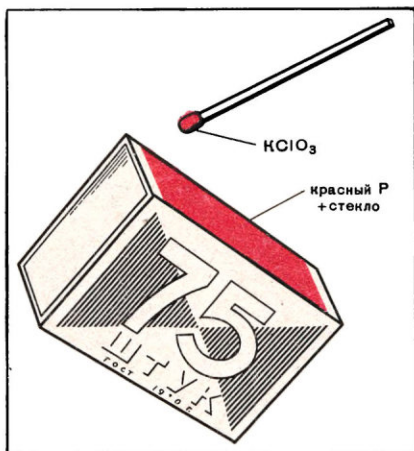


Рис. 17. Спички.

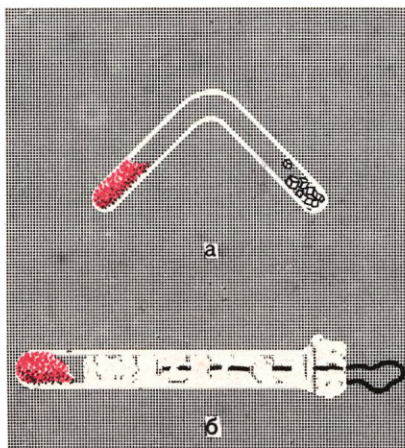


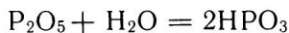
Рис. 18. Превращение красного фосфора в белый.

- ?
1. Опишите физические свойства белого и красного фосфора. В левом колене сосуда (рис. 18, а), из которого выкачан воздух, сильно нагревается красный фосфор, а правое колено охлаждается. Что накапливается в нем?
 - ▲ 2. Опишите химические свойства фосфора, связав их с положением фосфора в периодической таблице элементов.
 3. Подсчитайте число электронов, содержащихся во внешнем слое каждого атома фосфора в молекуле белого и кристаллической решетке черного фосфора.
 4. Напишите формулы: а) фосфида алюминия, б) соединения фосфора с серой и азотом, в которых электроположительный элемент (его знак, как всегда, в формуле ставится на первое место) проявляет высшую степень окисления.
 - 5. Составьте электронные уравнения реакций, происходящих при зажигании спички. Запах какого газа при этом ощущается? Если соскрести со спичечной коробки фосфорную намазку вместе с бумагой, поместить, уплотняя ее, в пробирку, поглубже вдвинуть ватный тампон, предварительно продев через него нитку, и сильно нагреть фосфорную намазку (рис. 18, б), затем в темноте быстро выдернуть за нитку ватный тампон из трубки, то наблюдается интересное явление. Объясните его.

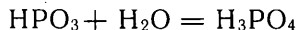
§ 23. Кислородсодержащие соединения фосфора

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

Сначала к молекулам оксида мгновенно присоединяются молекулы воды и получается *метафосфорная кислота*. Упрощенное уравнение реакции:

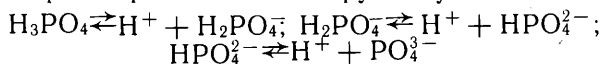


Затем к метафосфорной кислоте присоединяются еще молекулы воды. При этом получается *ортофосфорная кислота*, часто называемая просто *фосфорной*. Упрощенное уравнение реакции:



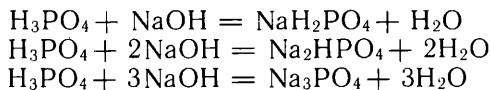
Оксид фосфора (V) энергично присоединяет не только жидкую воду, но и ее пары. Поэтому в лабораториях его применяют для осушения газов.

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



При диссоциации по первой ступени (с образованием дигидрофосфат-ионов H_2PO_4^-) фосфорная кислота ведет себя как кислота средней силы. При диссоциации многоосновных кислот каждый последующий ион водорода отщепляется труднее, чем предыдущий, из-за возрастания заряда аниона, притяжение которого иону водорода приходится преодолевать. Поэтому в растворах трехосновной фосфорной кислоты наряду с нерасщепленными молекулами H_3PO_4 содержится много дигидрофосфат-ионов H_2PO_4^- , мало моногидрофосфат-ионов HPO_4^{2-} и очень мало фосфат-ионов PO_4^{3-} .

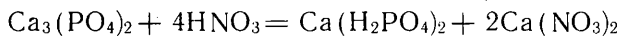
Фосфорная кислота взаимодействует только с металлами, расположенными в электрохимическом ряду напряжений металлов левее водорода. Ее средние соли называются фосфатами. В зависимости от количества основания, добавленного к раствору фосфорной кислоты, в ее молекулах могут заместиться металлом один, два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



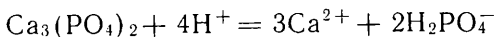
Поэтому с одним и тем же металлом фосфорная кислота может образовывать три разные по составу и свойствам соли. Если в молекулах фосфорной кислоты заместился металлом лишь один атом водорода, а кислотный остаток — одновалентный анион H_2PO_4^- , то соль называется *дигидрофосфатом* («ди» — два, что указывает на число оставшихся незамещенными атомов водорода). Если в молекулах кислоты заместились металлом два атома водорода, и кислотный остаток — двухвалентный ион HPO_4^{2-} , то соль называется *гидрофосфатом*. Если же три атома водорода замещены металлом, то соль называется просто *фосфатом*. Приведем пример таких солей:

дигидрофосфаты: NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$;
гидрофосфаты: Na_2HPO_4 , CaHPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
фосфаты: Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

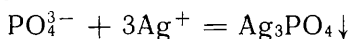
Дигидрофосфаты металлов хорошо растворимы в воде. Фосфаты нерастворимы в воде, за исключением фосфатов натрия, калия и более тяжелых щелочных металлов. Гидрофосфаты по растворимости занимают промежуточное положение между дигидрофосфатами и фосфатами. Все нерастворимые в воде фосфаты растворяются при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



или сокращенное ионное уравнение:



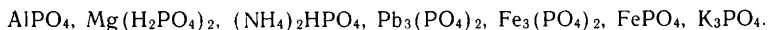
Реактивом на ионы PO_4^{3-} служит нитрат серебра. При прибавлении его к раствору, содержащему эти ионы, образуется осадок фосфата серебра:



Фосфат серебра желтого цвета и, как все фосфаты, растворяется при добавлении раствора кислоты.

Получаемые в промышленности фосфаты используются в качестве фосфорных удобрений, кормовых добавок, применяются при изготовлении моющих средств и т. д.

2. Опишите физические и химические свойства: а) оксида фосфора (V), б) фосфорной кислоты.
3. Какие ионы содержатся в растворе фосфорной кислоты?
4. Напишите формулы дигидрофосфатов, гидрофосфатов и фосфатов калия и кальция.
5. Какие из нижеперечисленных солей фосфорной кислоты растворимы и какие практически нерастворимы в воде:



Назовите каждую соль.

6. Составьте уравнения реакций фосфорной кислоты с: а) металлами, б) оксидами металлов, в) основаниями.

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

8. 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)? Происходящие реакции изобразите молекулярными и ионными уравнениями.

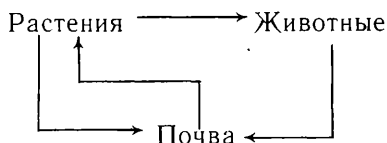
9*. К раствору, содержащему 2 моль фосфорной кислоты, прибавили раствор, содержащий 3 моль гидроксида калия. Воду выпарили. Каков состав остатка?

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

§ 24. Круговорот фосфора в природе

Вследствие высокой химической активности фосфор в свободном виде в природе не встречается. В земной коре он содержится только в виде солей ортофосфорной кислоты. Соединения фосфора входят 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 геохимик 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 соединений фосфора, доступных растениям, 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.

- ? 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»?

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 элементы?
4. Какие минеральные удобрения вам известны? Каков их состав и свойства?
- 5. Какие удобрения применяют в совхозе или колхозе, в котором вы были на практике? Что вам известно об эффективности их применения?

§ 25. Свойства минеральных удобрений

Задача значительного повышения урожайности, поставленная Продовольственной программой, может быть решена при условии широкого применения в сельском хозяйстве различных минеральных удобрений.

Минеральные удобрения характеризуются прежде всего содержанием в них питательных элементов¹ (азота, фосфора или калия). Удобрения, содержащие только один питательный элемент, называют *простыми*. Примерами таких удобрений могут служить аммонийная селитра NH_4NO_3 , хлорид калия KCl , двойной суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Удобрения, содержащие два или более питательных элементов, называют *комплексными*. Некоторые из них представляют собой индивидуальные химические соединения, например калиевая селитра KNO_3 . Другие комплексные удобрения — это специально приготовленные смеси индивидуальных соединений. Например, комплексное удобрение — аммофоска — представляет собой смесь кислых фосфатов аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и хлорида калия KCl . Такие комплексные удобрения готовят в соответствии с требованиями отдельных видов растений и почвенно-климатическими условиями. Нужно иметь в

¹ В книгах вместо «питательный элемент» иногда пишут «питательное вещество». Эти термины используются как равноценные.

виду, что не все удобрения можно смешивать друг с другом, так как иногда исходные вещества реагируют между собой и в результате питательные элементы переходят в газообразное состояние или в менее усвояемую форму.

Питательную ценность удобрений условились выражать через массовую долю в них азота N, оксида фосфора (V) P_2O_5 или оксида калия K_2O .

Массовую долю азота в удобрении рассчитывают так же, как и массовую долю элемента в каком-либо соединении с известной молекулярной формулой. Например, для определения массовой доли азота в азотном удобрении — натриевой селитре $NaNO_3$ — находят сначала относительную молекулярную массу $NaNO_3$:

$$M_r(NaNO_3) = 23 + 14 + 48 = 85.$$

Далее относительную атомную массу азота $A_r(N) = 14$ делят на относительную молекулярную массу соединения и результат выражают в процентах:

$$\frac{14 \cdot 100\%}{85} = 16,5\%.$$

При определении массовой доли P_2O_5 и K_2O в удобрении нужно учитывать, что в самих удобрениях соединений, отвечающих этим формулам, нет, и поэтому расчет носит условный характер. Например, массовую долю P_2O_5 в двойном суперфосфате $Ca(H_2PO_4)_2$ рассчитывают следующим образом:

1) находят относительную молекулярную массу дигидрофосфата кальция:

$$M_r[Ca(H_2PO_4)_2] = 40 + 4 + 62 + 128 = 234$$

и относительную молекулярную массу оксида фосфора (V):

$$M_r(P_2O_5) = 62 + 80 = 142;$$

2) зная относительную молекулярную массу оксида фосфора (V) и учитывая, что в молекулах обоих сравниваемых веществ содержится одинаковое число атомов фосфора (по два атома), делят второе число на первое и результат умножают на 100.

Массовая доля оксида фосфора (V) в дигидрофосфате кальция равна:

$$\frac{142 \cdot 100\%}{234} = 60,7\%.$$

Рассмотрим теперь, как определяют в удобрениях массовую долю K_2O . Пусть требуется найти массовую долю K_2O , отвечающую чистому хлориду калия KCl . Для этого необходимо:

1) вычислить относительную молекулярную массу хлорида калия:

$$M_r(KCl) = 39 + 35,5 = 74,5$$

и относительную молекулярную массу оксида калия:

$$M_r(K_2O) = 78 + 16 = 94;$$

2) зная относительную молекулярную массу оксида калия и учитывая, что в молекуле хлорида калия один атом калия, а в молекуле оксида калия — два атома, разделить относительную молекулярную массу оксида калия на удвоенную относительную молекулярную массу хлорида калия и результат умножить на 100:

$$\frac{94 \cdot 100\%}{2 \cdot 74,5} = 63,1\%.$$

Необходимо, чтобы в применяемых удобрениях содержание питательных элементов было возможно большим. Почему это так важно? 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 эти трудоемкие операции связаны с большими расходами. Чтобы уменьшить эти расходы, расширяют производство *концентрированных удобрений* — удобрений с высоким содержанием питательных элементов. Например, целесообразно вместо простого суперфосфата с массовой долей P_2O_5 до 20% производить двойной суперфосфат с массовой долей P_2O_5 до 48%.

При хранении некоторые удобрения слеживаются, образуя крупные комки или сплошные глыбы. Перед применением их необходимо измельчать; это трудоемкая операция. Свойство некоторых удобрений слеживаться обусловлено в основном их гигроскопичностью. Удобрения, которые даже из относительно сухого воздуха поглощают влагу, считаются сильно гигроскопичными. К ним относится, например, аммиачная селитра. Удобрения, которые даже из воздуха с относительной влажностью выше 80% не поглощают влагу, считаются негигроскопичными. К числу таких удобрений относится, например, сульфат аммония.

Удобрения в виде зерен (диаметром 2—4 мм) — *гранулированные удобрения*, как правило, не слеживаются. К тому же их удобнее вносить в почву. При внесении в рядки они намного дольше используются растениями, чем порошкообразные. Поэтому целесообразно большинство удобрений производить в гранулированном виде.

Сейчас все шире применяют *жидкие удобрения*: жидкий аммиак, аммиачную воду (раствор аммиака в воде с массовой долей аммиака 0,20—0,25), водные растворы аммиачной селитры, растворы комплексных удобрений (содержащие азот, фосфор, калий и микроэлементы). Жидкие удобрения дешевле твердых, но для внесения их в почву необходимы особые устройства.

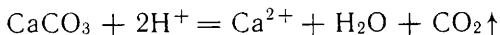
1. Сопоставьте массовые доли азота в следующих удобрениях: $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 . Какое из этих удобрений может быть названо концентрированным? Каковы экономические преимущества концентрированных удобрений?
- ▲ 2. Определите массовые доли питательных элементов: а) в двойном суперфосфате, считая его чистым дигидрофосфатом, б) в чистом хлориде калия, в) в сильвините, содержащем 28% KCl , остальное $NaCl$.
3. Вычислите массовые доли питательных элементов в KNO_3 , $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$. Можно ли смешивать аммиачную селитру с известью?
4. Найдите массовые доли азота в жидком аммиаке и 25-процентной аммиачной воде и сопоставьте с массовой долей азота в твердых удобрениях, например в нитрате калия и нитрате аммония.
5. Рассчитайте, сколько килограммов аммиачной селитры, двойного суперфосфата $Ca(H_2PO_4)_2$, хлорида калия нужно внести под сахарную свеклу при норме на гектар 75 кг N, 80 кг P_2O_5 , 80 кг K_2O .

§ 26. Химическая мелиорация почв

Мелиорация (от латинского «мелиорацио» — улучшение) почв — это методы, посредством которых надолго улучшают их свойства. К ним относятся гидротехнические, лесотехнические и химические методы.

Для растения на каждой стадии его развития наиболее благоприятные условия жизни создаются при определенном составе почвенного раствора. Особое значение при этом имеет реакция раствора, зависящая от концентрации в нем ионов водорода.

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 микроорганизмов. Физические свойства таких почв неудовлетворительны, они плохо проникаемы для воздуха и воды. Улучшения свойств кислых почв добиваются химической мелиорацией путем известкования, т. е. внесения в почву известковых материалов — гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или известняка CaCO_3 . Наиболее часто используют измельченный известняк, очень распространенный природный минерал. Известняк представляет собой нерастворимый в воде карбонат кальция CaCO_3 . В кислой почве это соединение реагирует с ионами водорода:



В результате снижается кислотность, а почвы разрыхляются и становятся более проницаемыми для воды и воздуха.

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

Производство известковых материалов постоянно растет и к 1990 г. достигнет 100 млн. т.

1. Что такое химическая мелиорация почв?
2. Какое влияние оказывает кислотность почв на урожай? Почему?
- ▲ 3. Что такое известкование? Когда его применяют и как оно влияет на урожай? Напишите уравнения реакций, происходящих в почвенном растворе при известковании.
4. Почвы считают сильно кислыми, если почвенный раствор содержит ионы водорода в концентрации, не менее чем в 300 раз превышающей концентрацию их в чистой воде. Какова масса ионов водорода, содержащихся в таком растворе объемом 1 л, если степень диссоциации воды при обычных условиях равна $2 \cdot 10^{-9}$?

§ 27. Азотные удобрения

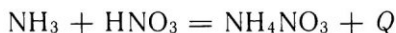
Из аммиака и азотной кислоты получают на химических заводах разнообразные азотные и комплексные (содержащие азот) удобрения. Из твердых азотных удобрений наиболее концентриро-

ванной является мочевина, или карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. При умеренной влажности воздуха это удобрение не поглощает воду, поэтому при хранении мало слеживается. В почве мочевина превращается в соли аммония.

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

В данное время наиболее широко из азотных удобрений применяют нитрат аммония под названием «аммиачная селитра». Массовая доля азота в ней выше, чем в остальных твердых азотных удобрениях, кроме мочевины. Большим ее недостатком является слеживаемость, которая устраняется посредством гранулирования и добавки веществ, препятствующих поглощению влаги. Хранить аммиачную селитру нужно в мешках, не пропускающих влагу, например полиэтиленовых.

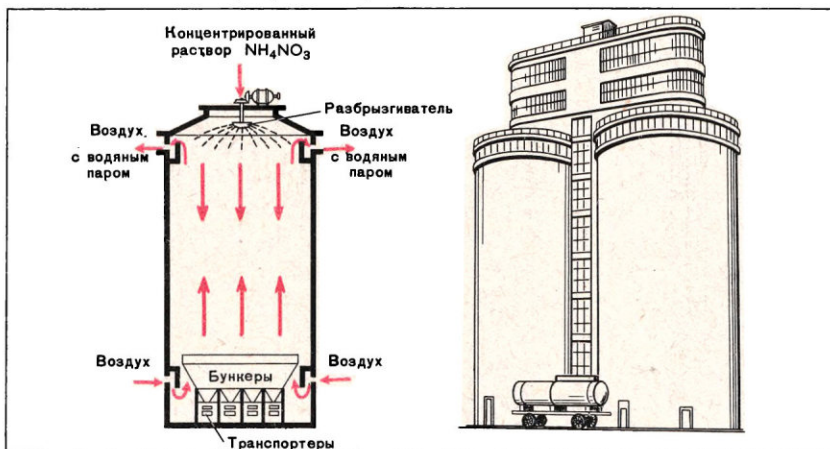
Получают аммиачную селитру, нейтрализуя азотную кислоту аммиаком:



Эта реакция экзотермическая, необратимая. Исходные вещества полностью вступают в реакцию, если их подают в таком соотношении масс, какое следует из химического уравнения.

За счет теплоты реакции раствор получающейся аммиачной селитры разогревается, вода из него частично испаряется и раствор концентрируется. Его дополнительно нагревают для получения высококонцентрированного раствора — плава. Плава подают на верх высоких башен (рис. 19) во вращающийся разбрызгиватель.

Рис. 19. Грануляционная башня:
слева — в разрезе, справа — общий вид.



Снизу в башню навстречу падающим каплям плава движется воздух. При соприкосновении с ним капли охлаждаются и затвердевают. Получаются зерна — гранулы — диаметром 1—3 мм.

У аммиачной селитры как удобрения имеется два недостатка. Во-первых, она гигроскопична и поэтому, как уже было отмечено, сильно слеживается и, во-вторых, при ее использовании на кислых почвах кислотность почвы еще более возрастает за счет гидролиза, в котором участвует ион аммония NH_4^+ :



Этих недостатков нет у другого концентрированного азотного удобрения — карбамида, производство которого постоянно расширяется.

Важное значение имеют не только твердые, но и жидкие азотные удобрения (см. § 25).

Кроме карбамида и аммиачной селитры, находят применение и другие азотсодержащие удобрения (см. табл. 5).

Таблица 5

Удобрения, содержащие азот

Название удобрения	Химический состав
Простые	
<i>Твердые</i>	
Аммиачная селитра	NH_4NO_3
Карбамид (мочевина)	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$
Сульфат аммония	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Натриевая селитра	NaNO_3
Кальциевая селитра	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
<i>Жидкие</i>	
Жидкий безводный аммиак	NH_3
Аммиачная вода	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Водный раствор аммиачной селитры и аммиака	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Комплексные	
Калиевая селитра	KNO_3
Аммофос	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
Аммофоска	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{KCl}$
Нитроаммофос	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$
Нитроаммофоска	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KCl}$

2. Сульфат аммония получают на коксохимических заводах, нейтрализуя содержащийся в коксовом газе аммиак разбавленной серной кислотой. Какая масса серной кислоты с массовой долей 100% необходима для получения 1 т сульфата аммония (потери не учитывайте)?

- ▲ 2. Сопоставьте виды сырья, необходимые для получения на заводах: а) аммиачной селитры, б) сульфата аммония, в) натриевой селитры. Для каких из названных производств требуются более доступные виды сырья?
3. Почему гранулированная аммиачная селитра поглощает водяной пар из воздуха медленнее, чем порошкообразная?
4. Составьте на основании имеющихся у вас данных список производственных операций (последовательно по ходу производства), необходимых для получения: а) твердой аммиачной селитры, б) жидкого азотного удобрения — аммиачной воды. Для производства какого из этих удобрений, если получать их одинаковые массы, нужны наименьшие затраты средств?

§ 28. Фосфорные удобрения

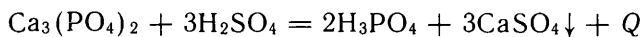
Сырьем для производства фосфорных удобрений, фосфора и всех фосфорных соединений служат апатитовые и фосфоритовые руды. Состав апатитов чаще всего выражается формулой $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (фторapatит). Фосфориты отличаются от фторapatита тем, что в них вместо ионов F^- содержатся ионы OH^- или CO_3^{2-} . Фосфориты обычно содержат больше примесей, чем фторapatит.

В дореволюционной России были известны и разрабатывались лишь маломощные месторождения фосфоритов низкого качества. Поэтому событием огромного народнохозяйственного значения было открытие в 20-х годах месторождения апатита на Кольском полуострове в Хибинах. Здесь построена крупная обогатительная 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 Каратау.

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 (преципитат), 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:

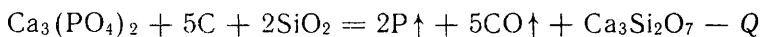


Продукты реакции разделяют фильтрованием. В этой реакции

участвуют вещества: одно — в твердом, другое — в жидком состоянии. Поэтому для увеличения скорости процесса сырье предварительно тонко измельчают и в ходе реакции перемешивают с серной кислотой. Химическая реакция идет с выделением теплоты, за счет которой частично испаряется вода, поступающая с серной кислотой.

Недостаток этого способа производства фосфорной кислоты состоит в том, что при использовании в качестве исходного сырья фторапатита часть фторид-ионов переходит в раствор и загрязняет фосфорную кислоту. В минеральных удобрениях примесь фторид-ионов нежелательна; к тому же фосфаты, содержащие фториды, нельзя использовать, например, для производства кормовых добавок, необходимых в животноводстве.

Более чистую фосфорную кислоту получают способом, основанным на восстановлении исходных фосфатов при высоких температурах. Природные фосфаты восстанавливают углем в присутствии оксида кремния (IV) при температуре около 1600°C и получают пары фосфора:



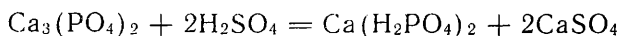
Восстановление проводят в электрических дуговых печах. Далее фосфор окисляют, и взаимодействием оксида фосфора (V) с водой получают так называемую *термическую фосфорную кислоту*. Такая кислота почти не содержит фторида. Другое достоинство данного способа производства фосфорной кислоты состоит в том, что можно использовать сырье со сравнительно низким содержанием фосфатов. Производство термической фосфорной кислоты в последние годы неуклонно расширяется.

Полученную по тому или другому способу фосфорную кислоту далее используют для производства твердых минеральных удобрений. Например, если подействовать фосфорной кислотой на природные фосфаты, то можно получить двойной суперфосфат:



В отличие от простого суперфосфата двойной суперфосфат не содержит примеси — сульфата кальция (балласт) — и поэтому массовая доля P_2O_5 в нем намного выше, чем в простом суперфосфате (название «двойной суперфосфат» связано с тем, что его получение протекает в две стадии: получение фосфорной кислоты и получение суперфосфата).

Раньше в течение более 100 лет в качестве фосфорного удобрения широко использовали так называемый простой суперфосфат, который образуется при действии серной кислоты на природный фосфат кальция:



В этом случае в реакцию с фосфатом кальция вступает относительно меньше серной кислоты, чем при получении из него фос-

форной кислоты. Получается смесь дигидрофосфата кальция и сульфата кальция. Это удобрение с массовой долей P_2O_5 не выше 20%. Сейчас простой суперфосфат производится в сравнительно небольших масштабах на ранее построенных заводах.

Взаимодействием фосфорной кислоты с аммиаком получают еще более ценное удобрение — аммофос — сложное удобрение, содержащее наряду с фосфором также и азот. Двойной суперфосфат и аммофос широко применяют в сельском хозяйстве.

Примеры фосфорных удобрений даны в таблице 6.

Таблица 6

Удобрения, содержащие фосфор

Название удобрения	Химический состав
Простые	
Суперфосфат двойной	$Ca(H_2PO_4)_2$
Суперфосфат простой	$Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$
Фосфоритная мука	$Ca_3(PO_4)_2$
Костяная мука	$Ca_3(PO_4)_2$
Преципитат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Шлак мартеновских печей	Сложный состав. Содержит P, Ca, Si, C, Fe и другие элементы
Комплексные	
Аммофос	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4$
Аммофоска	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4 + KCl$
Нитроаммофос	$NH_4H_2PO_4 + NH_4NO_3$

⊙ 1*. Какова массовая доля 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 зяблевую вспашку и хорошо перемешивать с почвой? Как объяснить, что действие фосфоритной муки наблюдается в течение нескольких лет?

§ 29. 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 сросшиеся кристаллы хлорида калия и хлорида натрия. Калийные соли добывают также в Белоруссии, где построены калийные комбинаты. Советский Союз располагает неисчерпаемыми запасами калийных солей. Их добыча исчисляет-

ся десятками миллионов 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 уменьшается (рис. 20). Поэтому при охлаждении до комнатной температуры насыщенного при 100°C раствора сильвинита в воде 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 капиталовложений и расхода энергии. Поэтому получил также распространение другой способ разделения хлоридов калия и натрия — *флотационный* («флотация» — всплывание). Сильвинитовую руду тонко измельчают и помещают в ее насыщенный раствор. К раствору добавляют реагент, который удерживается на поверхности частиц хлорида калия и не удерживается на хлориде натрия. Из-за наличия реагента на поверхности частицы хлорида калия, в отличие от частиц 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.

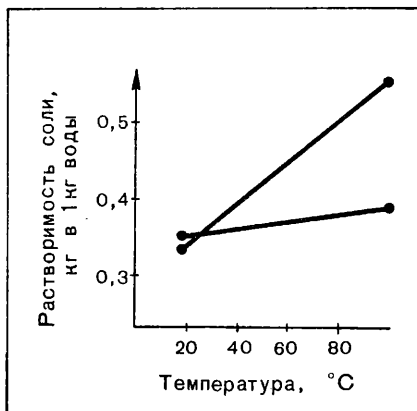


Рис. 20. Изменение растворимости хлорида калия и хлорида натрия с температурой.

Таблица 7

Удобрения, содержащие калий

Название удобрения	Химический состав
Простые	
Хлорид калия	KCl
Сульфат калия	K_2SO_4
Зола растительного происхождения	Сложный состав, содержит K_2CO_3
Комплексные	
Калиевая селитра	KNO_3
Фосфат калия	K_3PO_4
Аммофоска	$(NH_4)_2HPO_4 + NH_4H_2PO_4 + KCl$

Многие растения страдают от избытка хлорид-ионов в почве. К таким растениям относятся картофель, виноград, табак. Одной из мер борьбы с вредным влиянием хлорид-ионов является внесение удобрения, содержащего хлориды, с осени с расчетом на вымывание этих анионов из почвы. Но лучше всего заменять хлорид калия бесхлорными удобрениями, такими, как фосфат, сульфат или нитрат калия.

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

В таблице 7 представлены примеры удобрений, содержащих калий.

- ?
1. Какими способами разделяют в промышленности хлориды калия и натрия?
 2. Почему некоторые фосфорные удобрения, внесенные в почву, сохраняют свою питательную ценность в течение нескольких лет, а калийные удобрения нужно вносить в почву ежегодно?
- ▲
3. Какие питательные элементы содержит комплексное удобрение калиевая селитра? Какова массовая доля в этом удобрении каждого питательного элемента?

§ 30. Развитие производства минеральных удобрений в СССР. Роль минеральных удобрений в выполнении Продовольственной программы

До Октябрьской революции в России производилось ничтожно мало удобрений — около 18 тыс. т. (Все данные об объеме производства минеральных удобрений даны в пересчете на 100%-ное содержание в них питательных элементов.) С первых дней установления Советской власти наше государство придавало огромное значение всемерному развитию производства минеральных удобрений. В результате производство минеральных удобрений в нашей стране еще в годы первой пятилетки (к 1933 г.) увеличилось по сравнению с 1913 г. в 13 раз, а за годы второй пятилетки (к 1938 г.) — в 54 раза. Бурными темпами развивалось производство минеральных удобрений в послевоенные годы. В результате уже в 1973 г. Советский Союз вышел на первое место в мире по производству минеральных удобрений.

Важнейшая роль минеральных удобрений в обеспечении постоянных высоких урожаев отмечена в Продовольственной программе. Программой предусмотрено производство в 1985 г. 26,5 млн. т удобрений, а в 1990 г. — 30—32 млн. т удобрений. При этом особое внимание обращено на повышение качества удобрений, увеличение доли высококонцентрированных и комплексных удобрений в общем объеме производства. Доля таких удобрений в 1990 г. должна составить не менее чем 90%, причем начиная с 1988 г. все удобрения (кроме фосфоритной муки) будут производиться в гранулированном виде.

ПОДГРУППА УГЛЕРОДА



§ 31. Общая характеристика элементов подгруппы углерода

Подгруппа углерода — главная подгруппа IV группы периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. В этой подгруппе находятся углерод С, кремний Si, германий Ge, олово Sn и свинец Pb.

На внешнем электронном слое атомов этих элементов содержатся четыре электрона: два спаренных *s*-электрона и два неспаренных *p*-электрона. Столько же электронов недостает атомам элементов подгруппы углерода до формирования наружного электронного слоя из восьми электронов, обладающего повышенной устойчивостью. Поэтому при образовании соединений атомы элементов подгруппы углерода могут или отдавать все четыре электрона, проявляя высшую степень окисления +4, или принимать четыре электрона, проявляя степень окисления —4.

Элементы подгруппы с наименьшими порядковыми номерами — углерод и кремний занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами. Для их атомов типично образование полярных ковалентных связей, число которых обычно равно четырем.

Высшие оксиды углерода и кремния CO_2 и SiO_2 являются кислотными оксидами, что характерно для элементов-неметаллов. С водородом оба эти элемента дают многочисленные устойчивые соединения.

С увеличением порядкового номера элемента металлические свойства усиливаются. В подгруппе углерода металлические свойства начинают преобладать над неметаллическими у германия. Германий по внешнему виду похож на металлы, но хрупок. Как и кремний, германий принадлежит к полупроводникам, т. е. к веществам, занимающим промежуточное положение между непроводниками электрического тока, или изоляторами (многие неметаллы), и проводниками (металлы). В качестве полупроводника германий широко применяется в радиоэлектронике.

Простые вещества, образованные оловом и свинцом — сле-

дующими элементами подгруппы, проявляют уже все типичные свойства металлов: металлический блеск, высокую электрическую проводимость и теплопроводность, пластичность. С внешним видом олова вы знакомы по бытовым изделиям из луженой (белой) жести (луженая жечь — это листовое железо, покрытое тонким слоем олова), со свинцом — по оболочкам телефонных кабелей, пластинам аккумуляторов.

Как правило, олово и свинец образуют соединения, в которых они проявляют степени окисления $+2$ и $+4$. Прочность соединений этих элементов с водородом очень мала.

Из всех элементов подгруппы углерода наибольшее значение имеют углерод и кремний: первый — как важнейший из элементов, входящих в состав живых организмов и в состав горючих ископаемых (каменный уголь, нефть, природный газ и др.), второй — как элемент, соединения которого широко распространены в земной коре.

- ?
1. Составьте схему строения внешнего электронного слоя атомов элементов подгруппы углерода.
 - ▲ 2. Какие степени окисления характерны для элементов подгруппы углерода?
 3. Прочность какого водородного соединения выше: CH_4 или SnH_4 ? Почему?
 4. К каким оксидам — кислотным или основным — относятся оксид углерода (IV), оксид свинца (II)?
 5. На каких свойствах основано применение германия в радиоэлектронике?

УГЛЕРОД

Химический знак С. Относительная атомная масса $A_r(\text{C}) \approx 12$. Заряд ядра $+6$.

§ 32. Особенности строения электронной оболочки атома углерода. Аллотропные видоизменения углерода. Физические свойства графита и алмаза

На внешнем электронном слое атом углерода имеет два спаренных s - и два неспаренных p -электрона. Поэтому можно ожидать, что углерод будет образовывать две ковалентные связи, т. е. проявлять валентность, равную двум. Но в атоме углерода спаренные s -электроны внешнего слоя могут разъединиться. При этом возникает два добавочных неспаренных электрона. Затрата энергии на такое разъединение двух спаренных s -электронов невелика. Она с избытком возмещается за счет того, что атом углерода, имеющий четыре неспаренных электрона, образует с другими атомами не две, а четыре ковалентные или полярные ковалентные связи. Образование каждой связи сопровождается выделением энергии, поэтому когда возникают четыре связи, а не две, энергии выделится значительно больше. По этой причине для углерода наиболее характерна валентность не два, а четыре.

Взаимодействие четырех неспаренных электронов атома углерода может привести к появлению четырех одинаковых вытянутых

электронных облаков. Оси этих облаков направлены к вершинам тетраэдра, аналогично направлению связей атома азота в ионе аммония NH_4^+ (рис. 10). Такой характер размещения электронных облаков можно объяснить тем, что одноименно заряженные электронные облака размещаются в пространстве на максимальном удалении друг от друга.

В свободном состоянии углерод (как и многие другие известные вам элементы — сера, фосфор и др.) образует несколько аллотропных видоизменений. *Углерод — единственный элемент, у которого для всех образованных им простых веществ имеются специальные названия, отличные от названия элемента.* Наибольшее значение имеют два аллотропных видоизменения углерода — алмаз и графит. Оба они имеют атомную кристаллическую решетку, но различаются расположением атомов в ней.

Каждый атом углерода в кристалле алмаза связан ковалентными связями с четырьмя другими, размещенными вокруг него на одинаковых расстояниях по вершинам тетраэдра (рис. 21). В алмазе все связи одинаково прочные.

В графите взаимодействие четырех неспаренных электронов приводит к появлению не четырех одинаковых электронных облаков, как это наблюдается в алмазе, а только трех. Четвертое электронное облако имеет другую форму. Три одинаково вытянутые электронные облака лежат в одной плоскости и направлены по отношению друг к другу под углом 120° . При таком расположении эти три электронных облака максимально удалены друг от друга. Как известно из геометрии, угол 120° — это внутренний угол правильного (равностороннего) шестиугольника. Длина всех связей между атомами, лежащими в одной плоскости, одинакова. Поэтому атомы углерода, принадлежащие какой-либо одной плоскости графита, будут выстраиваться в правильные шестиугольники, из которых образуется слой (рис. 22).

Электроны, связывающие слои, достаточно подвижны и сообщают графиту электрическую проводимость. При слабом механическом воздействии связи между плоскостями разрушаются. Поэтому кристаллы графита легко расщепляются на отдельные чешуйки.

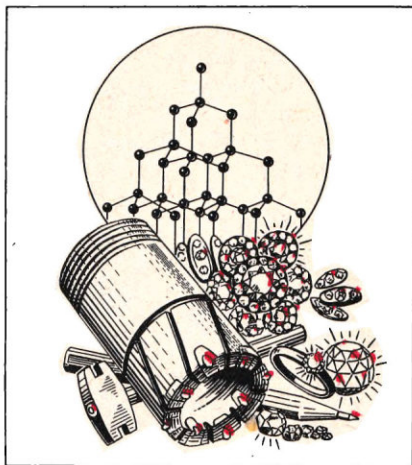


Рис. 21. Строение алмаза и его применение:

бриллианты, наконечники бура, алмаз в оправе для резки стекла, алмазный «карандаш» (кристаллы алмаза выделены красным цветом).

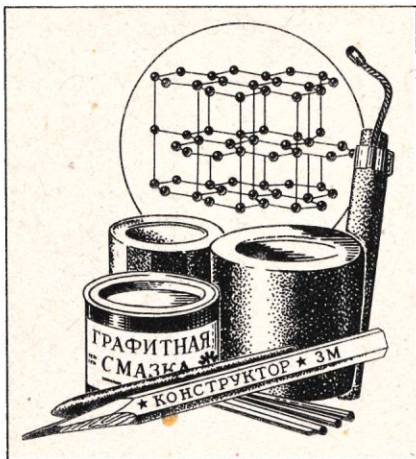


Рис. 22. Строение графита и его применение: смазка, карандаш, втулка, электрод.

Из-за различного внутреннего строения алмаз и графит проявляют различные физические свойства. Алмаз прозрачен, бесцветен, не проводит электрического тока. Это самое твердое из природных веществ. Алмазы применяют для резки стекла, бурения горных пород (рис. 21) и в виде «алмазного инструмента» (резцы, сверла, шлифовальные круги) в машиностроении при резке и шлифовке металлов.

Графит непрозрачен, серого цвета, с металлическим блеском. Благодаря наличию подвижных электронов он довольно хорошо проводит электрический ток и теплоту, скользок на ощупь, как смазочные масла, и представля-

ет 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»). Благодаря своей 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 с графитовыми втулками. Хорошая электрическая проводимость позволяет использовать графит в качестве материала для электродов (рис. 22).

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 взаимопревращаемы при высоких температурах. При обычных давлениях алмаз превращается в графит, а при очень высоких давлениях графит — в алмаз.

Инструмент из искусственных алмазов нисколько не уступает инструменту, изготовленному из природных алмазов. Советский Союз — одна из первых стран в мире, где был налажен промышленный выпуск искусственных алмазов.

Часто нам приходится встречаться с аморфным углеродом в виде сажи и угля. По строению сажа и уголь — это тот же графит, но в состоянии тончайшего измельчения.

С образованием аморфных форм углерода мы встречаемся в быту. Так, при недосмотре пища «пригорает», выделяя углерод в виде угля. То же самое происходит при сильном нагревании лучинок в пробирке без доступа воздуха. Древесина чернеет, превращаясь в древесный 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 «пиро» — огонь, «лизис» — разложение, ср. «гидролиз», с. 27).

Практическое применение аморфных форм углерода разнообразно. Сажа входит в состав типографской краски, 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 применяют как высококалорийное горючее и как восстановитель в металлургии при выплавке железа и других металлов из руд. Специальные сорта угля применяют в качестве адсорбентов.

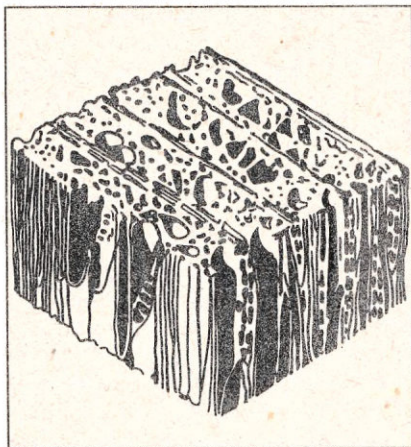
1. Укажите, чем по строению отличаются между собой графит и алмаз.
2. Составьте таблицу, в которой были бы приведены важнейшие физические свойства алмаза, графита и сажи.
3. Каковы основные области применения алмаза, графита и сажи?

§ 33. Адсорбция

Свободный углерод (в виде, например, древесного угля) не только нелетуч, но и неплавок. Поэтому в таком угле сохраняется тонкопористое строение древесины, все тончайшие каналы, по которым в дереве перемещались растворы минеральных солей (рис. 23). Если измерить поверхность всех частиц, находящихся в угольном порошке массой 1 г, или всех пор и каналов в 1 г древесного угля, получится площадь во много десятков и даже сотен квадратных метров.

Поместим в колбу, содержащую воздух с примесью оксида азота (IV), кусочки угля или

Рис. 23. Тонкопористое строение древесины, сохраняющееся в древесном угле.



всыплем в нее толченый уголь. Бурая окраска газа исчезнет: оксид азота (IV) поглотится углем. Нагреем уголь, и оксид азота (IV) в колбе появится вновь. Взболтаем с угольным порошком раствор лакмуса. Окраска раствора тоже исчезнет, лакмус поглотится углем.

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

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

Уголь адсорбирует все газы, включая инертные, но неодинаково. В частности, чем легче сжигается 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 применяют в производстве сахара и спирта для очистки их от примесей. В аптеках активированный уголь продают в виде таблеток под названием «карболен». Их принимают внутрь для удаления из желудка растворенных вредных веществ. Активированный уголь используют в фильтрующих противогазах для защиты дыхательных путей от вредных примесей воздуха.

- ¶ 1. Опишите явления адсорбции, регенерации активированного угля и известные вам практические применения этих процессов.
 ▲ 2. Какой газ сильнее адсорбируется: аммиак или азот? Почему?

§ 34. Химические свойства простых веществ, образованных углеродом

Как уже говорилось, углерод занимает промежуточное положение между типичными металлами и типичными неметаллами.

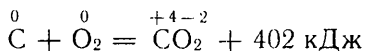
В соединениях с типичными неметаллами, обладающими более высокой электроотрицательностью, — фтором, кислородом, азотом, хлором и серой (табл. 8) — углерод проявляет степень окисления +4. В соединениях с менее электроотрицательными неметаллами (кремний и др.) и с металлами для углерода характерна степень окисления —4.

Таблица 8

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

Химические свойства простых веществ, образованных атомами углерода, сходны, причем наиболее реакционноспособны сажа и древесный уголь, наименее — алмаз. В качестве примера рассмотрим химические свойства древесного угля.

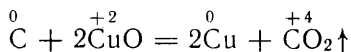
Если нагреть уголь до температуры воспламенения, то на воздухе, как и в кислороде, он сгорает с образованием оксида углерода (IV) — углекислого газа:



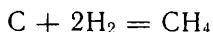
Горит уголь без пламени и дыма, так как при нагревании (даже очень сильном) он не дает летучих горючих веществ.

Уголь может отнимать кислород от сложных веществ. Так, при нагревании он восстанавливает многие металлы из их оксидов.

Например, при нагревании в пробирке смеси двух черных порошков — угля и оксида меди (II) — черный цвет смеси изменяется на красный; получается в виде порошка металлическая медь и оксид углерода (IV):



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



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.

- ▲ 1. Составьте формулы соединений углерода с: а) бериллием; б) алюминием, в) серой, г) фтором. Обозначьте степень окисления каждого элемента, поставив на первое место в формуле элемент с меньшей электроотрицательностью.
- 2. Напишите уравнения реакций между древесным углем и оксидами: а) SnO_2 , б) Pb_3O_4 .
- 3. Сколько теплоты выделяется при сгорании 1 т древесного угля?

§ 35. Оксид углерода (II)

Углерод образует два оксида: CO и CO_2 .

Оксид углерода (II) CO , или угарный газ, — бесцветный газ, без вкуса и запаха, чрезвычайно ядовитый. В молекуле CO атомом углерода использовано для образования электронных пар с атомом кислорода только два из четырех валентных электронов. За счет остальных двух неиспользованных на образование связей электронов атом углерода может образовать 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

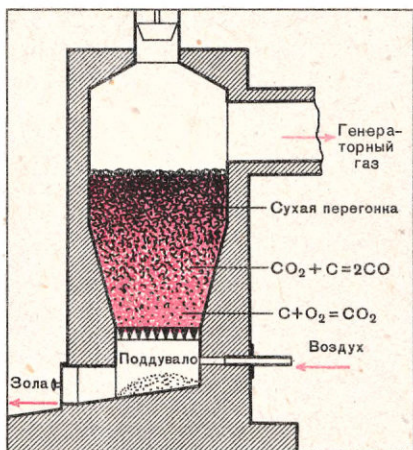


Рис. 24. Схема газогенератора.

но оксиду азота (II) NO , он относится к несолеобразующим оксидам.

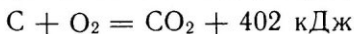
Оксид углерода (II) получается при взаимодействии оксида углерода (IV) с сильно раскаленным углем:



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

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

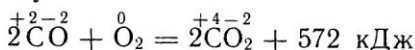
Оксид углерода (II) содержится в некоторых видах газообразного топлива, в частности генераторном газе. Аппарат, в котором получают этот газ, — газогенератор — представляет собой печь, загружаемую твердым топливом, например коксом (рис. 24). Снизу в газогенератор подается воздух. В нижнем слое топливо сгорает и кокс превращается в оксид углерода (IV):



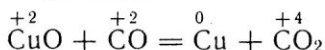
Оксид углерода (IV), проходя вместе с азотом через слой раскаленного кокса, восстанавливается в оксид углерода (II):



синим пламенем¹, превращаясь в углекислый газ:



Оксид углерода (II) восстанавливает большинство металлов из их оксидов. Так, при пропускании оксида углерода (II) через нагреваемую 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

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

Получается газ, состоящий из оксида углерода (II) и азота, с примесью углекислого газа и других веществ. Эта горючая смесь и называется *генераторным газом*.

Если вместо кокса, состоящего практически только из углерода, в газогенераторе используют другие виды твердого топлива, например древесину, то в нем происходят те же реакции, так как древесина уже в верхнем слое превращается в древесный уголь в результате пиролиза. В этом случае к генераторному газу при­мешиваются летучие горючие продукты сухой перегонки дре­весины.

Превращение твердого топлива в газообразное называют *гази­фикацией топлива*.

- ⊙ 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 больше энергии получается при образовании 1 моль оксида угле­рода (IV) из угля и кислорода, чем расходуется на последующее превращение оксида углерода (IV) в оксид углерода (II)?

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

Оксид углерода (IV) CO_2 (графическая формула $\text{O} = \text{C} = \text{O}$) — бесцветный газ, тяжелее воздуха, и его можно переливать из сосуда в сосуд, как если бы углекислый газ был невидимой жидкостью. При опрокидывании стакана с CO_2 над чашечкой с горящим спиртом (рис. 25) оксид углерода (IV) проливается на пламя и оно гаснет.

Углекислый газ сравнительно легко сжигается. При испарении жидкого оксида углерода (IV) поглощается так много теплоты, что остающийся оксид углерода (IV) затвердевает, превращаясь в белый порошок, подобный снегу. Углекислый газ малорастворим в воде. Он не горит и не поддерживает горения большинства горючих веществ.

Оксид углерода (IV) проявляет свойства кислотного оксида. При пропускании его в раствор известковой воды раствор мутнеет из-за выпадения в осадок карбоната кальция:

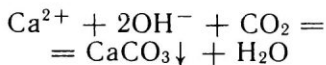
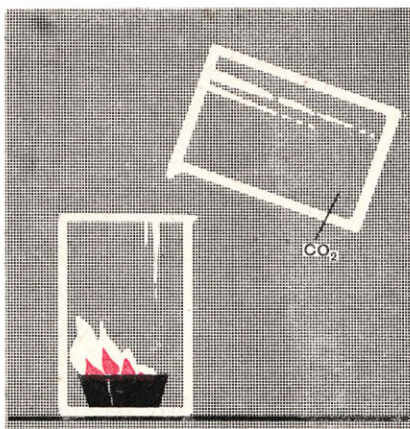


Рис. 25. Гашение пламени углекислым газом.



Эта реакция настолько характерна, что известковая вода, как вам известно, применяется для обнаружения углекислого газа.

В природе оксид углерода (IV) образуется при дыхании животных и растений, при гниении органических остатков в почве, при пожарах. Оксид углерода (IV) 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. Служба охраны труда следит за тем, чтобы оно не превышало установленной нормы (30 мг/м^3).

Для растений углекислый газ служит источником углерода, и обогащение им воздуха в парниках и теплицах приводит к повышению урожая. Оксид углерода (IV) применяют также для газирования воды и напитков, жидким CO_2 заряжают огнетушители. Твердый оксид углерода (IV) под названием сухого льда применяют для охлаждения продуктов. 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.

2. 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.

3. 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 реакций, упоминаемых в задаче, и оговорите условия, при которых каждая из них протекает.

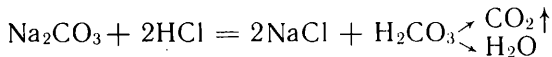
§ 37. Угольная кислота и ее соли

Растворяясь в воде, оксид углерода (IV) почти не соединяется с нею. Его гидроксид — угольная кислота H_2CO_3 — существует лишь в момент образования, она практически нацело разлагается на углекислый газ и воду:

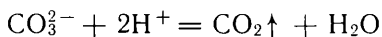


Как двухосновная, угольная кислота образует два ряда солей: средние и кислые. Средние соли угольной кислоты называются карбонатами (например, CaCO_3 — карбонат кальция), а кислые — гидрокарбонатами (например, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — гидрокарбонат кальция). Из средних солей ее растворимы лишь карбонаты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

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

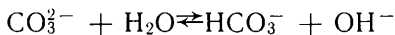


Такое испытание можно проводить и с твердыми карбонатами, и с их растворами. Реакция выражается ионным уравнением:



Так как при взаимодействии карбонатов с кислотами происходит связывание ионов водорода, карбонатами, как и основаниями, можно пользоваться для нейтрализации кислот. Как вам известно, известняк CaCO_3 , например, в размолотом виде применяют для известкования почв при их излишней кислотности.

Угольная кислота слабая. В водном растворе соли угольной кислоты гидролизуются. Растворы средних солей карбонатов обладают сильной щелочной реакцией:

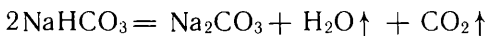


Наиболее распространен в природе карбонат кальция (известняк, мрамор, мел и т. д.). Залежи пород, содержащих карбонат кальция, особенно известняка, встречаются довольно часто. Поэтому одной из задач краеведческой работы в районах с кислыми почвами должны быть поиски месторождений известняка.

Из искусственно получаемых карбонатов большое значение имеет карбонат натрия Na_2CO_3 . Безводный карбонат натрия известен под названием *кальцинированной соды*, а кристаллогидрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — *кристаллической соды*. Соду применяют 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 продают в аптеках и продовольственных магазинах под названием *питьевой соды*. Ее принимают внутрь при изжоге, вызванной избытком в желудочном соке соляной кислоты. Питьевую соду применяют в кондитерском деле и хлебопечении.

При нагревании она разлагается с выделением углекислого газа и паров воды:



Поэтому питьевую соду вводят в состав хлебопекарных порошков, добавляемых к тесту. Такое тесто подходит без применения дрожжей и заквасок, наполняясь пузырьками углекислого газа, и выпеченный из него продукт получается пористым и мягким.

- ?
- ▲ 1. Напишите: а) электронную и графическую формулы угольной кислоты, б) формулы карбонатов и гидрокарбонатов калия, магния. Назовите их.
- ▲ 2. Раствор соды добавили к растворам: а) гидроксида натрия, б) гидроксида кальция, в) серной кислоты, г) нитрата калия, д) хлорида бария. В каких случаях будет наблюдаться реакция? Напишите ионные уравнения этих реакций.
3. Оксид углерода (IV) на известковообжигательных заводах улавливают пропускаям топочных газов через раствор карбоната калия. После насыщения углекислым газом для регенерации раствор нагревают и поглощенный

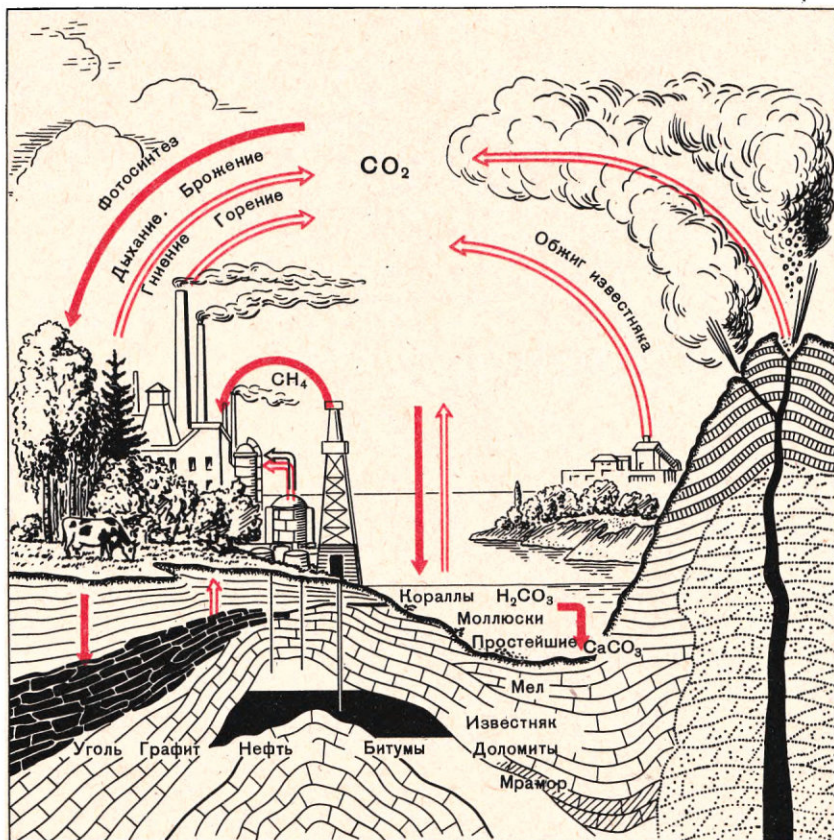
углекислый газ выделяется из раствора. Напишите уравнения происходящих при этом реакций.

4*. Продумайте простейший способ определения массовой доли карбоната кальция в высушенном образце почвы. Способ должен включать не более двух взвешиваний. Предполагается, что почва освобождена от растворимых в воде соединений и не содержит нерастворимых фосфатов и других карбонатов.

§ 38. 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. 26). Исходя из какого-либо соединения углерода, например из оксида углерода (IV), и прослеживая его химические превращения, мы вновь возвращаемся к исходному соединению — к оксиду углерода (IV). Поэтому

Рис. 26. Круговорот углерода в природе.



можно говорить о превращениях углерода в природе. Главнейшие из них совершаются при участии живых организмов.

В результате процесса жизнедеятельности зеленых 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 растений, которые служат 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 содержащийся в топливе углерод возвращается в атмосферу в составе продукта горения — оксида углерода (IV).

Связывается оксид углерода (IV) также в процессах выветривания минералов и горных пород, а возвращается в атмосферу вулканами и минеральными источниками. Так в природе постоянно совершается круговорот углерода.

▲ Проследите по рисунку 26 процессы круговорота углерода в природе.

КРЕМНИЙ

§ 39. Физические и химические свойства кремния.

Химический знак — Si

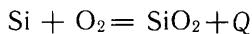
Относительная атомная масса $A_r(\text{Si}) \approx 28$. Заряд ядра +14

Кремний — второй по распространенности элемент земной коры после кислорода. На долю кислорода приходится около 1/2 массы земной коры, на долю кремния — почти 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, четыре электрона, но они с ядром слабее связаны. Поэтому у кремния, хотя и преобладают свойства неметалла, проявляются и металлические свойства.

Кремний образует такую же кристаллическую решетку, как алмаз. Но, в отличие от алмаза, он заметно проводит электрический ток, например при введении примесей. Кремний относится к полупроводникам. Электрической проводимостью он сходен с металлами. Легко принять свободный кремний за металл и по внешнему виду — по блеску, сходному с металлическим.

Порошкообразный кремний при сильном нагревании сгорает, образуя 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, 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 четырьмя атомами углерода, и наоборот. Карборунд — очень твердое вещество, приближается по твердости к алмазу. Из карборунда изготавливают точильные камни и шлифовальные круги.

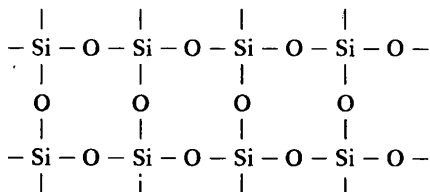
Свободный кремний применяют в производстве кремнистых сталей, отличающихся высокой жаропрочностью и кислотоупорностью. В эти стали кремний вводят в виде сплава с железом — *ферросилиция*.

Искусственно выращенные кристаллы чистого кремния используют как полупроводники в «солнечных батареях», преобразующих энергию солнечного излучения в электрическую. Солнечные батареи незаменимы на искусственных спутниках Земли и на космических кораблях.

- ▲ 1. Опишите физические и химические свойства кремния и применение его в свободном состоянии.
- 2. Охарактеризуйте свойства карборунда и его практическое применение.

§ 40. 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, слагающейся из слабо связанных межмолекулярными силами молекул CO_2 , а оксид кремния (IV) — в атомной решетке, структура которой может быть изображена так:



Причина такого различия строения оксидов углерода и кремния заключается в неодинаковости радиусов атомов этих элементов. Атом углерода настолько мал, что может разместить около

себя только два атома кислорода, предоставляя каждому по две единицы валентности, т. е. образуя молекулу $O = C = O$. Атом же кремния размещает четыре 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.

И в этом случае, как и в рассмотренных ранее структурах иона аммония (рис. 10) и кристалла алмаза (рис. 21), направление четырех связей атома кремния совпадает с направлениями от центра тетраэдра к его вершинам. Каждый атом кремния оказывается окруженным четырьмя атомами кислорода, расположенными по вершинам тетраэдра, не только в кремнеземе, но и во всех других кислородных соединениях кремния — кремниевых кислотах и их солях.

В природе кремнезем встречается в виде включений в граниты и другие породы. Такие включения заметны на осколках породы, они напоминают кусочки оплавленного стекла. Освобождаясь при выветривании породы, они скапливаются в руслах рек в виде белого песка. Встречается оксид кремния (IV) и в виде прекрасных кристаллов кварца размером, иногда превышающим человеческий рост (рис. 27). Советские ученые и инженеры разработали методы, позволяющие искусственно выращивать кристаллы кварца длиной до 1,5—2 м.

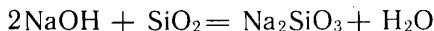
При плавлении аморфный кварц размягчается постепенно и также постепенно при охлаждении затвердевает. Это облегчает изготовление из кварца изделий, например химической посуды. Кварц очень мало расширяется при нагревании. Поэтому кварц

Рис. 27. Природный кристалл кварца (с л е в а) и кристалл кварца, выращенный искусственно (с п р а в а).

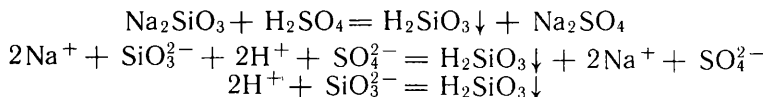


цевую посуду можно, раскалив добела, бросить в холодную воду, и она не растрескается.

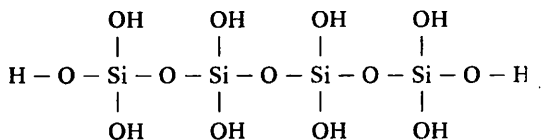
Оксид кремния (IV) относится к кислотным оксидам. Но он не соединяется с водой: реки веками текут по руслу из белого песка, а продукта соединения его с водой в речной воде не обнаруживается. Кислотный характер оксида кремния (IV) проявляется при сплавлении его с оксидами металлов, щелочами и карбонатами.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



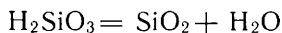
Кремниевую кислоту можно получить, лишь действуя на растворы ее солей кислотами, например:



Она выпадает в виде студенистого осадка, которому условно приписывается формула H_2SiO_3 . В действительности осажденная кремниевая кислота — это смесь сплетенных друг с другом в рыхлые клубки молекул примерно такого строения:



Каждый атом кремния оказывается в этих молекулах заключенным в тетраэдр из четырех атомов кислорода. Подобно угольной 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. 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 кремниевой кислоты и способы ее получения. Чем сходна и чем отличается она от угольной кислоты?
 4. Какие соли кремниевой кислоты растворимы в воде и как они называются?
- 5*. Белый песок растворили при кипячении в растворе вещества X, окрашивающего пламя в желтый цвет, к полученному раствору прибавили соляную кислоту, выпал студенистый осадок. Запишите уравнения этих реакций.
- 6*. Как, исходя из кремния, получить кремниевую кислоту? Напишите уравнения реакций:

7*. Как кристалл кварца посредством нескольких последовательных реакций превратить в пористый оксид кремния (IV) — силикагель?

8. Напишите ионное уравнение реакции гидролиза силиката натрия.

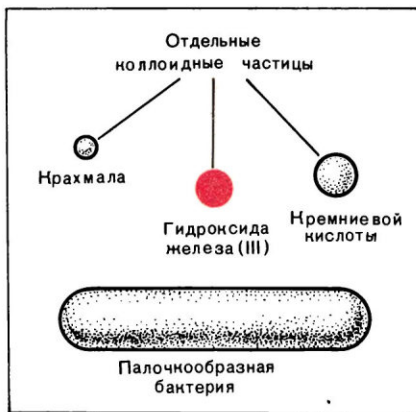
§ 41. Коллоидные растворы

Вам известно, что кремниевая кислота слабая и в воде практически нерастворима. Более сильные кислоты вытесняют кремниевую кислоту из ее солей — силикатов. Однако при добавлении, например, к раствору силиката натрия раствора серной кислоты выпадение осадка наблюдается не сразу, а только когда будет прилита определенная порция раствора кислоты. Если кислоты добавить меньше, осадка не образуется. Ранее вы часто наблюдали на практических занятиях, что выпадение осадка такой нерастворимой соли, как сульфат бария, начинается сразу же после добавления к раствору, содержащему сульфат-ионы, первой капли раствора, в котором имеются ионы бария. В чем же причина того, что практически нерастворимая кремниевая кислота может не осаждаться из раствора? Объясняется это явление тем, что для кремниевой кислоты характерно образование прозрачных *коллоидных растворов* (само слово «коллоид» произошло от греческого названия клея — «колла» и означает «подобный клею»).

Коллоидные растворы отличаются от истинных растворов таких, например, веществ, как поваренная соль или сахар. Отличаются они и от суспензий, т. е. взвесей в воде частичек твердых веществ (например, взвеси частиц зубного порошка). Одно из главных различий между истинными растворами и суспензиями состоит в том, что растворы устойчивы и могут сохраняться сколь угодно долго, а суспензии неустойчивы: содержащиеся в них твердые частички постепенно оседают на дно. Причина этих различий — неодинаковая степень раздробленности (дисперсности) вещества в растворах и суспензиях. В растворе дисперсность вещества больше, а размеры частиц (ионов или отдельных молекул) меньше, чем в суспензии.

Коллоидные растворы занимают промежуточное положение между истинными растворами и взвесями. Коллоидные растворы содержат настолько маленькие твердые частицы, что жидкость кажется прозрачной, хотя частички представляют собой не отдельные ионы или молекулы, а скопление молекул.

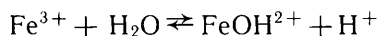
Рис. 28. Сравнительные размеры коллоидных частиц и бактерий.



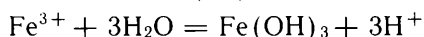
Сравнительные размеры коллоидных частиц и бактерий показаны на рисунке 28.

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 прозрачной жидкости.

Опытным путем легко получить и наблюдать коллоидный раствор гидроксида железа (III). Для этого в кипящую воду надо по каплям прилить немного раствора хлорида железа (III). Содержащиеся в этом растворе ионы Fe^{3+} гидролизуются. Причем при комнатной температуре гидролиз протекает незначительно и образуются в основном ионы FeOH^{2+} :



В кипящем разбавленном растворе гидролиз усиливается и образуется гидроксид железа (III):



Нерастворимый в воде гидроксид железа (III), однако, не выпадает в осадок, а получается прозрачный коллоидный раствор темно-коричневого цвета, содержащий частицы этого гидроксида.

Примером коллоидного раствора может служить яичный белок. Желатин, крахмал, столярный клей при нагревании с водой также дают коллоидные растворы.

Коллоидными растворами могут быть не только водные растворы. Например, хлорид натрия может образовать коллоидный раствор в органическом растворителе — бензоле.

Как отличить прозрачные коллоидные растворы от истинных растворов? Взвешенные частички в коллоидном растворе можно обнаружить подобно тому, как обнаруживается присутствие пылинок в комнатном воздухе. Когда в темную комнату проникает 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 гидроксида 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. 29). При прохождении светового луча через истинный бесцветный или окрашенный раствор (например, сахара или поваренной соли) такого явления не наблюдается. Содержащиеся в истинных растворах молекулы или ионы слишком малы и заметно не рассеивают света. Резкой границы как между взвешенными коллоидными растворами, так и между коллоидными и истинными растворами нет. Известны вещества, например белки, молекулы которых настолько крупны, что они образуют коллоидные растворы, хотя и находятся в них в состоянии молекулярного раздробления, как в истинных растворах.

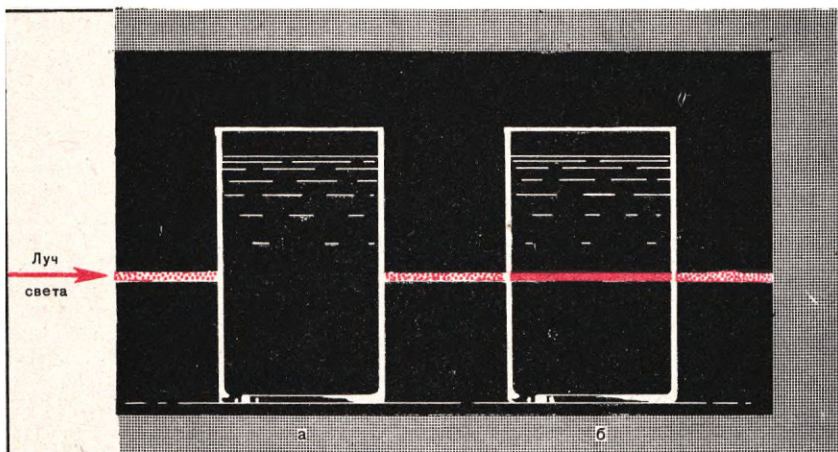


Рис. 29. Прохождение луча света через растворы: истинный (а) и коллоидный (б).

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

Почему коллоидные частички, находясь в непрерывном 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 с их поверхности ионов того или иного знака в раствор (как при диссоциации электролитов), либо вследствие адсорбции поверхностью коллоидных частиц ионов того или другого знака из раствора (рис. 30). 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 выпадет коричневый осадок гидроксида железа (III). Это происходит потому, что коллоидные частички, притягивая противоположные им по знаку заряда ионы SO_4^{2-} , утрачивают заряд и 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*. Обычно при коагуляции коллоидных растворов образуются осадки, но иногда весь коллоидный раствор превращается в полутвердую упругую массу, называемую студнем. Так происходит превращение раствора желатина в 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 вкрутую тоже происходит коагуляция

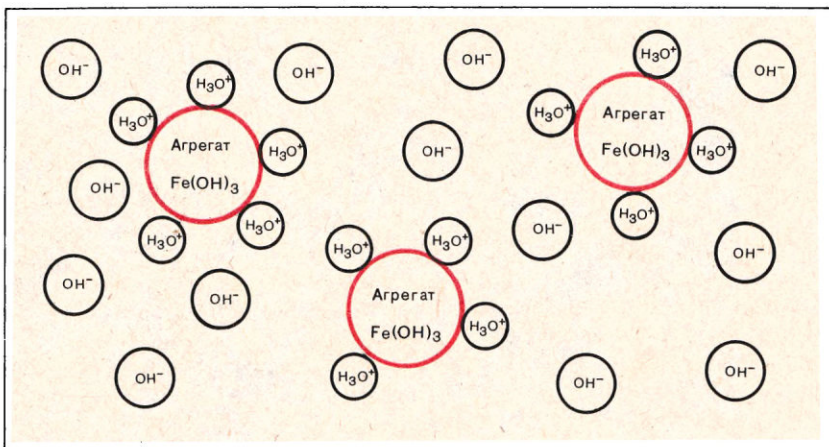


Рис. 30. Появление зарядов в коллоидном растворе гидроксида железа (III) на поверхности агрегатов $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

белков, приводящая к образованию студня. Коагуляция происходит и в природе. Например, когда пресные воды рек, несущие разнообразные вещества в коллоидном состоянии, встречаются с морской водой, богатой солями, образуются отложения ила и появляются мели вследствие коагуляции коллоидов.

Коллоидные растворы играют важную роль в природе и производстве. К таким растворам относятся кровь, цитоплазма живых клеток.

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) взвесей и коллоидных растворов, б) коллоидных и истинных растворов?
- ▲
3. Как показать на опыте, что раствор мыла в воде — коллоидный, а раствор сахара — истинный?
 4. Что такое коагуляция? Что противодействует коагуляции и как ее можно вызвать?
 5. Что произойдет при сливании коллоидных растворов, частички которых несут заряды противоположного знака?
 6. В парикмахерских при порезе кожи, чтобы остановить кровь, ранку натирают квасцовым камнем — кристаллом состава $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Объясните, что при этом происходит, зная, что коллоидные частицы белков крови заряжены отрицательно.

§ 42. Силикатная промышленность

В природе кремний встречается исключительно в виде кислородных соединений: кремнезема и силикатов. В составе силикатов часто встречается третий по распространенности в земной

коре элемент после кислорода и кремния — алюминий. В этом случае они называются *алюмосиликатами*. Строение алюмосиликатов сложно. Поэтому их состав обычно выражают через оксиды. 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 получают продукты, в которых вместо оксидов щелочных металлов содержится вода. Таков, например, каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ — главная составная часть глин. В природе встречаются белые, но еще чаще желтые глины, окраску которым придают примеси соединений железа. Глины состоят из мельчайших и тончайших кристалликов (рис. 31). Благодаря пластинчатой форме они тесно, без промежутков, примыкают друг к другу. Поэтому глинистые почвы, в отличие от песчаных, не пропускают воду. Природные кремнеземы, 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. Если примешать к глине немного воды, получается пластичное тесто, способное сохранять приданную ему форму, которая сохраняется после высыхания и закрепляется при обжиге. Изделия из глины, прошедшие обжиг, называются *керамическими*. Керамика представляет один из древнейших искусственных и сейчас распространенных материалов в строительстве, повседневном быту и искусстве. Из белой глины изготовляют фарфоровые и фаянсовые изделия, глиняную посуду. Сформированные из глиняного теста изделия доводят обжигом до спекания, а не до плавления. Керамические изделия получают пористые и влагопроницаемые. Поэтому снаружи их покрывают глазурью — различными легкоплавкими составами, образующими на поверхности керамического изделия тонкий, влагонепроницаемый стекловидный слой.

Стекло. Стекло производят обычно из белого песка, который берется в избытке, известняка и соды сплавлением их смеси. При этом выделяется оксид углерода (IV) и образуется сплав силикатов натрия и кальция с кремнеземом. Примерный состав обычного оконного стекла можно выразить формулой $Na_2CaSi_6O_{14}$ или $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

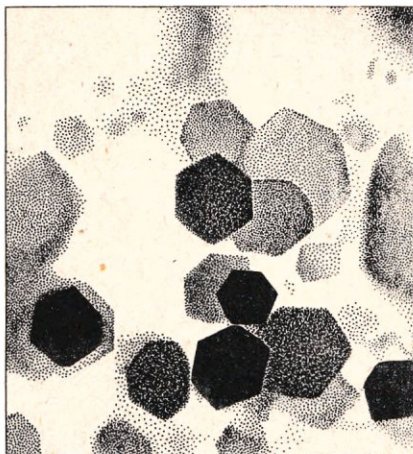


Рис. 31. Кристаллы глины при увеличении в 15 000 раз.

Застывшее стекло представляет собой не кристаллическое, а аморфное вещество. В структуре твердого стекла отсутствует такой порядок расположения ионов, какой наблюдается, например, в кристаллах поваренной соли, алмаза, кварца и др. Из-за этой особенности стекло переходит из жидкого в твердое состояние (и обратно) не скачком при строго определенной температуре, а постепенно, загустевая по мере остывания вплоть до полного затвердевания. На этом свойстве стекла основаны стеклодувное дело, производство листового стекла и стеклянного волокна. Отбирая из ванны порции остывающего, но еще полужидкого стекла, из него выдувают или прессуют всевозможные стеклянные изделия.

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 заменить оксидом свинца, то получается хрусталь — стекло, сильно преломляющее лучи света и применяемое в оптике для изготовления линз, призм, а также для изготовления художественной посуды. Цветные стекла получают, вводя в исходную смесь соединения таких металлов, ионы которых обладают нужной окраской.

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

Для экономии цемента и повышения прочности изделий к цементу непосредственно перед употреблением в определенной пропорции добавляют песок или щебень. Полученная влажная смесь называется *бетоном*. Прочность бетонных сооружений еще более возрастает, если в бетон вводится каркас из скрепленных между собой железных (точнее говоря, стальных) стержней, труб или полосок. Такое сочетание бетона и железа получило название *железобетона*. Железобетон широко применяют в капитальном строительстве, при возведении заводских корпусов, плотин и других сооружений.

Выполнение намеченных партий программ строительства жилищных и производственных зданий возможно при все возрастающих темпах развития промышленности строительных материалов и прежде всего цемента, бетона, железобетона, а также улучшения их качества.

- ?
1. Что такое силикатная промышленность? Каковы ее сырье и основные продукты?
 2. На каких свойствах глины основано производство керамических изделий?
 3. Можно ли каждый сорт стекла охарактеризовать температурой плавления? Почему?
- ▲
4. Какие свойства цемента лежат в основе его применения?
 5. Изложите сущность производства: а) стекла, б) цемента.
 6. Что такое: а) бетон, б) железобетон?
 7. Напишите уравнения реакций, происходящих при варке стекла, когда в качестве исходных материалов берут поташ K_2CO_3 , оксид свинца PbO и белый песок.
 8. 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 зерна кварца, сцементированные силикатом кальция. Напишите уравнение реакции, происходящей при изготовлении силикатного кирпича.
-
9. Сильно прокалите в пробирке сухую глину. На основании проведенных при этом наблюдений составьте уравнение реакции, происходящей при обжиге керамических изделий.

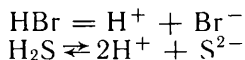
§ 43. Сравнение свойств водородных соединений неметаллов разных групп

При изучении неметаллов внимание постоянно уделялось их соединениям с водородом, особенно для них характерным. Вспомним, какие соединения с водородом могут образовывать химические элементы. Атом водорода может и принимать электрон ($H + e = H^-$), и отдавать его ($H - e = H^+$). Соединения, в которых водород имеет отрицательную степень окисления и содержится в виде гидрид-ионов H^- , называются *гидридами*. Как все ионные соединения, гидриды нелетучи и тугоплавки. Такие соединения образуют наиболее типичные металлы, например NaN , CaH_2 . В расплавленном состоянии эти гидриды диссоциируют на ионы металла и гидрид-ионы H^- .

В соединениях с наиболее типичными неметаллами водород, наоборот, имеет положительную степень окисления. Такие соединения, как например H_2O , HCl , H_2S , имеют молекулярное строение. Поэтому они легкоплавки и летучи; в обычных условиях это газы или летучие жидкости (вода). В молекулах этих водородных соединений между химическими элементами имеются ковалентные полярные связи.

Теперь сравним свойства водородных соединений элементов, находящихся в разных группах периодической системы. Различия в свойствах водородных соединений неметаллов проявляются

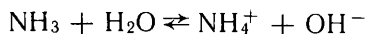
особенно ярко при растворении их в воде. Молекулы водородных соединений неметаллов VII и VI групп периодической системы диссоциируют в водном растворе на ионы водорода и анионы соответствующего неметалла:



Таким образом, водные растворы этих водородных соединений представляют собой кислоты (табл. 9).

Особыми свойствами по сравнению с другими водородными соединениями неметаллов VI и VII групп обладает водородное соединение кислорода — вода. Вода слабо диссоциирует на ионы водорода и гидроксид-ионы, а поэтому имеет двойственные свойства.

Водородные соединения элементов V группы аммиак NH_3 и фосфин PH_3 проявляют основные свойства. Так, молекулы аммиака в водном растворе присоединяют по донорно-акцепторному механизму ионы водорода (см. с. 38) и в растворе появляются избыточные ионы OH^- :



Водородное соединение углерода — метан CH_4 очень слабо растворимо в воде и не проявляет в растворе ни кислотных, ни основных свойств. От молекул метана в воде не отщепляются ионы водорода, так как водород в них прочно связан с атомом неметалла полярной ковалентной связью. В то же время метан и не присоединяет ионов водорода, потому что в его молекулах нет свободных, не участвующих в образовании химических связей электронных пар (типа двух спаренных s -электронов внешнего слоя у атома азота в молекуле аммиака).

Таблица 9

Периоды	Группы			
	IV	V	VI	VII
II	-4+1 CH_4	-3+1 NH_3	+1-2 H_2O	+1-1 HF
III	-4+1 SiH_4	-3+1 PH_3 Основания	+1-2 $\text{H}_2\text{S} <$	+1-1 HCl
IV			+1-2 $\text{H}_2\text{Se} <$	+1-1 HBr
V			+1-2 $\text{H}_2\text{Te} <$	+1-1 HI
			Кислоты	

Понижается степень окисления неметалла

Увеличивается радиус атома неметалла

Знак > означает, что одно соединение сильнее другого по кислотным или основным свойствам

Сила кислот и оснований, образуемых водородными соединениями неметаллов (табл. 9), закономерно изменяется в подгруппах периодической системы.

Сила кислот возрастает, если рассматривать их в таблице сверху вниз и слева направо. В чем же причина такого изменения?

Если учесть, что сила притяжения между заряженными частицами ослабевает с уменьшением их зарядов и увеличением расстояния между ними, будет понятно, почему самые сильные из кислот, образованных водородными соединениями неметаллов, иодоводородная и бромоводородная.

Однозарядные ионы I^- и Br^- , имеющие среди анионов неметаллов наибольшие радиусы, не образуют в водных растворах прочной связи с ионами водорода. Иодоводородная и бромоводородная кислоты в водных растворах почти полностью диссоциированы на ионы. Соляная кислота HCl тоже почти полностью диссоциирует в водном растворе на ионы; ее сила лишь на немного ниже, чем иодоводородной и бромоводородной кислот. Кислота, образованная следующим галогеном — фтором, — плавиковая HF относится уже к числу слабых.

Аналогичное изменение силы кислот наблюдается и в ряду $H_2Te > H_2Se > H_2S$. Степень диссоциации этих кислот значительно меньше, чем кислот, образованных соседними по периодам галогенами, так как двухзарядные ионы неметаллов прочнее притягивают ионы водорода, чем однозарядные галогенид-ионы.

Объясним теперь, почему водородное соединение азота NH_3 обладает более сильными основными свойствами по сравнению с водородным соединением фосфора PH_3 . И молекулы NH_3 , и молекулы PH_3 в водном растворе присоединяют ионы H^+ , вследствие чего в растворе появляется избыток ионов OH^- . Однако в связи с большим положительным зарядом ядра атома фосфора, чем ядра атома азота, способность к присоединению положительно заряженного иона у фосфина PH_3 меньше, чем у аммиака NH_3 .

- ?
1. Почему соединения водорода с щелочными металлами нелетучи, а с неметаллами VII, VI, V и IV групп — летучи?
 - ▲ 2. Гидриды щелочных металлов реагируют с водой с выделением водорода, например: $LiH + H_2O = LiOH + H_2 \uparrow$. Разберите эту реакцию как окислительно-восстановительную
 3. Какая из галогеноводородных кислот самая сильная, а какая — самая слабая?
 4. Почему фосфин PH_3 , в отличие от аммиака, соединяется только с самыми сильными кислотами.
 5. Напишите в общем виде, обозначив атом неметалла знаком Nm , формулы водородных соединений неметаллов: а) VII группы периодической системы, б) VI группы, в) V группы, г) IV группы. Неметаллы какой группы в водородных соединениях проявляют наибольшую степень окисления, а неметаллы какой группы — наименьшую?
 6. Какими сходными свойствами обладают водородные соединения: а) неметаллов V группы — азота и фосфора, б) неметаллов VI группы — серы, селена и теллура?
 7. Какие из водородных соединений неметаллов проявляют в водном растворе наиболее ярко выраженные кислотные свойства, а какие — щелочные свойства?

ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Основой народного хозяйства является производство машин. Одни из них выполняют за человека простые механические действия, заменяя его слабые мускулы, другие — тонкие работы, выполнение которых вручную потребовало бы большой выучки или вообще оказалось бы невозможным, третьи — электронно-счетные машины — заменяют в некоторых операциях мозг человека. Чем больше машин производится и используется в стране, тем быстрее развиваются ее промышленность, транспорт и сельское хозяйство, тем выше производительность труда. Машины же изготовляют 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. В IV, V, VI группах металлы располагаются не только в побочных подгруппах, но и внизу главных подгрупп. Все химические элементы побочных подгрупп — металлы.

Нужно, однако, учитывать, что многие химические элементы, которые относят обычно к металлам, проявляют также и неметаллические свойства, но не так ярко, как металлические.

§ 44. Строение металлов — простых веществ

В металлах, находящихся в жидком и твердом состоянии, между составляющими их частицами имеется еще неизвестный вам вид химической связи. Чтобы выяснить, как она возникает, нужно учесть, что типичные металлы характеризуются малым числом электронов в наружном слое атомов. Для их ионизации требуется относительно небольшая энергия.

Когда атомы при конденсации паров металла сближаются, их наружные электроны переходят в общее пользование всех атомов данного металла. Возникающие положительные ионы металла удерживаются все вместе за счет притяжения ко всем свободно

движущимся в металле электронам. Такой вид химической связи называют *металлической* (рис. 32).

Металлическая связь имеет черты сходства и отличия с ковалентной и ионной связью.

С ковалентной связью металлическая связь сходна тем, что при возникновении той и другой валентные электроны переходят в общее пользование атомов. Однако в случае металлической связи эти электроны связывают все атомы данного куска металла, а в случае ковалентной — два объединившихся атома.

С ионной связью металлическая связь сходна наличием ионов. Однако в металлах положительно заряженные ионы удерживаются свободно перемещающимися электронами, а не отрицательно заряженными ионами, как в веществах с ионной связью.

Металлическая связь имеется в металлах, находящихся в жидком и твердом состоянии. Твердые металлы — вещества кристаллические. Их кристаллические решетки сходны с атомными решетками алмаза, кремния, но в узлах металлических решеток расположены положительно заряженные ионы.

Вследствие притяжения всех свободных электронов всеми поло-

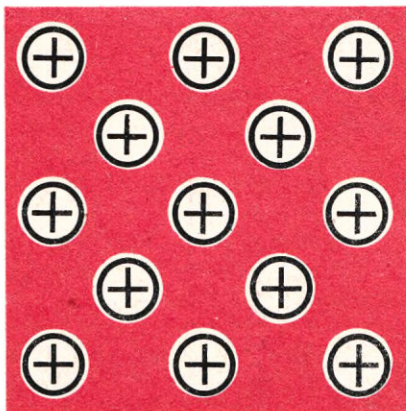
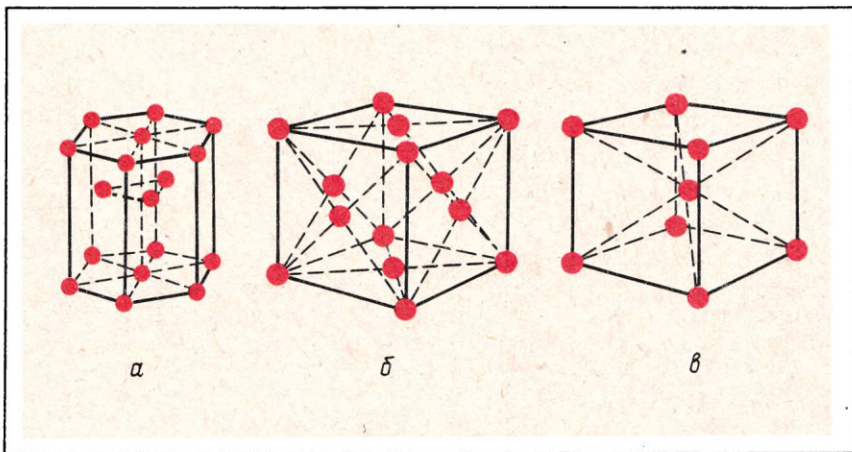


Рис. 32. Схематическое изображение металлического кристалла.

Рис. 33. Типы металлических кристаллических решеток: гексагональная (а), кубическая гранецентрированная (б), кубическая объемно-центрированная (в).



жительно заряженными ионами металлическая связь очень прочна. Поэтому для металлов характерны кристаллические решетки (рис. 33) с плотной упаковкой ионов, которая достигается в металлах с решеткой *гексагонального типа* (цинк, магний и др.) или *кубического гранецентрированного* (медь, серебро, алюминий и др.). Менее плотной является решетка *кубическая объемно-центрированная*. Такую решетку при кристаллизации образуют железо, натрий, барий и др.

Некоторые металлы (например, олово) могут кристаллизоваться в зависимости от температуры с образованием решеток то одного, то другого типа.

2. Опишите внутреннее строение металлов и природу металлической связи.
3. Если мгновенно остановить быстро движущийся металлический стержень, то на переднем конце его на мгновение возникает отрицательный, а на заднем — положительный заряд. Почему?
4. В чем отличия кубической объемно-центрированной и кубической гранецентрированной решеток? Решетка какого типа из этих двух соответствует наиболее плотной упаковке ионов?

§ 45. Физические свойства металлов

Особенностями строения металлов определяются их характерные физические свойства.

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

Электрическая проводимость обуславливается легкостью перемещения электронов по всему куску металла.

Высокая *теплопроводность*. Передают теплоту из одного участка в куске металла в другой главным образом те же электроны. Они же являясь причиной характерных 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, по электрической проводимости первое место среди всех веществ занимает 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 сотни, тысячи километров.

Электрическая проводимость остальных металлов изменяется в широких пределах. Например, у вольфрама она в 3,4 раза меньше, чем у серебра.

По теплопроводности металлы располагаются в такой же последовательности, как и по электрической проводимости: серебро, за ним следуют медь и алюминий, далее прочие металлы.

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

Из остальных физических свойств металлов наиболее практически важны плотность, температуры плавления, прочность и твердость. Плотность металла тем меньше, чем меньше его относительная атомная масса и чем больше радиус атома. Она у металлов изменяется в очень широких пределах — от 534 кг/м^3 у лития до $22\,500 \text{ кг/м}^3$ у осмия. Металлы с плотностью ниже 5000 кг/м^3 называют легкими. Из конструкционных металлов к легким относятся магний, алюминий и титан; их широко используют, например, в самолетостроении. Из титана и его сплавов изготавливают многие детали самолетов, летающих со сверхзвуковыми скоростями. Трение о воздух при таких скоростях вызывает сильное разогревание обшивки самолета, а прочность металлов при нагреве обычно значительно снижается. У титана и его сплавов в условиях сверхзвуковых полетов снижения прочности почти не наблюдается (в отличие, например, от алюминиевых сплавов).

В тех случаях, когда необходим металл с большой плотностью (пули, дробь), часто используют свинец, хотя плотность свинца ($11\,340 \text{ кг/м}^3$) значительно ниже, чем некоторых более тяжелых металлов. Но свинец сравнительно легкоплавкий и поэтому удобен при обработке. К тому же он несравненно дешевле осмия и многих других тяжелых 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: тантала, вольфрама и др. Поэтому такие металлы отличаются высокой тугоплавкостью и высокой твердостью.

Температуры плавления металлов изменяются в очень широких

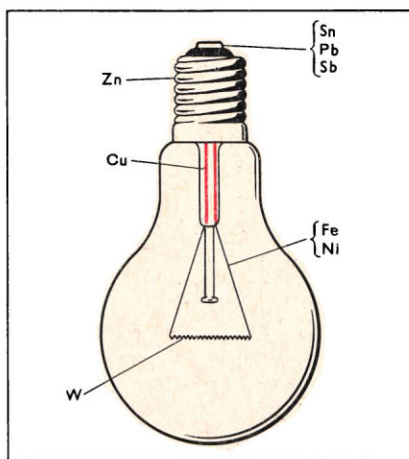


Рис. 34. При изготовлении электролампы использованы восемь металлов.

пределах: от -39°C у ртути до 3410°C у вольфрама. Ртуть как единственный жидкий при обычных условиях металл применяют в измерительных приборах, вольфрам — во всех случаях, когда требуется металл, противостоящий особенно высоким температурам, например для нитей накала электроламп (рис. 34).

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 напильниками.

- ?
1. Перечислите общие физические свойства металлов, объясните их в свете теории строения металлов.
 - ▲ 2. Назовите самый легкий и самый тяжелый металл, самый легкоплавкий и самый тугоплавкий металл, самые мягкие и самые твердые металлы.
 3. Где можно встретить в быту: а) вольфрам, б) ртуть, в) медь, г) серебро? На каких физических свойствах данного металла основано применение его в быту?

§ 46. Сплавы

Простые вещества — металлы — сходны друг с другом наличием металлической связи, а в ряде случаев — однотипностью кристаллических решеток. Металлическая связь может устанавливаться не только между положительно заряженными ионами одного металла, но и разных. Поэтому металлы могут образовывать сплавы. В некоторых случаях в сплавы металлов могут входить также и неметаллы.

В технике используют преимущественно сплавы, а не чистые металлы, потому что металлы в отдельности не обладают всеми свойствами, которые необходимы для практического применения. Алюминий — легкий, но непрочный металл, не имеющий достаточной твердости. Чтобы повысить твердость и прочность алюминия, получают его сплав с магнием, медью, марганцем — дуралюмин. Золото красиво, но очень пластично. Изделия из чистого золота легко деформируются, стираются. Чтобы этого не происходило, для ювелирных изделий обычно применяют сплавы золота с медью. Часто сплавы представляют собой твердые растворы. Так их называют потому, что после кристаллизации из расплава в них сохраняется то же равномерное распределение различных компонентов, какое было и в жидком состоянии.

При очень большой близости размеров ионов металлов, составляющих сплав, и совпадении типов их кристаллических решеток возникает *твердый раствор замещения*, в котором ионы одного из металлов частично замещены в узлах кристаллической решетки ионами другого (рис 35, а). Примеры: сплавы меди с никелем (мельхиоры), меди с алюминием.

Если ионы одного из металлов или атомы неметалла, входящего в сплав, значительно меньше по размерам ионов другого металла, то может образоваться сплав — *твердый раствор внедре-*

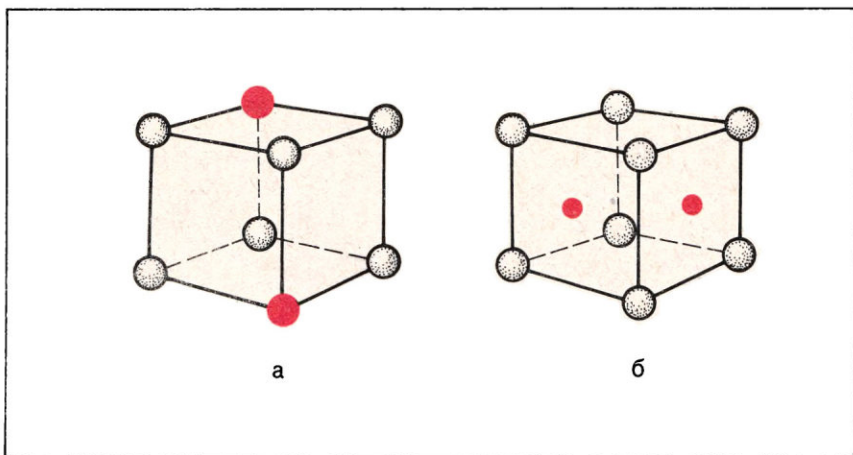


Рис. 35. Замещение при образовании сплава ионов одного металла ионами другого (а); внедрение между ионами одного металла ионов другого (б).

ния (рис. 35, б). В этом случае меньшие по размерам частицы размещаются при кристаллизации сплава между положительно заряженными ионами металла, находящимися в узлах кристаллической решетки. К сплавам внедрения относится, например, сталь — сплав железа с углеродом.

В некоторых сплавах находятся в виде включений химические соединения компонентов, образующих сплав. Такие соединения в сплавах образуют магний со свинцом, магний с цинком, железо с углеродом.

Некоторые металлы, образующие однородный жидкий сплав, при охлаждении кристаллизуются отдельно друг от друга. Поэтому их твердый сплав представляет собой механическую смесь кристаллов разных металлов. Эти сплавы имеют значительную прочность, но низкие температуры плавления. К таким сплавам относится применяемый для паяния третник, состоящий из олова и свинца.

Почему же сплав имеет другие свойства, чем металлы, которые входят в его состав?

Сплав обычно обладает по сравнению с входящими в его состав металлами более низкими электрической проводимостью и теплопроводностью. Это связано с присутствием в сплаве ионов разных металлов, затрудняющих движение свободных электронов. У сплава по сравнению с входящими в его состав металлами, как правило, большая твердость и меньшая пластичность. Причина этого в различии размеров ионов у металлов, образовавших сплав. Большие по размерам ионы одного металла, вторгающиеся в кристаллическую решетку другого, как бы раздвигают ее, а меньшие стремятся ее сжать. И в том и в другом случае

в сплаве возникают напряжения, увеличивающие его твердость и снижающие пластичность.

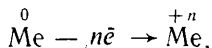
- § 1. Почему на практике вместо отдельных металлов применяют сплавы металлов?
 2. Какие типы сплавов по их структуре вам известны?
 ▲ 3. В каких случаях в сплавах образуются растворы: а) замещения, б) внедрения?
 4. В каком случае образуются сплавы со структурой механической смеси?
 5. Железо и хром имеют одинаковый тип кристаллических решеток. Атомный радиус железа 0,13 нм, хрома — 0,13 нм. Какой тип сплава они образуют?
 6. Как изменяются при переходе от металлов к их сплаву твердость, пластичность, электрическая проводимость, теплопроводность? От чего зависят такие изменения?

§ 47. Химические свойства металлов

Строение атомов металлов определяет не только характерные физические свойства простых веществ — металлов, но и общие их химические свойства.

При большом многообразии все химические реакции металлов относятся к окислительно-восстановительным и могут быть только двух типов: соединения и замещения. Металлы способны при химических реакциях отдавать электроны, т. е. быть восстановителями, проявлять в образовавшихся соединениях только положительную степень окисления.

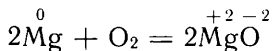
В общем виде это можно выразить схемой



где Me^0 — металл — простое вещество, а Me^{+n} — металл — химический элемент в соединении.

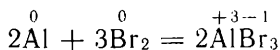
Металлы способны отдавать свои валентные электроны атомам неметаллов, ионам водорода, ионам других металлов, а поэтому будут реагировать с неметаллами — простыми веществами, водой, кислотами, солями. Однако восстановительная способность металлов различна. Состав продуктов реакции металлов с различными веществами зависит, кроме того, от окислительной способности веществ и условий, при которых протекает реакция.

При высоких температурах большинство металлов сгорает в кислороде:

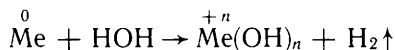


Не окисляются в этих условиях только золото, серебро, платина и некоторые другие металлы.

С галогенами многие металлы реагируют без нагревания. Например, порошок алюминия при смешивании с бромом загорается:

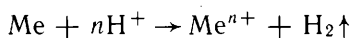


При взаимодействии металлов с водой в некоторых случаях образуются гидроксиды. Очень активно взаимодействуют с водой при обыкновенных условиях щелочные металлы, а также кальций, стронций, барий. Схему этой реакции в общем виде можно записать так:



Другие металлы реагируют с водой при нагревании: магний при ее кипении, железо в парах воды при красном калении. В этих случаях получают оксиды металлов.

Если металл реагирует с кислотой, то он входит в состав образующейся соли. Когда металл взаимодействует с растворами кислоты, он может окисляться ионами водорода, имеющимися в этом растворе. Сокращенное ионное уравнение в общем виде можно записать так:



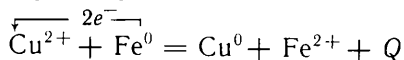
Более сильными окислительными свойствами, чем ионы водорода, обладают анионы таких кислородсодержащих кислот, как например концентрированная серная и азотная. Поэтому с этими кислотами реагируют те металлы, которые не способны окисляться ионами водорода, например медь, серебро.

Особенности взаимодействия металлов с растворами кислот и солей рассмотрены в следующем параграфе.

1. Охарактеризуйте общие для всех металлов химические свойства.
2. Запишите схему взаимодействия металла с неметаллом, обозначив металл символом Me , неметалл — Nm , а степень окисления металла в соединении $+n$, неметалла — m .
3. Напишите уравнения реакций между: а) алюминием и серой, б) барием и водой, в) цинком и соляной кислотой, г) медью и концентрированной серной кислотой. Что в каждой реакции является окислителем, а что — восстановителем?
4. Приведите примеры участия металлов в реакциях: а) соединения, б) замещения. Укажите, какова роль металлов в этих реакциях.

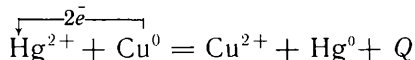
§ 48. Электрохимический ряд напряжений металлов

Если опустить медную проволоку в раствор какой-либо соли железа, например его сульфата FeSO_4 , никакой реакции не происходит: медь не вытесняет железа из его соли. Поступим наоборот: опустим железный гвоздь в раствор какой-либо соли меди, например ее сульфата CuSO_4 . Тотчас железо покрывается слоем красного цвета — это медь. А голубая окраска раствора, свойственная гидратированным ионам меди, постепенно ослабевает, сменяясь зеленоватой окраской гидратированных ионов железа. Железо вытесняет медь из растворов ее соли:



Реакция обуславливается переходом электронов от атомов железа к ионам меди. Железо вытесняет медь, потому что его атомы легче отдают электроны, чем атомы меди. Чем легче атомы металла отдают электроны, тем металл химически активнее. Железо химически активнее, чем медь.

Если в раствор того же сульфата меди (II) опустить капельку ртути, реакция не происходит: ртуть не вытесняет медь из раствора ее солей. Но если поступить наоборот: опустить медную пластинку в раствор какой-либо соли ртути, например $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, то пластинка тотчас становится похожей по виду на серебряную¹. На поверхности выделяется металлическая ртуть. А бесцветный вначале раствор приобретает знакомую нам голубую окраску гидратированных ионов меди. Медь вытесняет ртуть из растворов ее солей:



Реакция сводится к передаче 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 переходе 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 водных растворов их солей, русский химик Н. Н. Бекетов расположил металлы в ряд, называемый *электрохимическим рядом напряжений металлов*. Вот этот ряд:

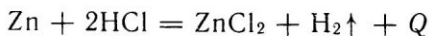
Ca, Na, Mg, Al, Zn, Cr, Fe, Pb, **H₂**, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Металлы, расположенные в этом ряду, начиная с магния и далее правее, способны вытеснить следующие за ними металлы из растворов их солей. Расположенные до магния щелочной металл натрий Na и металл кальция Ca обладают самой высокой химической активностью. Они бурно реагируют с водой, и поэтому их нельзя использовать для вытеснения менее активных металлов из водных растворов солей.

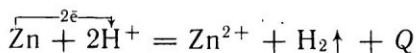
В электрохимический ряд напряжений металлов включен водород как единственный неметалл, разделяющий с металлами общее

¹ Этот опыт ни в домашних условиях, ни в школьной лаборатории проводить нельзя, так как соединения двухвалентной ртути и сама ртуть (ее пары) сильно ядовиты. Работать с ними можно только в специально оборудованных помещениях.

свойство — образовывать положительно заряженные ионы. Поэтому водород замещает некоторые металлы в их солях и сам может замещаться многими металлами в кислотах, например:

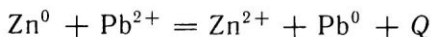


Ионное уравнение:



Металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняют его из растворов многих кислот (соляной, серной и др.), а все следующие за ним, например медь, не вытесняют.

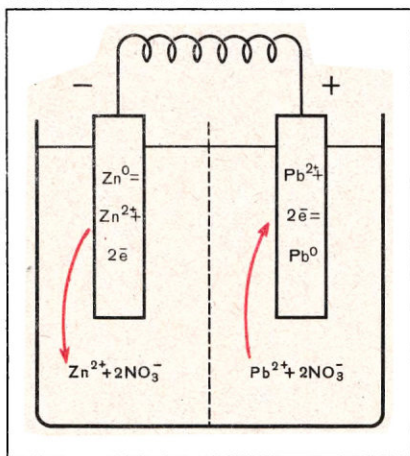
Реакцию замещения одного металла другим можно провести и не приводя в соприкосновение второй металл с раствором соли первого металла. Для этого погружают оба металла, например цинк и свинец, в растворы их собственных солей, разделенные пористой перегородкой, и соединяют металлы проволокой, как представлено на рисунке 36. Происходит та же реакция, как и при погружении цинка непосредственно в раствор соли свинца:



В левом отделении цинк растворяется, т. е. переходит в раствор в виде ионов Zn^{2+} . Освобождающиеся при этом электроны перемещаются по проволоке к свинцовой пластинке. Ионы свинца, содержащиеся в растворе, притягивают к ней, захватывают электроны и превращаются в электронейтральные атомы — свинцовая пластинка покрывается новыми слоями металлического свинца. При этом анионы кислотного остатка через пористую перегородку переходят из правого отделения, в котором катионы убывают, в левое, где катионы накапливаются.

Такие устройства, как вам известно из курса физики, называются *гальваническими элементами* и используются в качестве источников электрического тока. Гальванический элемент можно составить из разных пар металлов, погруженных в растворы их солей. Напряжение будет тем больше, чем дальше уда-

Рис. 36. Схема цинково-свинцового гальванического элемента.



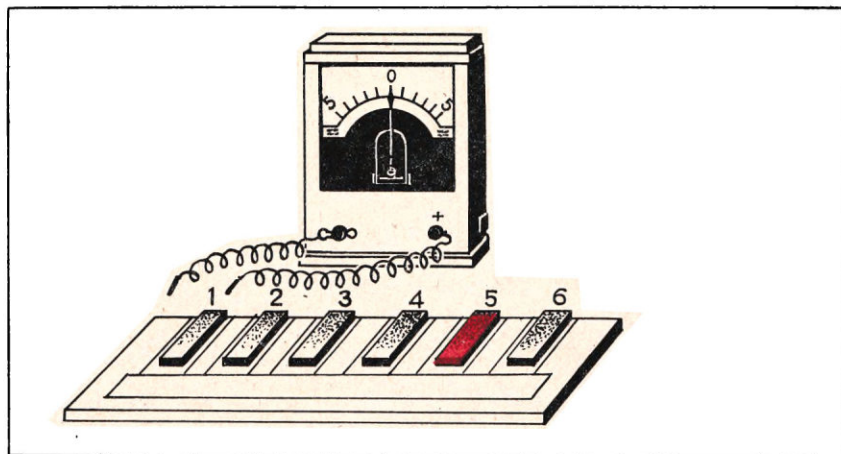


Рис. 37. Измерение электрических напряжений металлов:
 1 — цинк; 2 — железо; 3 — никель; 4 — свинец; 5 — медь; 6 — серебро.

лены друг от друга оба металла в рассматриваемом нами ряду.

Получить представление о напряжениях, возникающих в гальванических элементах (об электродных потенциалах), можно с помощью прибора, изображенного на рисунке 37.

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 металлов.

Каждый металл можно характеризовать по значению напряжения, которое возникает в гальваническом элементе при условии, что один из электродов этого элемента — данный металл, а другой — водород. Именно поэтому приведенный выше ряд называют электрохимическим рядом напряжений.

Положением металла в электрохимическом ряду напряжений металлов можно объяснить, находится ли металл в природе в свободном виде (в самородном состоянии) или в виде химических соединений. Металлы, предшествующие водороду в электрохимическом ряду напряжений, встречаются в земной коре, практически только в виде химических соединений. Металлы, примыкающие в нем к водороду справа, — медь, ртуть, серебро — изредка встречаются в самородном виде, но главным образом тоже в виде соеди-

нений. Металлы же, заканчивающие ряд, — золото и платина — встречаются почти исключительно в самородном виде.

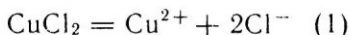
- ?) 1. Даны металлы: алюминий, олово, медь, ртуть, серебро и растворы их солей. Напишите ионные уравнения осуществимых реакций между названными металлами и солями.
- ▲ 2. Можно ли в гальваническом элементе, схема которого показана на рисунке 36, заменить графитом свинцовую пластинку? А цинковую пластинку? Ответ обоснуйте.
3. Какое превращение энергии происходит в гальванических элементах?

§ 49. Электролиз

В замкнутой цепи с гальваническим элементом электрический ток возникает вследствие химических реакций, протекающих в элементе. Познакомимся теперь с явлениями, в которых не электрический ток порождается химическими реакциями, а, наоборот, химические реакции происходят под действием электрического тока. Такие реакции наблюдаются при прохождении постоянного электрического тока через водные растворы или расплавы электролитов.

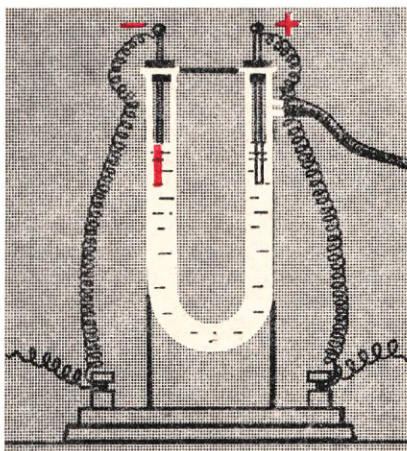
Нальем в U-образную трубку прибора (рис. 38) водный раствор какого-либо электролита, например хлорида меди (II) CuCl_2 . Погрузим в каждое колено трубки угольные стерженьки — электроды — и присоединим электроды к источнику постоянного тока (например, аккумулятору). В результате прохождения электрического тока через раствор электролита на поверхности отрицательно заряженного электрода появляется красный слой металлической меди. У поверхности положительно заряженного электрода образуются пузырьки газа — хлора. Таким образом, электрический ток разлагает хлорид меди (II) на медь и хлор.

Каков механизм этого процесса? Вам известно, что в водном растворе хлорид меди (II) диссоциирован на ионы:



Когда цепь разомкнута и электрический ток через раствор не проходит, ионы в растворе движутся беспорядочно вследствие тепловых колебаний. При замыкании цепи характер движения ионов изменяется. Ионы теперь перемещаются в определенных направлениях: положительно заряженные — к отрицательно заряженному электроду, а отри-

Рис. 38. Прибор для электролиза.



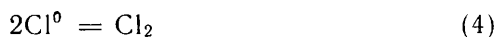
цательно заряженные — к положительно заряженному электроду. На отрицательно заряженном электроде имеется избыток свободных электронов. Ионы меди Cu^{2+} подходят к его поверхности, приобретают недостающие электроны и восстанавливаются до нейтральных атомов меди:



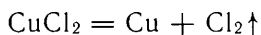
На положительно заряженном электроде — недостаток электронов. Хлорид-ионы Cl^- , достигающие его поверхности, отдают избыточные электроны и окисляются до нейтральных атомов хлора:



Нейтральные атомы хлора тотчас попарно объединяются и образуют молекулы хлора Cl_2 :



Итак, прохождение электрического тока приводит к восстановлению ионов на одном электроде и к окислению — на другом. Если просуммировать по отдельности правые и левые части уравнений (1) — (4), то получим итоговое уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при пропускании электрического тока через раствор хлорида меди (II):



Окислительно-восстановительные реакции, протекающие при пропускании электрического тока через растворы (или расплавы) электролитов, называют электролизом.

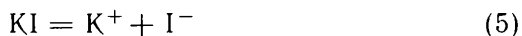
Электроды, на поверхности которых происходят процессы окисления и восстановления, имеют специальные названия. Электрод, на поверхности которого протекает восстановление, называют *катодом*, а электрод, на поверхности которого протекает окисление, — *анодом*. При электролизе анод заряжен положительно, а катод — отрицательно. В гальваническом элементе, наоборот, катод заряжен положительно, а анод — отрицательно.

Чем менее активен металл, т. е. чем правее он расположен в электрохимическом ряду напряжений металлов, тем труднее его нейтральные атомы отдают электроны. Очевидно, что чем менее активен металл, тем легче его положительно заряженные ионы будут приобретать недостающие электроны и превращаться в нейтральные атомы. Поэтому при электролизе водного раствора, содержащего катионы нескольких металлов, первыми на катоде будут восстанавливаться катионы менее активных металлов. Так, например, если в растворе одновременно находятся катионы меди Cu^{2+} и менее активного серебра Ag^+ , то при электролизе на катоде будет сначала восстанавливаться ионы серебра Ag^+ . И только тогда, когда практически все ионы серебра восстановятся, начнется восстановление ионов меди. Такая особенность

поведения катионов металлов при электролизе составляет основу широко используемых способов разделения и очистки металлов.

Встает вопрос: а изменятся ли процессы на катоде, если для испытания в приборе, показанном на рисунке 38, взять раствор галогенида какого-либо активного металла, например иодида калия? Если провести электролиз водного раствора этого соединения, то оказывается, что у катода выделяется не металл, а газ — водород, в растворе же около данного электрода можно обнаружить появление гидроксида калия КОН. В другом колене U-образной трубки, где находится анод, появляется свободный иод.

Какие же процессы протекают при электролизе водного раствора иодида калия? Начнем рассмотрение с анализа процесса на аноде. Образование свободного иода в растворе около анода объясняется точно так же, как и образование свободного хлора при электролизе раствора хлорида меди (II). Иодид калия в растворе диссоциирован на ионы:



Отрицательно заряженные иодид-ионы при электролизе движутся к аноду. На поверхности анода они окисляются до свободного иода:

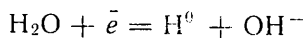


Атомы иода попарно объединяются в молекулы:

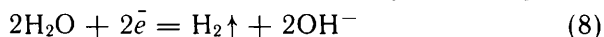


Но какой же процесс восстановления на катоде приводит к выделению водорода и образованию щелочи КОН? Для того чтобы ответить на этот вопрос, вспомним сначала, что процессу восстановления соответствует присоединение электронов. Из изученного ранее вам известно, что частицами, принимающими электроны, могут быть нейтральные атомы или ионы. Однако оказывается, электроны могут принимать не только такие частицы, но и нейтральные молекулы, например молекулы воды. Присоединение электронов к молекулам соответствует их восстановлению. Восстановление молекул воды наблюдается при электролизе водного раствора иодида калия.

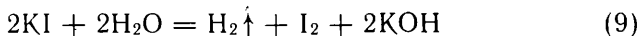
Почему же при электролизе водного раствора этого вещества электроны присоединяются к нейтральным молекулам воды, а не к ионам калия K^+ ? Калий — очень активный металл. Атом калия легко отдает свой внешний электрон, а присоединение электрона к иону в водном растворе оказывается энергетически невыгодным. Поэтому электроны легче присоединяются к молекулам воды, чем к ионам калия (окруженным к тому же в водном растворе гидратной оболочкой). Однако ион H_2O^- неустойчив и распадается, образуя атомы водорода H^0 и гидроксид-ионы OH^- :



Атомы водорода соединяются попарно в молекулы H_2 . Поэтому запишем процесс, протекающий на катоде, следующим образом:

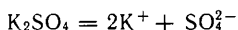


Для того чтобы получить итоговое уравнение, соответствующее электролизу водного раствора иодида калия, раздельно просуммируем левые и правые части уравнений (5) и (8). (Для того чтобы учесть образование двухатомных молекул иода, необходимо предварительно левые и правые части уравнений (5) и (6) умножить на 2). Суммирование приводит к следующему уравнению:

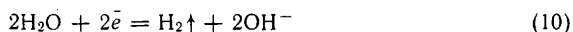


Восстановление молекул воды на катоде наблюдается также при электролизе солей других активных металлов — натрия, кальция и т. д.

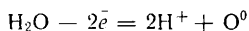
В обоих рассмотренных выше случаях — при электролизе водного раствора как хлорида меди (II), так и иодида калия на аноде наблюдалось окисление анионов, возникающих при диссоциации растворенного в воде электролита. Но всегда ли на аноде происходит процесс с участием анионов? Нет, не всегда. Подвергнем в приборе, показанном на рисунке 38, электролизу водный раствор соли активного металла и кислородсодержащей кислоты, например сульфата калия. В водном растворе сульфат калия K_2SO_4 диссоциирован на ионы:



На катоде при электролизе этого раствора будет протекать восстановление молекул воды:



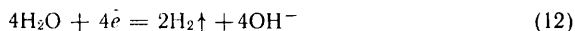
и поэтому у поверхности катода будут появляться пузырьки газа — водорода. Однако пузырьки газа появляются и у поверхности анода. Выделяющийся на аноде газ оказывается кислородом. К его образованию приводит окисление на поверхности анода молекул воды. Окисление молекул воды на аноде протекает легче, чем анионов кислородсодержащих кислот, в том числе и сульфат-ионов. В результате окисления молекул воды на аноде образуются ионы H^+ и нейтральные атомы кислорода:



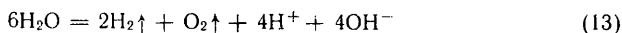
Из каждых двух атомов кислорода образуется молекула O_2 . Поэтому перепишем это уравнение так:



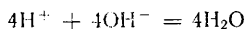
Для того чтобы уравнять число принимаемых при восстановлении электронов и число электронов, отдаваемых при окислении, все члены уравнения (10) умножим на 2, что приводит к следующей записи:



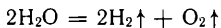
Раздельно просуммировав левые и правые части уравнений (11) и (12), получаем уравнение:



Раствор в U-образной трубке при проведении электролиза интенсивно перемешивается выделяющимися пузырьками газов — кислорода и водорода. При этом ионы H^+ и OH^- объединяются в молекулы воды, причем из четырех ионов H^+ и четырех ионов OH^- возникают четыре молекулы воды:

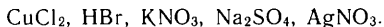


Вычитая из левой и правой частей уравнения (13) по 4 молекулы воды, получаем:



Таким образом, при электролизе водного раствора сульфата калия происходит разложение молекул воды с образованием водорода и кислорода. Ионы калия K^+ и сульфат-ионы SO_4^{2-} непосредственно в процессах на катоде и аноде не участвуют, но с их помощью происходит перенос зарядов в растворе, т. е. обеспечивается прохождение электрического тока через раствор.

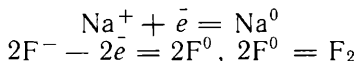
- ❓ 1. Какие процессы будут протекать на катоде и на аноде при электролизе водного раствора бромида меди (II) CuBr_2 ?
- ▲ 2. Можно ли получать щелочные металлы электролизом водных растворов их солей? Ответ обоснуйте.
3. Укажите, при электролизе водных растворов каких из перечисленных ниже соединений на катоде будет выделяться водород:



§ 50. Практическое применение электролиза

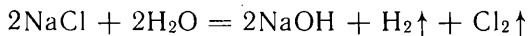
Значительная часть электроэнергии, вырабатываемой электростанциями, потребляется химической промышленностью и металлургией.

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



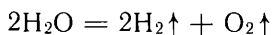
Это можно осуществить с помощью электролиза расплавов. Электролизом расплавов получают свободный фтор и такие активные металлы, как магний, алюминий и другие.

Большое промышленное значение имеет электролиз водного раствора хлорида натрия. В результате электролиза:



из дешевого сырья — поваренной соли и воды — получают три ценных для химической промышленности продукта: водород, хлор и гидроксид натрия.

Электролизом водных растворов сульфата натрия или других веществ в лаборатории получают чистые кислород и водород:



Электролиз применяют для разделения и очистки металлов. Его используют также при электролитическом никелировании и

хромировании. Для этого стальные 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, сняв затем осажденный слой металла, получают точный отпечаток рельефа. Такое копирование рельефных изделий с помощью электролиза называют *гальванопластикой*. Гальванопластика изобретена русским ученым Б. С. Якоби.

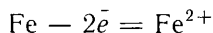
▲ Опишите известные вам практические применения электролиза, приведите примеры.

§ 51. Коррозия металлов

Изделия из металлов и их сплавов, кроме золота и платины, под действием воздуха, дождей, почвенной влаги постепенно разрушаются в результате химических реакций, самопроизвольно протекающих между металлами и веществами, содержащимися в окружающей среде. Особенно сильное разрушающее действие на металлы оказывает кислород, растворенный в воде.

Разрушение металлов и сплавов вследствие химического взаимодействия с окружающей средой называется коррозией (от латинского слова «корродере» — разъедать).

Коррозия металлов — это окислительно-восстановительный процесс, при котором атомы металла окисляются и переходят в ионы, например:



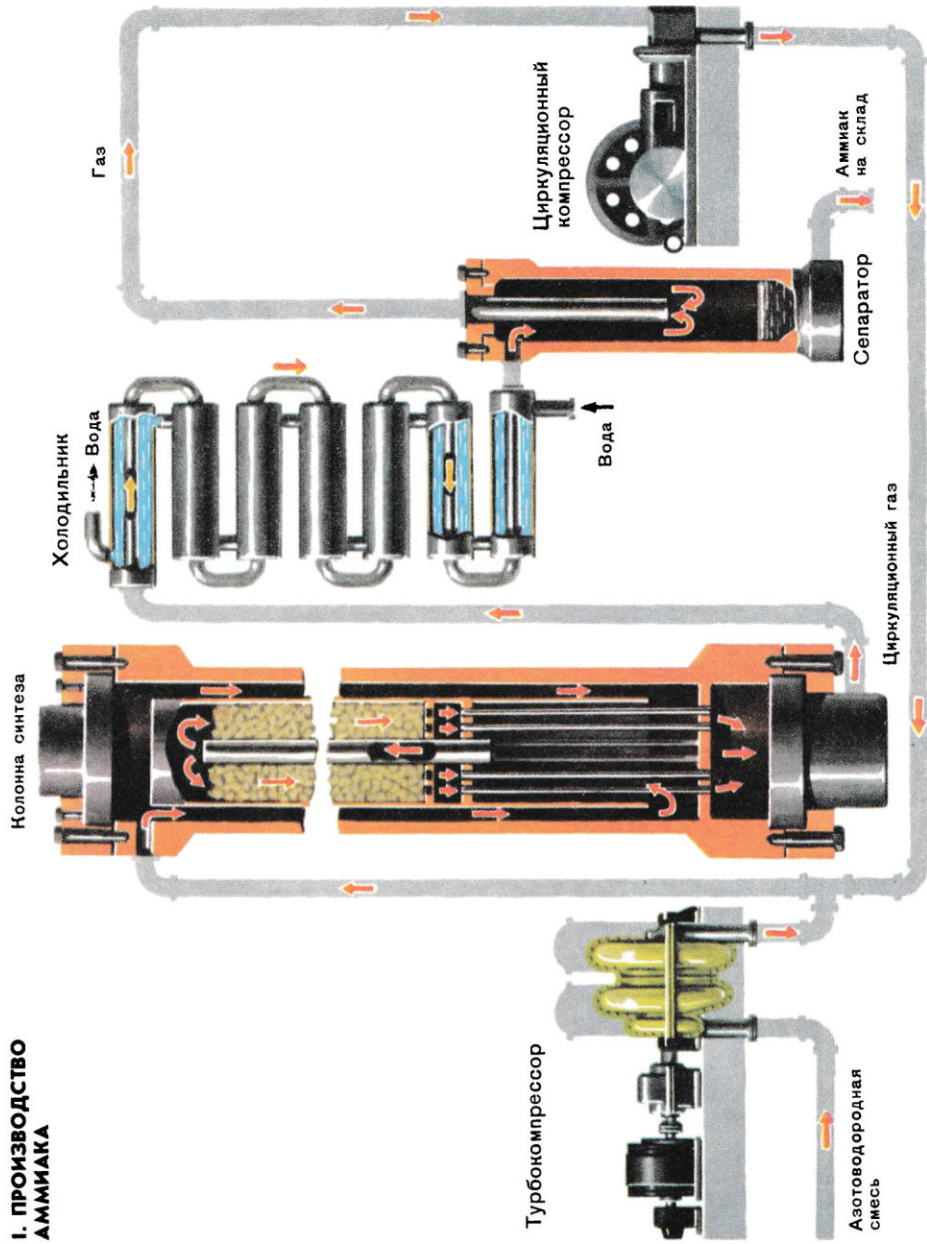
В качестве окислителя обычно выступает кислород O_2 , а также ионы водорода H^+ , образующиеся, например, при диссоциации молекул воды и растворенных в воде сернистой кислоты, сероводорода и других соединений.

Коррозии подвергаются различные металлы и сплавы, но наиболее часто приходится сталкиваться с коррозией самого распространенного металла — железа и его различных сплавов. Поэтому рассмотрим коррозию железа подробнее.

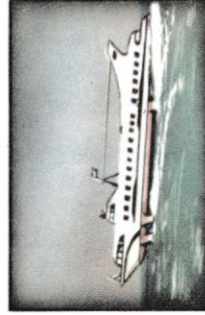
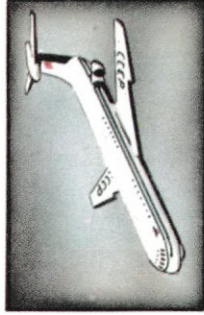
Выясним, какие условия способствуют, а какие — препятствуют коррозии железа. С этой целью проведем следующий опыт.

Поместим железный гвоздь в пробирку, наполним ее доверху водой и опрокинем, зажав отверстие пальцем, в сосуд с водой. После чего вытесним воду из пробирки кислородом. Таким же образом заготовим другие пробирки с гвоздями, но вместо чистой

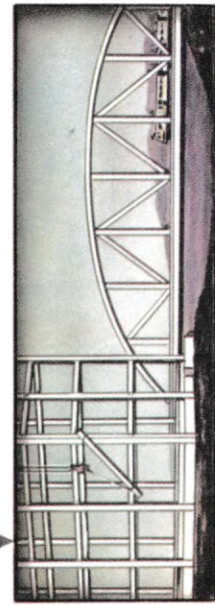
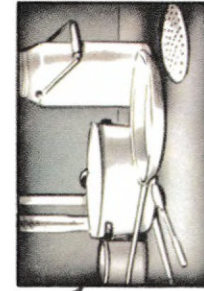
I. ПРОИЗВОДСТВО АММИАКА



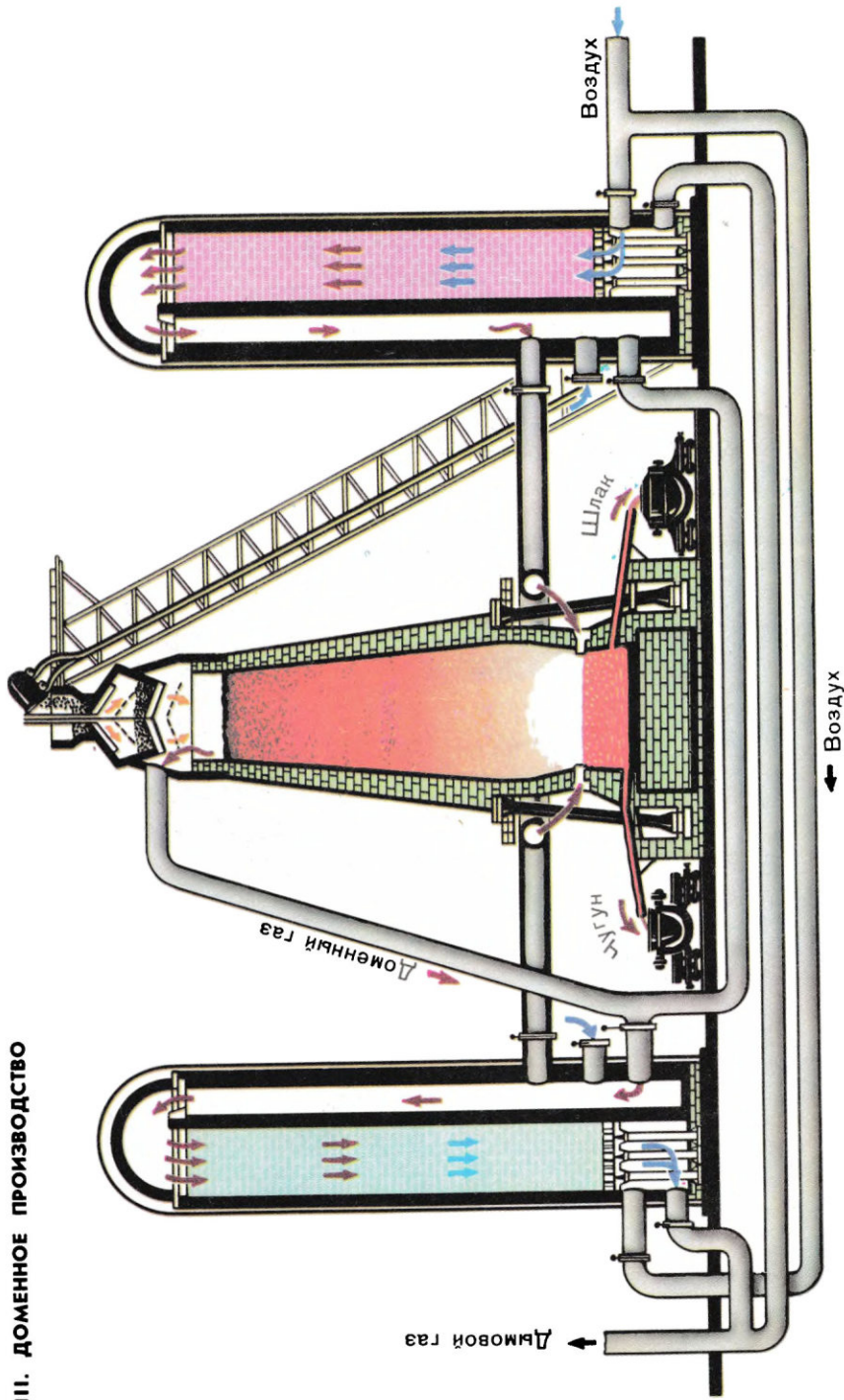
**II. СВЯЗЬ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
С ЕГО СВОЙСТВАМИ**



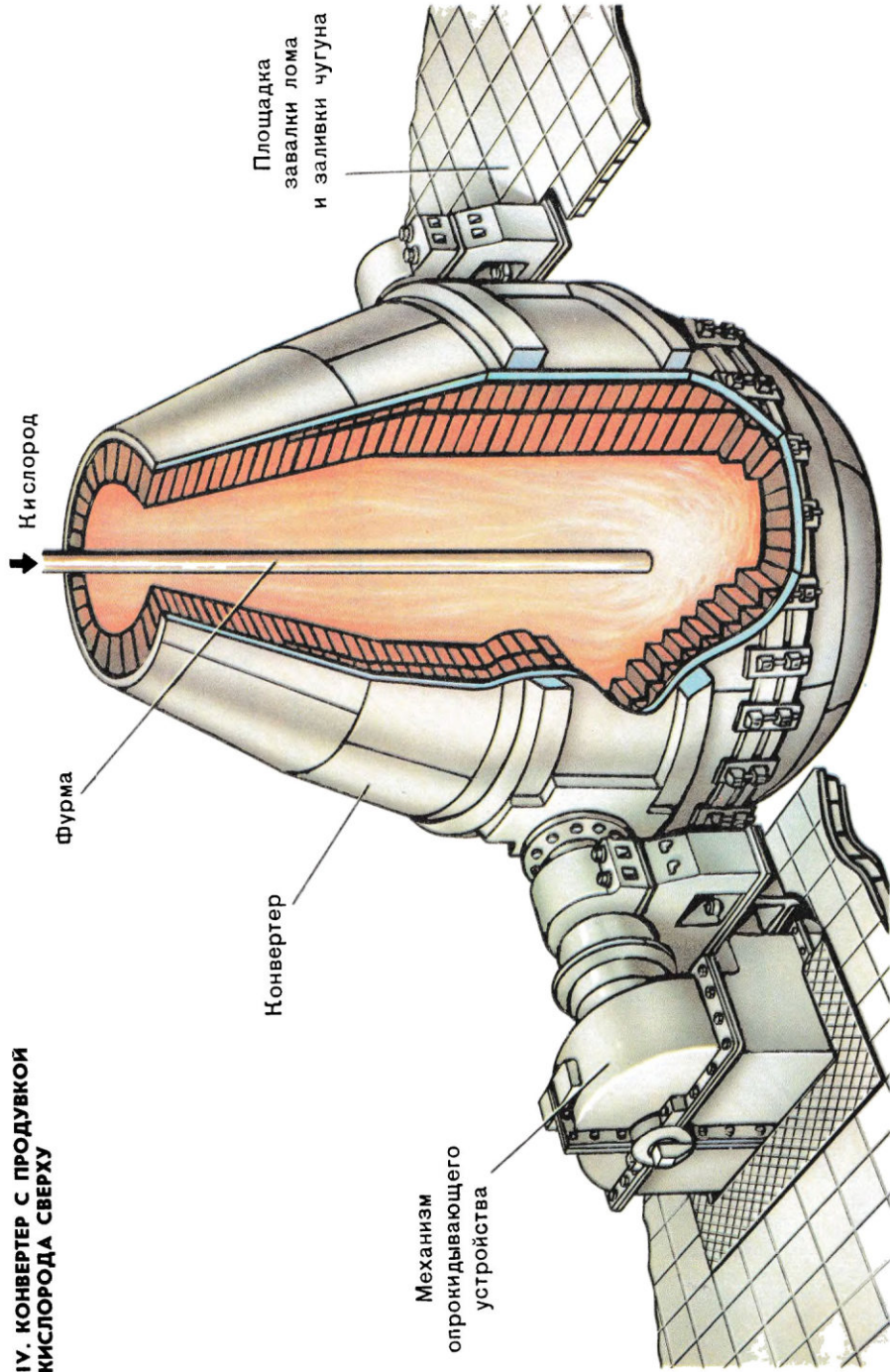
13 Al. АЛЮМИНИЙ 26,98	Малая плотность	Прочность (в сплавах)	Коррозионная устойчивость	Высокая электрическая проводимость	Высокая теплопроводность	Неядовитость соединений
--	-----------------	--------------------------	------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------	----------------------------



III. ДОМЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО



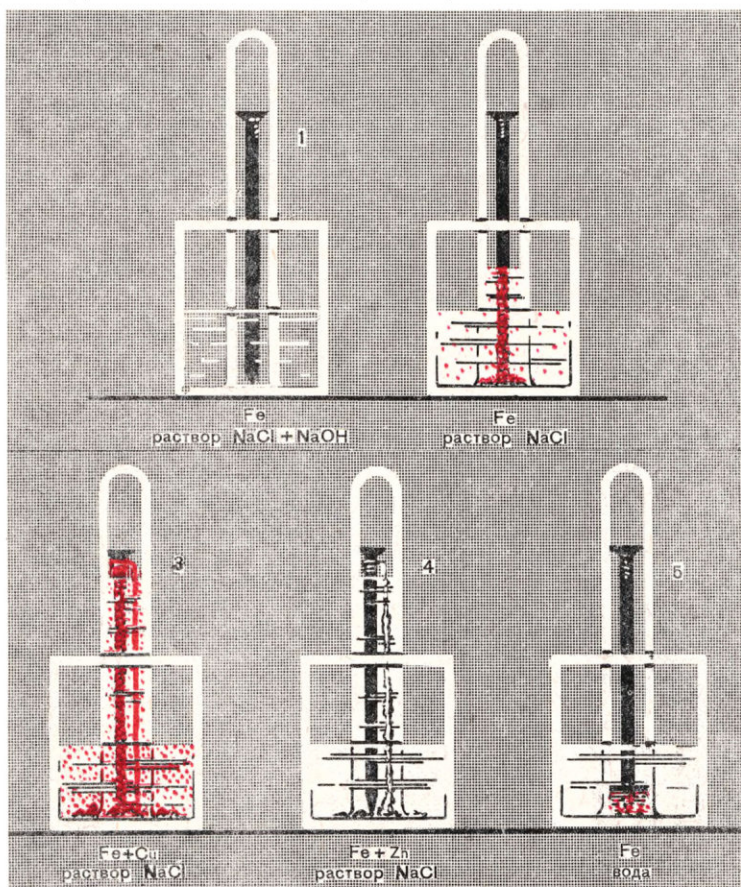
**IV. КОНВЕРТЕР С ПРОДУВКОЙ
КИСЛОРОДА С ВЕРХУ**



воды в пробирки и сосуды, в которые они будут опрокинуты, нальем раствор хлорида натрия. В одном случае к этому раствору добавим немного раствора гидроксида натрия. К одному из гвоздей заранее прикрутим медную проволоку, к другому — полоску цинка. Спустя примерно сутки мы увидим картину, представленную на рисунке 39. О том, как протекала коррозия в каждом случае, вы можете судить по объему израсходованного 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 появился бурый осадок ржавчины. Но в опыте 2 ржавчины получилось мало, а в опыте 3 — много. Соответственно этому и рас-

Рис. 39. Коррозия железного гвоздя в разных условиях.

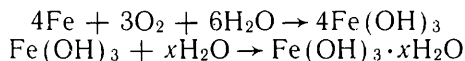


ход кислорода в опыте 2 был мал (уровень раствора в пробирке поднялся невысоко), в опыте 3 — велик. Таким образом, коррозия, или ржавление, железа резко усиливается, когда оно соприкасается с медью.

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 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 железа в первом случае и прекращение во втором объясняется возникновением гальванических элементов. Так, при соприкосновении железа с цинком возникает гальванический элемент, в котором будет окисляться цинк как более активный металл. При окислении цинка образуются ионы Zn^{2+} , а отщепляющиеся от его атомов электроны перемещаются на поверхность железа и восстанавливают ионы водорода, содержащиеся в растворе.

При соприкосновении железа с медью тоже возникает гальванический элемент, но в нем будет окисляться, как более активный металл, железо. Окислителем при коррозии в водной среде обычно выступает кислород. Реакция растворенного в воде кислорода с железом приводит к образованию бурой ржавчины. Состав ржавчины переменный; приблизительно он может быть выражен формулой $Fe(OH)_3 \cdot xH_2O$. Схему этого процесса условно запишем так:



Как следует из результатов опыта, коррозия металла резко усиливается, если он соприкасается с каким-либо другим, менее активным металлом, т. е. расположенным в электрохимическом ряду напряжений металлов правее его. Но коррозия замедляется, если металл соприкасается с другим металлом, расположенным левее в электрохимическом ряду напряжений металлов, т. е. более активным.

Сравним результаты опытов 1 и 2. Добавка к воде хлорида натрия усилила коррозию железа: получилось много ржавчины и много израсходовалось кислорода. Добавка к раствору хлорида натрия гидроксида натрия, как видно из опыта 5, наоборот, ослабила коррозию, ржавчины получилось мало и кислорода израсходовалось немного.

Таким образом, скорость коррозии данного металла зависит также от состава омывающей металл среды. Одни составные части омывающей металл среды, в частности хлорид-ионы, усиливают коррозию металлов, другие составные части могут ослаблять

коррозию. Так, коррозия железа ослабляется в присутствии гидроксид-ионов.

Теперь мы можем понять широко используемые на практике способы предупреждения и борьбы с коррозией.

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 менее активный металл. Поэтому нежелательно, например, наличие в конструкции из алюминиевого сплава деталей из меди и ее сплавов. Для предохранения от коррозии металлических трубопроводов и корпусов судов пользуются защитным действием других, более активных металлов. К трубопроводам присоединяют, а с борта судна при длительных стоянках опускают в воду слитки из сплавов активных металлов — магния или цинка.

Для предохранения металлических 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 жидкую среду специальные вещества — замедлители коррозии. Как вам известно из курса химии VIII класса, вещества, замедляющие нежелательную реакцию, называются *ингибиторами*. В качестве ингибиторов коррозии можно использовать, например, фосфаты натрия, а также некоторые органические вещества. Введение органических ингибиторов коррозии в такую агрессивную ко многим металлам жидкость, как соляная кислота, позволяет хранить и перевозить ее в стальной таре вместо хрупких стеклянных бутылей. Соляная кислота с добавкой ингибитора нашла применение для очистки паровых котлов от отложенной накипи и удаления с поверхности металлов ржавчины и окалина. Накипь, ржавчина и оксиды металлов в ней растворяются, а металл не растворяется. Для замедления коррозии следует также удалить кислород из раствора, в который погружен металл. Наиболее просто удалить кислород можно кипячением и созданием бескислородной атмосферы.

1. Как изменится течение коррозии в опыте 4, если в пробирку будет помещена такая же полоска цинка, но не связанная с железом? Ответ мотивируйте.
 2. Какие факторы приводят к ускорению и к замедлению коррозии металлов?
 3. Какое вещество играет главную роль в качестве окислителя при коррозии железа в водной среде?
 4. Перечислите известные вам способы борьбы с коррозией.
- ✎ Составьте список предметов, используемых вами 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 такие предметы, как зеркало, медицинский термометр, электрическая лампочка. Отметьте случаи коррозии включенных в список предметов, если эти случаи наблюдались.

МЕТАЛЛЫ ГЛАВНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

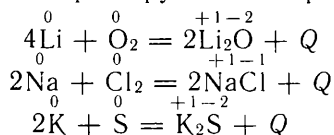
§ 52. Щелочные металлы

Возобновляя изучение отдельных химических элементов, мы прежде всего возвратимся к металлам с наиболее ярко выраженными металлическими свойствами. Это щелочные металлы: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr.

В периодической системе они образуют главную подгруппу I группы химических элементов. На внешнем слое атомов щелочных металлов содержится по одному неспаренному *s*-электрону. Отдавая этот электрон, нейтральные атомы превращаются в однозарядные положительные ионы. В соединениях щелочные металлы проявляют степень окисления +1 и образуют только ионные связи. Данные о важнейших физических свойствах щелочных металлов приведены в таблице 10.

Из металлов щелочные металлы самые активные. Они располагаются в начале электрохимического ряда напряжений металлов. Значения электроотрицательности щелочных металлов самые низкие среди всех элементов. Для лития значение электроотрицательности равно 1, для остальных щелочных металлов оно еще меньше.

Реакционная способность щелочных металлов очень велика. Уже при комнатной температуре они реагируют со многими неметаллами, причем реакции сопровождаются выделением большого количества теплоты, а иногда протекают со взрывом. В частности, щелочные металлы легко реагируют с кислородом, хлором и серой:



Вы уже знаете, что при взаимодействии щелочных металлов с водой образуются растворимые в воде гидроксиды — щелочи — и выделяется водород. Гидроксиды щелочных металлов, в том числе гидроксид натрия NaOH, или *каустическая* (в переводе

«жгучая») сода, и гидроксид калия КОН, опасны в обращении. Они разъедают кожу и ткани, поэтому называются *едкими щелочами*.

Особенно опасны едкие щелочи (как твердые, так и растворенные в воде) при попадании в глаза. Работать со щелочными металлами и щелочами можно, только защитив глаза очками или прозрачным экраном (рис. 40).

Гидроксиды и почти все соли щелочных металлов хорошо растворимы в воде, они относятся к сильным электролитам.

Соединения щелочных металлов придают бесцветному пламени характерную для каждого из них окраску. Для распознавания соединений щелочных металлов по окраске пламени исследуемое вещество нужно внести в пламя горелки на кончике железной проволоки. Окрашивание бесцветного пламени в желтый цвет указывает на присутствие в веществе элемента натрия. Соединения калия окрашивают пламя в бледно-фиолетовый цвет, а лития — в карминово-красный.



Рис. 40. Металлический натрий легко режется ножом.

Таблица 10

Важнейшие физические свойства щелочных металлов

Простое вещество	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Литий	534	180,5	1340
Натрий	968	97,9	886
Калий	860	63,5	761
Рубидий	1532	39,3	690
Цезий	1900	28,5	672
Франций	~ 2400	~ 20	~ 650

С возрастанием порядкового номера щелочных металлов увеличиваются радиусы их атомов. Внешний, или валентный, электрон все дальше отодвигается от ядра, притяжение к которому экранируется внутренними электронами, и связь его с ядром все более ослабляется, особенно у цезия. Электроны из атомов цезия легко выбрасываются при освещении поверхности металла, создавая электрический ток в устройствах, подобных изображенному на рисунке 41. Такие устройства, включенные в электрические

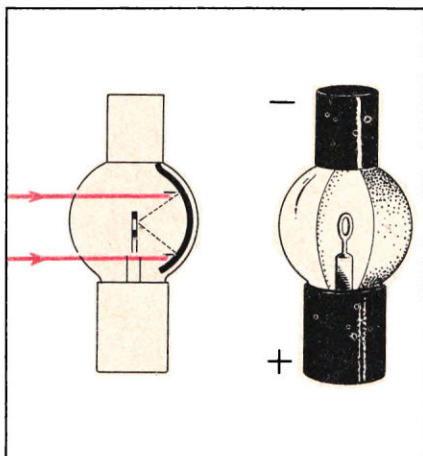


Рис. 41. Фотореле: с л е в а — в разрезе, с п р а в а — общий вид.

цепи (фотореле), находят широкое применение в машинах-автоматах, приводимых в действие, регулируемых и контролируемых световыми сигналами.

3. 1. Охарактеризуйте положение щелочных металлов в периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева и в электрохимическом ряду напряжений металлов.
2. Как и почему изменяется химическая активность щелочных металлов с возрастанием порядкового номера?
3. Рассмотрите таблицу 10. Как объяснить, что температуры плавления и кипения постепенно уменьшаются от лития к францию, а плотность металлов возрастает?
4. Гидролизуются ли ионы щелочных металлов в воде? Почему?

5. Как получают гидроксиды щелочных металлов в промышленности?
6. Охарактеризуйте общие свойства гидроксидов и солей щелочных металлов.
7. При поджигании струи водорода, выходящего из трубки, пламя оказывается бесцветным, если трубка железная, и окрашено в желтый цвет, если трубка стеклянная. О чем свидетельствует желтая окраска пламени во втором случае?
8. Напишите уравнения реакций между натрием и: а) водой, б) соляной кислотой.
9. Почему в земной коре не могут встречаться ни щелочные металлы в свободном состоянии, ни их оксиды, ни их гидроксиды, а встречаются только их соли? Где эти соли с течением времени накапливаются? Напишите ионные уравнения реакций, которые с названными веществами (на примере натрия и его оксида и гидроксида) произошли бы, если бы эти вещества появились в земной коре.

§ 53. Соединения щелочных металлов в природе, их применение

В земной коре широко распространены соединения натрия и калия. Остальные щелочные металлы относятся к редким элементам, и их соединений в природе мало. Наиболее важен из соединений натрия хлорид натрия, всем известный под названием поваренной соли. Хлорид натрия у нас добывают из соляных озер и залежей каменной соли. Когда-то это были морские заливы. Отделившись от моря, заливы превратились в озера. Озера высохали, и на дне их осаждался хлорид натрия. На месте древних высохших озер образовались залежи каменной соли.

Хлорид натрия необходим нашему организму, поэтому мы употребляем его в пищу. В прошлом из-за соли возникали войны и народные волнения («соляные бунты»), а в некоторых странах куски соли служили разменной монетой.

Поваренная соль поступает в наш организм главным образом через животную пищу, но в недостаточном количестве. Поэтому пищу, особенно растительную, приходится солить. Однако следует иметь в виду, что избыток соли в пище вреден. Нуждаются в соли и животные. Дикие животные восполняют недостаток соли, разыскивая засоленные почвы. Домашним животным немного соли добавляют в корм.

Поваренную соль применяют для консервирования пищевых продуктов.

Много хлорида натрия используют также в химической промышленности. Из него получают едкий натр NaOH , соду Na_2CO_3 и другие соединения натрия.

Едкий натр и сода относятся к важнейшим продуктам химической промышленности. При помощи их нефтепродукты очищают от примесей кислот, а растительные и животные жиры превращают в мыло. Соду используют в промышленности для получения стекла, а в быту — для стирки и мытья посуды.

Соли калия применяют главным образом в качестве минеральных удобрений.

2. Опишите свойства и укажите, где применяют хлорид натрия, едкий натр, соду и соли калия.

§ 54. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы и образованных ими простых веществ

В эту подгруппу входят бериллий Be , магний Mg , кальций Ca , стронций Sr , барий Ba , радий Ra . Наиболее сходны друг с другом из этих элементов кальций, стронций, барий, радий. Их называют *щелочноземельными металлами*. Радий отличается от других элементов данной подгруппы особым свойством — радиоактивностью, его в природе очень мало.

На внешнем слое атомов элементов подгруппы находятся два спаренных s -электрона, которые атомы могут сравнительно легко отдавать при химических реакциях. Поэтому для них характерна в соединениях степень окисления $+2$.

Простые вещества, образованные элементами главной подгруппы II группы, — типичные металлы. По сравнению с щелочными металлами они в твердом состоянии значительно прочнее, температура их плавления существенно выше.

Сведения о важнейших физических свойствах металлов, образованных элементами рассматриваемой подгруппы, приведены в таблице 11.

Эти простые вещества проявляют характерные химические свойства типичных металлов: активно взаимодействуют с неметаллами, водой, кислотами. От других элементов главной подгруппы II группы по химическим свойствам существенно отличается бериллий, он устойчив к окислению на воздухе, не взаимодействует с водой, реагирует с щелочами.

Кроме бериллия, оксид и гидроксид которого амфотерны, все другие элементы рассматриваемой подгруппы образуют основные оксиды и гидроксиды — основания.

- ? 1. В чем отличие строения внешнего электронного слоя атомов щелочных металлов и атомов элементов главной подгруппы II группы?
 ▲ 2. Сравните по данным таблиц 10 и 11 температуры плавления щелочных и щелочноземельных металлов. Как можно объяснить сильные различия в значениях температуры плавления этих металлов?

Таблица 11

Важнейшие физические свойства металлов главной подгруппы II группы

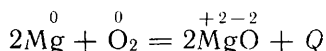
Простое вещество	Плотность, кг/м ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С
Бериллий	1850	1285	2470
Магний	1740	650	1095
Кальций	1540	842	1495
Стронций	2630	768	1390
Барий	3760	727	1860
Радий	~ 6000	~ 969	~ 1500

§ 55. Магний

Химический знак — Mg

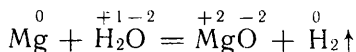
Относительная атомная масса Ar(Mg) ≈ 24. Заряд ядра +12

Магний — серебристо-белый легкий металл. При обычной температуре магний защищен от окисления плотной оксидной пленкой. При нагревании она разрушается, магний загорается и ярко горит в воздухе с образованием белого дыма — оксида магния



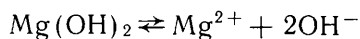
К оксиду магния примешивается образующийся при взаимодействии магния с азотом воздуха нитрид магния Mg₃N₂.

Если подожженный кусочек ленты магния внести в воду, то горение магния не только не прекращается, но усиливается. Магний горит в водяных парах:

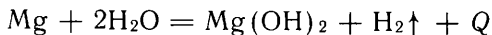


(при этом над горящим в водяных парах магнием вспыхивает пламя водорода). Вода становится мутной от накопления в ней частичек оксида магния. Прибавим к воде фенолфталеин. Некоторое время раствор остается бесцветным. Затем постепенно окрашивается в малиновый цвет. Оксид магния соединяется с водой, образуя гидроксид магния: MgO + H₂O = Mg(OH)₂

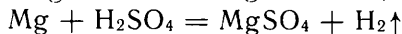
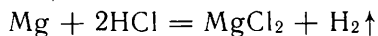
Гидроксид магния частично растворяется в воде, диссоциируя в растворе на ионы магния и гидроксид-ионы:



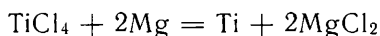
Если магний не поджигать, то с холодной водой он не реагирует, а с кипящей взаимодействует:



Из растворов кислот магний вытесняет водород:



Магний восстанавливает другие, менее активные металлы, поэтому его применяют в металлургии. Например, с помощью магния восстанавливают титан из его хлорида:



Образующийся хлорид магния MgCl_2 от полученного титана отделяют растворением в воде.

Магний входит в состав легких сплавов (дуралюмина, электрона, магналия), которые широко используют в самолето- и автомобилестроении, а также для изготовления деталей различных приборов и инструментов.

§ 56. Кальций

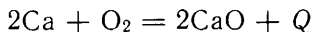
Химический знак — Ca

Относительная атомная масса $A_r(\text{Ca}) \approx 40$. Заряд ядра +20

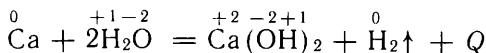
Кальций — легкий серебристо-белый металл.

По химическим свойствам кальций и другие щелочноземельные металлы близки к соседним с ними элементам главной подгруппы I группы — щелочным металлам.

Если кусочек кальция нагреть в пламени горелки, он загорается и горит с образованием белого дыма, окрашивая пламя в кирпично-красный цвет. Дым состоит из мельчайших твердых частичек оксида кальция:



Кальций реагирует с водой, превращаясь в гидроксид кальция и вытесняя из воды водород:



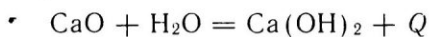
Фенолфталеин в полученном растворе окрашивается в малиновый цвет. Так оправдывается ожидаемое сходство кальция с щелочными металлами: он, как и щелочные металлы, взаимодействует с холодной водой с выделением водорода. Однако реакция кальция с водой протекает значительно медленнее, чем, например,

натрия или калия, так как на внешнем электронном слое атома кальция находятся два спаренных s -электрона. Гидроксид кальция растворим в воде, т. е. представляет собой щелочь. Растворимость гидроксида кальция значительно выше, чем гидроксида магния, но ниже, чем гидроксидов щелочных металлов — натрия или калия.

Кальций хранят под слоем керосина, так как этот металл реагирует с водяными парами, содержащимися в воздухе.

§ 57. Соединения магния и кальция

Высшие оксиды магния MgO и кальция CaO — твердые тугоплавкие вещества белого цвета. Если оксид магния с водой взаимодействует медленно, то оксид кальция при смешивании с водой соединяется с ней с выделением такого большого количества теплоты, что вода закипает. Куски оксида кальция при этом рассыпаются (рис. 42), превращаясь в тонкий рыхлый порошок гидроксида кальция:



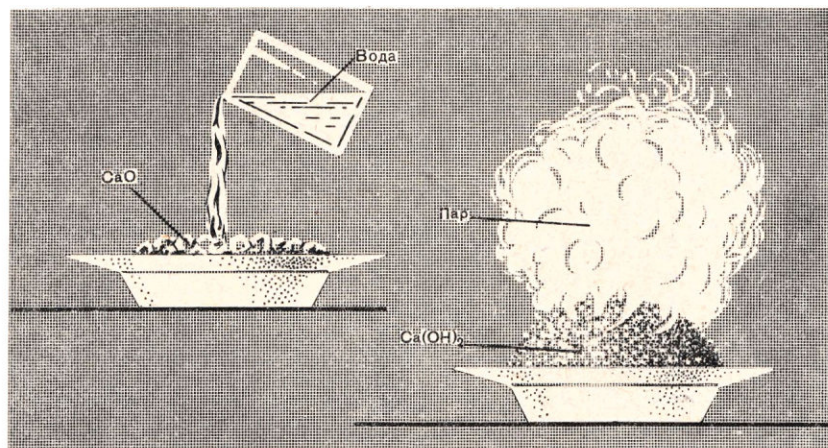
В производстве эта реакция называется *гашением извести*, оксид кальция — *негашеной известью*, а гидроксид кальция — *гашеной известью*.

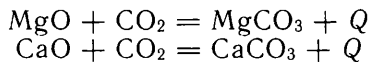
Оксид кальция получают в промышленности обжигом известняка:



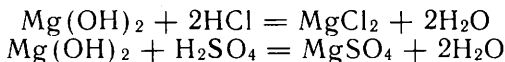
Оксиды магния и кальция, как основные оксиды, связывая углекислый газ, превращаются в карбонаты:

Рис. 42. Гашение извести.





Гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — белое, слаборастворимое в воде твердое вещество, вступает в реакцию обмена с кислотами:

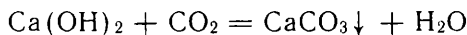


Водный раствор гидроксида кальция называется *известковой водой*. В ней гидроксид кальция полностью диссоциирован на ионы. Между находящимся в осадке гидроксидом кальция и имеющимися в растворе ионами Ca^{2+} и OH^- устанавливается равновесие:



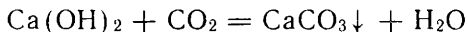
Если насыпать в воду больше гидроксида кальция, чем его может раствориться, то получится белая суспензия частиц гидроксида кальция в известковой воде — *известковое молоко*.

Тестообразную смесь гидроксида кальция с водой, в которую добавлен 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»:

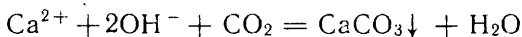


Из многочисленных солей магния и кальция наибольшее распространение в природе и практическое значение имеют карбонаты.

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 обесцветился, 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, растворенный в воде, способен реагировать с карбонатом кальция:



Образуется растворимый в воде гидрокарбонат кальция, раствор становится прозрачным.

Ионное уравнение реакции:



При действии воды, насыщенной оксидом углерода (IV), на карбонат магния он также растворяется, образуется гидрокарбонат магния.

Нагреем полученный раствор гидрокарбоната кальция. Он опять становится мутным, так как происходит обратная реакция, при которой образуется карбонат кальция:



Сходным образом подвергается разложению и гидрокарбонат магния.

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 часто эта реакция протекает в толщах известняковых пород. При выходе такой воды на поверхность и ее испарении вновь выпадает карбонат кальция.

Эти реакции приводят к образованию пещер и возникновению в них причудливых сталактитов (рис. 43).

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 частично теряет воду и превращается в белый порошок полуводного гипса $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При смешивании такого порошка с водой вновь образуется

гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Смесь полуводного гипса с водой (густоты сметаны) вследствие этого затвердевает, что 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.

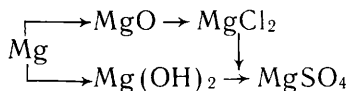
Рис. 43. Сталактиты.



? 1. Сравните свойства металла кальция со свойствами щелочных металлов. Приведите молекулярные и ионные уравнения соответствующих

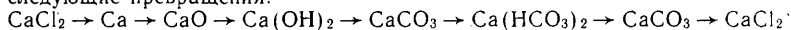
реакций. Почему кальций — легкий и прочный металл — не применяют для производства самолетов?

- ▲ 2. Сравните свойства простых веществ магния и кальция. Отметьте черты их сходства и различия.
3. Опишите свойства оксида кальция. Почему строители называют его «кипелкой»? Как его получают в промышленности?
4. Опишите свойства гидроксида кальция. Почему строители называют его «пушонкой»?
5. Опишите свойства и применение гипса.
6. Вы получили известковую воду и желаете ее сохранить до следующего урока химии. Как это сделать?
- 7*. 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 взвесь проводить электрический ток? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.
8. Какое превращение испытывает гашеная известь в домах-новостройках и почему, пока это превращение не закончится, в здании чувствуется сырость?
9. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия, необходимые для каждой реакции.

10. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Укажите условия реакций.

11. Сделайте вывод, пользуясь таблицей «Растворимость солей, кислот и оснований в воде», приведенной на заднем форзаце книги, о характере изменения растворимости в воде сульфатов магния, кальция и бария. Какова растворимость сульфата радия?

§ 58. Соединения магния и кальция в природе, их применение

Магний входит в состав очень многих минералов, главные из которых — магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Магнезит и доломит применяют для производства огнеупорных материалов, а также для получения магния в свободном виде.

Карналлит может быть не только источником получения свободного магния. Его применяют как удобрение, доставляющее растениям магний и калий.

Магний нужен растениям потому, что он содержится в хлорофилле, входит в состав соединений, принимающих участие в процессах фотосинтеза.

Кальций — самый распространенный из элементов II 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 крупных красивых кристаллов, но главным образом в виде известняка, мела и мрамора.

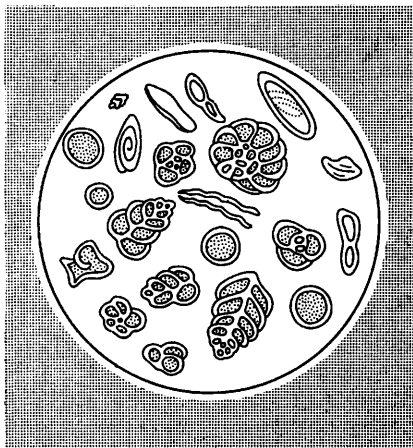


Рис. 44. Мел под микроскопом.

Мел рыхл — это скопление раковин организмов, населявших Землю в далеком прошлом (рис. 44). 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 его так много, что при обливании почвы соляной кислотой она вскипает (почему?). Широко распространены также месторождения гипса. Гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — настолько мягок, что крошится ногтем. Соединения кальция содержатся в растительных и животных организмах.

В минеральном веществе костей массовая доля фосфата кальция составляет около 0,8.

Соединения кальция находят разнообразное применение в практике. Из известняков получают строительные материалы: негашеную известь и цемент. Мел используют при производстве резины, для изготовления красок.

Известняк, известь и содержащие известь промышленные отходы широко применяют в сельском хозяйстве для известкования почв в целях понижения их кислотности и улучшения структуры.

☞ 1. Какие металлы называются щелочноземельными?

▲ 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 ионное уравнение реакции раствора нитрата магния с известковой водой.

■ Соберите дома коллекцию материалов, которые, по вашему предположению, состоят из карбоната кальция, и, пользуясь уксусом (раствором уксусной кислоты в воде), проверьте на опыте правильность вашего предположения. Включите в коллекцию зубной порошок, скорлупу куриного яйца, кусочек накипи из чайника или самовара.

§ 59. Жесткость воды и способы ее устранения

В природе вода, прежде чем попасть в колодец 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*.

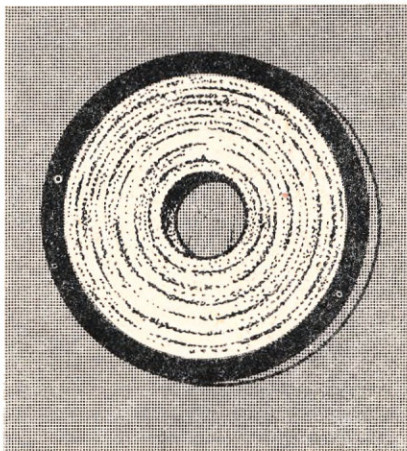
Широко известно, что в жесткой воде мыло плохо мылится. Изучим это явление на опыте, взяв в качестве искусственной жесткой воды, например, раствор гипса. Нальем в бюретку разбавленный раствор мыла и будем приливать его понемногу, порция за порцией, к жесткой воде, сильно встряхивая после каждого приливания 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 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, так как при кипячении жесткой воды образуется накипь. К тому же в жесткой воде плохо развариваются мясо, овощи, крупа. При стирке тканей в такой воде образующиеся нерастворимые соединения осаждаются на поверхности нитей и постепенно разрушают волокна.

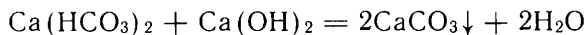
При питании паровых котлов жесткой водой образуется накипь. Накипь затрудняет нагревание воды, вызывает увеличение расхода топлива, ускоряет изнашивание стенок котла (рис. 45). Для понижения жест-

Рис. 45. Разрез трубы водяного отопления. Просвет почти забит накипью.

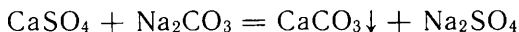


кости воды используют химические методы, приводящие к переводу ионов кальция и магния в состав нерастворимых солей, обычно в карбонаты.

Карбонатную жесткость устраняют добавлением известкового молока:



Некарбонатная жесткость устраняется добавкой соды:



Существуют и другие способы устранения жесткости воды.

- ?
1. Какая вода более жесткая: дождевая или речная. Почему?
 - ▲ 2. Объясните, почему в речной воде содержатся гидрокарбонаты кальция и магния.
 3. Как смягчить воду, не применяя химических реактивов?
 4. Напишите ионные уравнения реакций, применяющихся для устранения: а) карбонатной жесткости, б) некарбонатной жесткости.
 5. Почему постоянную жесткость, обусловленную содержанием в воде гипса, нельзя устранить добавкой гидроксида кальция?
 6. Испытайте разными способами на жесткость пробы воды, взятые из разных окрестных источников.
- На следующем уроке вы приступите к изучению алюминия, поэтому:
- 1) возьмите фольгу из алюминия, в которую завертывают конфеты, или крышку от молочной бутылки. 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 спичку. Опишите, что произойдет (вопрос: что мешает алюминию, после того как он расплавится, стечь с нагретой полоски в виде капель? — разрешится на уроке);
 - 3) поместите по кусочку фольги в воду, в нашатырный спирт, в столовый уксус. Опишите, что произойдет через несколько суток. Опыт закончите, когда в одном из растворов кусочек фольги превратится в тончайшее металлическое «кружево». Сохраните его.

§ 60. Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы

В главной подгруппе III группы находятся элементы: бор В, алюминий Al, галлий Ga, индий In, таллий Tl. На внешнем слое их атомов по три электрона: два спаренных *s*-электрона и один неспаренный *p*-электрон. При образовании химических соединений атомы элементов рассматриваемой подгруппы обычно отдают все внешние электроны и проявляют степень окисления + 3.

В соответствии с положением этих элементов в периодической таблице можно ожидать, что металлические свойства у них будут выражены слабее, чем у элементов соседней главной подгруппы II группы. Это предположение полностью подтверждается. Например, во втором периоде элемент II группы бериллий относится к металлам, а соседний с ним элемент III группы бор принадлежит к неметаллам. Если бериллий образует амфотерный оксид BeO, то бор — кислотный оксид B₂O₃, которому соответствует борная кислота H₃BO₃. В третьем периоде элементу главной подгруппы

II группы магнию соответствует основной оксид MgO , а элементу главной подгруппы III группы алюминию — оксид Al_2O_3 , обладающий амфотерными свойствами.

Начиная с алюминия, все элементы главной подгруппы III группы с большими значениями порядкового номера относятся к металлам.

Наибольшей распространенностью из элементов главной подгруппы III группы характеризуется алюминий. На его долю приходится около 8% массы земной коры (первое место среди всех металлов). Остальные элементы подгруппы значительно менее распространены. Алюминий и его соединения широко используются. Поэтому свойства алюминия и его соединений рассмотрим подробнее.

§ 61. Алюминий

Химический знак — Al.

Относительная атомная масса $A_r(Al) \approx 27$. Заряд ядра +13

Алюминий — серебристо-белый легкий металл, его плотность 2700 кг/м^3 . Температура плавления алюминия довольно низкая (660°C): алюминиевая фольга плавится в пламени спички.

Алюминий — хороший проводник теплоты и электрического тока: его электрическая проводимость составляет около $2/3$ от электрической проводимости меди. Пластичность алюминия очень высока. Его можно вытягивать в проволоку и прокатывать в фольгу.

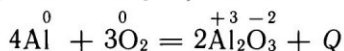
Из листового алюминия можно получить прессованием под давлением различные изделия: бидоны, кастрюли и т. д.

При химических реакциях атом алюминия отдает три внешних электрона и превращается в положительно заряженный ион Al^{3+} (проявляет степень окисления +3).

В электрохимическом ряду напряжений металлов алюминий близок к щелочным и щелочноземельным металлам (см. с. 104) и должен проявлять себя как химически активный металл. Не противоречат ли этому повседневные наблюдения? 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. Нагретый конец проволоки внезапно провисает. Вглядевшись, можно увидеть, что алюминиевая проволока покрыта полупрозрачной оболочкой — чехольчиком, 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 комнатной температуре. На его поверхности тотчас образуется тончайшая плотная пленка оксида алюминия. Она труднопроницаема для кислорода и предохраняет металл от дальнейшего окисления.

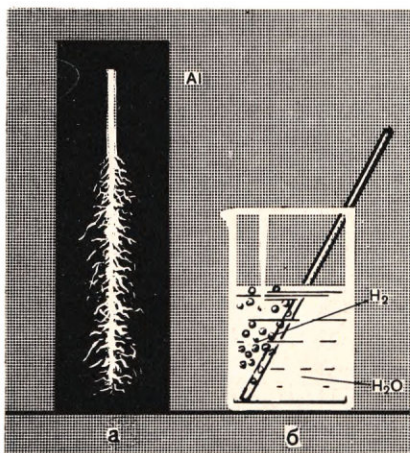
При повреждении поверхности алюминия с нее, конечно, снимается и защитная пленка, но взамен на поврежденной поверхности тотчас возникает новый слой оксида. Растворяя алюминий в реактивах, не действующих на его оксид, пленку оксида удастся отделить в виде тончайших прозрачных лоскутков.

Существование защитной пленки доказывают и так. Если погрузить кусочек алюминия в ртуть и под ртутью (чтобы исключить соприкосновение алюминия с воздухом) процарапать алюминий в нескольких местах напильником, то в царапинах образуется амальгама алюминия — сплав его с ртутью. На амальгмированной поверхности алюминия пленка оксида не удерживается и отслаивается. Защитное действие прекращается, и алюминий, вынутый из ртути, в процарапанных местах быстро окисляется, образуя белый пушистый оксид алюминия (рис. 46).

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.

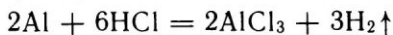
Если эту пленку удалить путем процарапывания алюминия под ртутью и погрузить после этого алюминий в воду, то он будет энергично взаимодействовать с водой, вытесняя из нее водород:

Рис. 46. Окисление амальгмированного алюминия: а — на воздухе, б — в воде.



Оксид и гидроксид алюминия амфотерны. Они растворяются в кислотах, открывая доступ кислоте к металлическому алюминию.

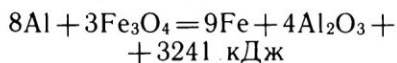
Опустим алюминиевые стружки в пробирку с соляной кислотой или с разбавленной серной кислотой. Алюминий растворяется, вытесняя из кислоты водород и образуя соль, например:



Как вам известно, с концент-

рированной азотной кислотой алюминий при обычной температуре не реагирует. Поэтому концентрированную азотную кислоту можно перевозить в алюминиевых цистернах.

Алюминий восстанавливает многие металлы из их оксидов. Если нагреть смесь порошкообразного алюминия с оксидами таких металлов, как железо, хром и другие, то металл восстанавливается, а алюминий окисляется до оксида алюминия:



Способ восстановления металлов из их оксидов с помощью алюминия называется *алюминотермией*. Познакомиться с алюминотермией можно, проделав следующий опыт.

Свернем из асбеста стаканчик, обвязав его проволокой, поставим на кусок железного листа, а лист — на треножник, под который подставим чашку с песком и лист из асбоцемента или другого негорючего материала (рис. 47). Насыплем в асбестовый стаканчик смесь порошка алюминия и железной

окалины Fe_3O_4 , воткнем в эту смесь магниевую ленту, зажжем ее. От загоревшегося магния смесь загорится, разбрасывая искры — раскаленные и горячие на воздухе капли восстановленного железа. При реакции развивается такая высокая температура (до 3000°C), что оба продукта реакции, т. е. не только железо, но и оксид алюминия, плавятся. Когда горение достигает железной подставки, железный лист мгновенно проплавляется и расплавленная масса раскаленной струей выливается в песок. После ее затвердевания ударами молотка можно освободить слиток железа.

Если тонкоизмельченный алюминий поджечь, то он сгорает с ослепительным светом. Выделяется много теплоты и образуется оксид алюминия Al_2O_3 .

Кроме хлорода, алюминий реагирует с хлором, серой и многими другими неметаллами. Безводный хлорид алюминия AlCl_3 , в отличие от тугоплавких хлоридов щелочных и щелочно-



Рис. 47. Восстановление алюминием железа из его окалины.

земельных металлов, возгоняется при сравнительно слабом (приблизительно до 200 °С) нагревании. Такое поведение хлорида алюминия свидетельствует о том, что химическая связь в хлориде алюминия не типично ионная (характерная для наиболее активных металлов), а имеет также черты полярной ковалентной связи, характерной для неметаллов. Таким образом, и амфотерный характер оксида алюминия, и особенности свойств соединений показывают, что металлические свойства у алюминия выражены несколько слабее, чем у таких типичных металлов, как щелочные и щелочноземельные.

Алюминий в природе. Вследствие высокой химической активности алюминий не встречается в природе в свободном состоянии. К природным соединениям, содержащим алюминий, относятся алюмосиликаты, бокситы, корунд и его разновидности — наждак.

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 озерные и морские бассейны. У берегов этих бассейнов они осели.

- ⚡ 1. Напишите уравнения реакций алюминия с хлором и серой, составив электронный баланс.
- ▲ 2. Сравните химические свойства натрия, кальция и алюминия и сопоставьте результаты сравнения со строением их атомов.
3. Напишите ионные уравнения реакций между: а) алюминием и соляной кислотой; б) алюминием и раствором медного купороса.
4. В составе каких соединений встречается алюминий в природе?

§ 62. Применение алюминия

Основные области применения алюминия (цвет. рис. II) связаны с легкостью, прочностью и устойчивостью его сплавов по отношению к воздуху и воде. В таком сочетании полезных свойств нуждается в первую очередь транспорт. Главные потребители алюминиевых сплавов — самолетостроение и автомобилестроение.

Указанные свойства алюминиевых сплавов, а также их красивый внешний вид обусловили широкое применение алюминиевых сплавов в строительстве. Алюминий и его сплавы используют при отделке станций метрополитена, фасадов зданий и т. д. Гофрированными листами алюминиевых сплавов покрывают крыши, а также строят из них различные складские помещения.

Высокая электрическая проводимость чистого алюминия используется в электротехнике. Из алюминия изготавливают электротехнические детали.

тропровода. При одинаковом электрическом сопротивлении масса алюминиевого провода значительно меньше массы медного. Это облегчает сооружение опорных мачт, на которые подвешиваются провода. К тому же алюминий намного дешевле меди.

Широко применяется «серебряная» краска на основе алюминиевого порошка. Она не только придает красивый внешний вид изделиям и сооружениям, но и защищает их от химического разрушения. Для защиты от солнечных лучей алюминиевой краской покрывают цистерны, предназначенные для перевозки нефтепродуктов и других горючих веществ.

Алюминий применяют в быту 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. Перечислите известные вам области применения алюминия.

▲ 2. При хранении в алюминиевой посуде кислые щи приобретают неприятный «металлический» привкус. С каким химическим процессом это связано?

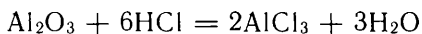
3. Объясните, почему алюминий не поддается пайке на воздухе?

■ Налейте в чашку воды, положите в нее комок 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 алюминием, отмечая каждый раз время. Сделайте вывод о сравнительной химической устойчивости алюминия и железа по отношению к воде и воздуху.

§ 63. Свойства оксида и гидроксида алюминия

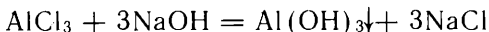
Оксид алюминия Al_2O_3 — тугоплавкое (температура плавления около $2000^\circ C$) белое вещество. Природный оксид алюминия — минерал корунд — из других природных веществ по твердости уступает только алмазу. Из корунда изготавливают шлифовальные круги, бруски и т. д. для обработки металлических и других изделий.

Оксид алюминия не растворяется в воде и не реагирует с ней. Как вам известно, оксид алюминия амфотерен. По отношению к кислотам он ведет себя как основной оксид — растворяется в растворах кислот с образованием солей, например:

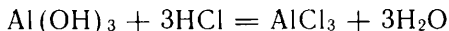


По отношению к щелочам оксид алюминия ведет себя как кислотный оксид (см. с. 135).

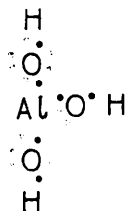
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ — белое твердое вещество, не растворяющееся в воде, получается при взаимодействии солей алюминия со щелочами. Так, если к раствору хлорида алюминия приливать по каплям раствор гидроксида натрия, то наблюдается образование студенистого осадка гидроксида алюминия:



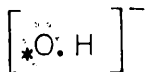
Если на гидроксид алюминия подействовать какой-либо кислотой, например соляной, то осадок исчезает и получается прозрачный раствор: происходит реакция с образованием растворимой в воде соли алюминия и воды:



В этой реакции гидроксид алюминия проявляет свойства основания. Но если прилить к гидроксиду алюминия раствор гидроксида натрия, то также получается прозрачный раствор. Следовательно, гидроксид алюминия реагирует и со щелочью. Но каким образом происходит это взаимодействие? Рассмотрим сначала электронную формулу гидроксида алюминия:

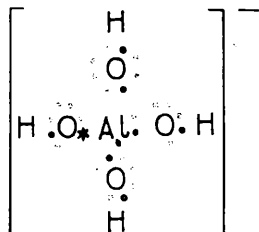


Из электронной формулы видно, что на внешнем электронном слое атома алюминия в $\text{Al}(\text{OH})_3$ имеется 6 электронов: 3 электрона предоставляет на образование химических связей атом алюминия и 3 электрона — атомы кислорода (по одному каждый). А, как вам известно, повышенной устойчивостью внешний слой обладает, когда на нем находится 8 электронов. При взаимодействии $\text{Al}(\text{OH})_3$ со щелочью недостающую электронную пару атому алюминия предоставляет гидроксид-ион, у которого имеются 3 неподеленные электронные пары:

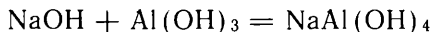


Черной звездочкой показан электрон, перешедший к гидроксид-иону от атома щелочного металла.

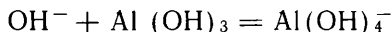
Когда к гидроксиду алюминия приливают щелочь, образуется донорно-акцепторная связь между гидроксид-ионом и атомом алюминия. Донором электронной пары в данном случае выступает гидроксид-ион, а акцептором — атом алюминия в $\text{Al}(\text{OH})_3$. В результате возникает отрицательно заряженный анион $\text{Al}(\text{OH})_4^-$:



Отрицательный заряд этого аниона нейтрализует положительный заряд катиона щелочного металла, например натрия. Состав образующегося соединения выражается формулой $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, а реакция между гидроксидом натрия и гидроксидом алюминия записывается так:

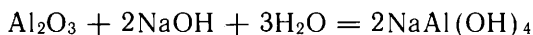


Сокращенное ионное уравнение этой реакции:

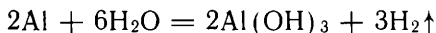


Соединения, в которых атом алюминия входит в состав аниона, называют *алюминатами*. Название соединения $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ — тетрагидроксоалюминат натрия объясняется тем, что в его состав входит 4 (тетра) гидроксогруппы OH^- .

Это же соединение образуется и при взаимодействии оксида алюминия Al_2O_3 со щелочью:



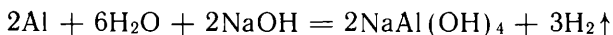
К образованию $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ приводит и реакция между металлическим алюминием и раствором щелочи. Если алюминиевую проволоку опустить в горячий раствор щелочи, то через некоторое время начинается бурное выделение водорода. Способность алюминия реагировать с раствором щелочи объясняется следующим образом. Металлический алюминий покрыт тонкой пленкой амфотерного оксида алюминия. В результате действия на него горячего раствора щелочи (например, NaOH) пленка разрушается и образуется растворимый в воде тетрагидроксоалюминат натрия. Освобожденный от пленки алюминий реагирует с водой:



Образующийся гидроксид алюминия взаимодействует с гидроксидом натрия:



Если порознь просуммировать правые и левые части двух последних уравнений, то получим уравнение реакции алюминия с раствором щелочи:



О коррозии алюминия в щелочной среде необходимо помнить при обращении с алюминиевыми изделиями в быту.

- ?
1. Какие вещества и в какой последовательности образуются при приливании раствора гидроксида натрия к раствору хлорида алюминия? Напишите соответствующие уравнения реакций.
 - ▲ 2. Почему нельзя пользоваться алюминиевыми сосудами для хранения щелочных растворов? Напишите уравнения ожидаемых реакций.
 3. При помощи каких реакций можно обнаружить присутствие в растворе ионов алюминия?

МЕТАЛЛЫ ПОБОЧНЫХ ПОДГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

§ 64. Особенности строения электронных оболочек атомов металлов побочных подгрупп

На предыдущих уроках вы изучили металлы главных подгрупп I, II, III групп периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. Теперь, чтобы перейти к изучению свойств металлов побочных подгрупп, нужно рассмотреть сначала особенности строения электронных оболочек атомов этих элементов, так как именно эти особенности определяют своеобразие данных металлов.

Вспомним, как изменяются внешние слои электронных оболочек атомов химических элементов, расположенных в главных подгруппах, в малых периодах. Когда заряд ядра атома увеличивается на единицу, к окружающим ядро электронам добавляется еще один. Этот электрон у первых двадцати химических элементов (от H до Ca) либо добавляется к электронам внешнего электронного слоя атома предыдущего элемента, либо образует новый внешний слой. Первое происходит, например, при переходе от магния к алюминию, от калия к кальцию; второе — от гелия к литию, от аргона к калию.

Иначе происходит изменение электронных оболочек при возрастании порядкового номера на единицу у атомов металлов побочных подгрупп. Здесь электрон обычно поступает не на внешний, а на предпоследний слой.

Рассмотрим для примера постепенное изменение электронных слоев атомов в IV периоде от скандия до цинка. У скандия (№ 21) по сравнению с кальцием не 20, а 21 электрон, причем 21-й электрон поступил на предпоследний слой, где оказалось девять электронов. Распределение электронов по слоям в атоме скандия следующее: (+21) — 2 — 8 — 9 — 2. У титана (№ 22) на предпоследнем слое находится уже 10 электронов; у ванадия (№ 23) — 11. У хрома (№ 24) на этом слое должно было бы находиться 12 электронов, но по ряду причин, связанных с особенностями строения третьего (от ядра) слоя, энергетически более выгодным оказы-

ваются переход одного электрона наружного слоя на предпоследний слой. В результате на внешнем слое у атома хрома остается 1 электрон, а на предпоследнем их оказывается 13. Распределение электронов по слоям в атоме хрома следующее: $(+24) - 2 - 8 - 13 - 1$. Последующее постепенное пополнение электронами предпоследнего и внешнего слоев атома приводит к тому, что у цинка (№ 30) предпоследний слой (на нем максимально может разместиться 18 электронов) полностью заполняется. В атоме цинка электроны распределяются по слоям следующим образом: $(+30) - 2 - 8 - 18 - 2$.

Подобное заполнение электронами слоев атома наблюдается и у многих элементов побочных подгрупп в V, VI, VII периодах. У этих элементов на наружном слое атома находятся два или один электрон.

Среди химических элементов побочных подгрупп есть и такие, в атомах которых при увеличении заряда ядра на единицу новый электрон поступает не на второй, а на третий снаружи слой атома. Это — элементы — металлы побочной подгруппы III группы шестого периода лантан и лантаноиды и седьмого периода — актиний и актиноиды. Одинаковым числом электронов на внешнем и предпоследнем слоях у атомов этих элементов объясняется сходство их химических свойств.

- ▲ 1. Составьте схемы строения электронных оболочек атомов железа и марганца, приняв во внимание, что на внешнем электронном слое атомов этих элементов находятся по два электрона.
2. Составьте схемы строения атомов марганца и брома. Отметьте сходство и различие в строении атомов этих элементов.

§ 65. Зависимость свойств оксидов и гидроксидов металлов побочных подгрупп от степени окисления химического элемента

Элементы побочных подгрупп могут отдавать с внешнего и предыдущего слоев атомов в разных химических реакциях разное число электронов и поэтому способны проявлять в своих соединениях разные степени окисления. Например, титан — металл побочной подгруппы IV группы имеет три степени окисления: +2, +3, +4, а следующие за ним в периоде ванадий от +2 до +5, хром +2, +3, +4, +6, марганец от +2 до +7. Каждый из металлов побочных подгрупп образует в связи с этим по несколько оксидов и соответствующих им гидроксидов, отличающихся друг от друга по составу и свойствам.

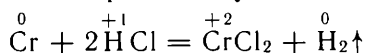
Рассмотрим некоторые закономерности в изменении свойств соединений металлов побочных подгрупп на примере хрома.

В свободном состоянии хром — металл, по внешнему виду похожий на сталь. На воздухе хром с поверхности окисляется, образуя тонкую пленку, которая защищает металл от дальней-

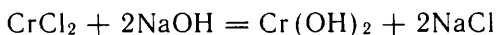
шего окисления. Поэтому хромом с помощью электролиза его соединений покрывают — хромируют — стальные изделия для предохранения их от ржавления и механического износа. Эти же качества хром придает своим сплавам с железом — хромистым сталям.

При химических реакциях атом хрома может отдавать, кроме единственного электрона внешнего слоя, пять электронов предпоследнего слоя, т. е. проявлять высшую степень окисления +6. Но, как и все элементы с достраивающимся предпоследним слоем атома, хром проявляет несколько значений степеней окисления. Кроме степени окисления +6, для хрома характерна степень окисления +3. Получены также соединения, в которых хром проявляет степень окисления +2 и др.

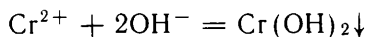
Соединения хрома (II) малоустойчивы. Хлорид хрома (II); например, можно получить, растворяя хром в соляной кислоте, только в отсутствие кислорода воздуха:



Полученный раствор из-за присутствия ионов Cr^{2+} имеет голубой цвет. При приливании к нему раствора щелочи осаждается гидроксид хрома (II) желто-коричневого цвета:

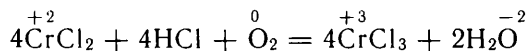


Сокращенное ионное уравнение:



Гидроксид хрома (II) — основание, а соответствующий оксид хрома (II) CrO — основной оксид.

Соединения хрома, в которых он имеет степень окисления +2, легко окисляются с образованием соединений хрома со степенью окисления +3. Например, в подкисленном водном растворе, содержащем растворенный кислород, происходит реакция:



Голубой раствор

Зеленый раствор

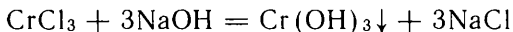
Оксид хрома (III) Cr_2O_3 зеленого цвета. Его кристаллическая решетка сходна по строению с решеткой оксида алюминия. Cr_2O_3 отличается высокой твердостью и тугоплавкостью. Используется как абразив: тончайшим порошком оксида хрома (III) полируют стекло и изделия из твердых материалов. Применяют оксид хрома (III) также в качестве прочной минеральной краски.

В природе встречаются прозрачные кристаллы оксида алюминия, в которых часть ионов алюминия замещена ионами хрома Cr^{3+} , придающими кристаллу красную окраску. Такие кристаллы называются *рубинами*. Они ценятся как драгоценные камни. Из рубинов изготавливают миниатюрные подшипники часовых механизмов.

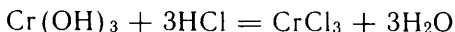
В настоящее время освоено получение кристаллов рубина на заводах, причем искусственные рубины по свойствам практически не отличаются от природных.

Оксид хрома (III), как и оксид алюминия, нерастворим в воде и амфотерен.

Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ выпадает в виде слизистого осадка зеленого цвета при приливании к раствору соли хрома (III) раствора щелочи:



Гидроксид хрома (III), подобно гидроксиду алюминия, амфотерен. Он растворяется в растворах кислот, образуя соли хрома (III) зеленовато-фиолетового цвета (окраска гидратированных ионов Cr^{3+}):



Взаимодействие гидроксида хрома (III) с растворами щелочей приводит к получению зеленовато-фиолетового раствора. Уравнение реакции запишем аналогично тому, как было записано уравнение реакции гидроксида алюминия с гидроксидом натрия:

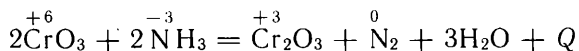


Образующееся соединение — тетрагидроксохромат (III) натрия — растворимо в воде и придает раствору характерную окраску.

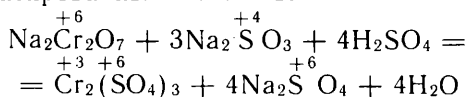
Соединения хрома (III) очень сходны по свойствам с аналогичными соединениями алюминия. Объясняется это тем, что заряды ионов Al^{3+} и Cr^{3+} одинаковы, а их размеры близки между собой.

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*.

Оксид хрома (VI) и хромовые кислоты — сильные окислители. Так, аммиак загорается при соприкосновении с оксидом хрома (VI):



Окислительные свойства солей хромовых кислот ярче всего проявляются в кислотной среде. При добавлении к раствору какого-либо дихромата кислоты оранжевая окраска раствора не меняется; но если вслед затем сюда же прилить раствор восстановителя, например сульфита, то оранжевая окраска, свойственная ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, тотчас сменяется на зеленовато-фиолетовую, свойственную гидратированным ионам Cr^{3+} :



Сравнение состава и свойств соединений хрома обобщено в таблице 12.

Таблица 12

Соединения хрома

Степень окисления хрома	Формулы оксидов	Свойства оксидов	Формулы гидроксидов	Свойства гидроксидов
+ 2	CrO	Основной оксид, восстановитель	Cr(OH)_2	Основание, восстановитель
+ 3	Cr_2O_3	Оксид с амфотерными свойствами	Cr(OH)_3	Амфотерный гидроксид
+ 6	CrO_3	Кислотный оксид, окислитель	H_2CrO_4	Кислота, окислитель

При рассмотрении свойств соединений хрома выявляются следующие закономерности.

С возрастанием степени окисления металла побочной подгруппы происходит такое же изменение свойств его оксидов и гидроксидов, как при возрастании степени окисления у элементов одного и того же периода: осуществляется переход от основных свойств к амфотерным, а затем к кислотным.

Соединения элемента в низшей степени окисления имеют восстановительные, а в высшей — окислительные свойства.

- ▲ 1. Сопоставьте свойства соединений хрома и алюминия в степени окисления +3; хрома и серы, имеющих степени окисления +6.
- ⊙ 2. Какими свойствами — восстановительными или окислительными — обладают оксид хрома (III) и гидроксид хрома (III)?
3. Напишите формулы низшего оксида и соответствующего гидроксида марганца. Укажите важнейшие химические свойства этих соединений.
4. Составьте сокращенные ионные уравнения, отвечающие взаимодействию Cr(OH)_3 с кислотами и щелочами.
5. Какими свойствами обладают высший оксид марганца и соответствующий ему гидроксид? Напишите формулы этих соединений и уравнения химических реакций, в которые эти вещества могут вступать.

§ 66. Железо

Относительная атомная масса $A_r(\text{Fe}) \approx 56$. Заряд ядра +26

Железо — металл серебристо-белого цвета; его плотность 7860 кг/м^3 . Железо пластично, легко куется и прокатывается в тонкие листы или в проволоку. Среди других металлов железо выделяется магнитными свойствами: притягивается магнитом и само намагничивается, если кусок железа обмотать проволокой и пропустить по ней электрический ток.

Если железную проволоку нагревать, пропуская через нее электрический ток, то сначала проволока все более провисает, так

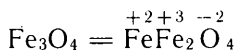
как при нагревании железо расширяется. Но, как только температура достигает 910 °С, проволока внезапно натягивается — железо сжимается. При этой температуре расположение атомов в кристаллической решетке железа меняется, решетка уплотняется и обыкновенное железо, или α-железо, превращается в другую аллотропную модификацию — γ-железо. Различие в строении α-железа и γ-железа состоит в том, что кристаллическая решетка α-железа — кубическая объемно-центрированная (рис. 33, а), а γ-железа — кубическая гранецентрированная (рис. 33, б), упаковка атомов в которой более плотная. γ-Железо, в отличие от α-железа, немагнитно и способно науглероживаться, т. е. растворять атомы углерода. Получается твердый раствор углерода в железе, в котором атомы углерода размещаются в решетке железа в промежутках между атомами железа. Образуется твердый раствор внедрения со структурой типа, показанной на рисунке 35. В состоянии такого твердого раствора γ-железо может удержать не более 2% углерода.

При температуре немного выше 1500 °С железо плавится, превращаясь в подвижную жидкость. В жидком железе растворяется углерода больше, чем в твердом γ-железе. 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 Fe₃C — или же остаться в твердом растворе.

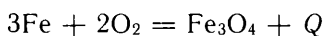
При химических реакциях от атома железа, кроме двух электронов внешнего слоя, могут отрываться электроны предпоследнего слоя. В соединениях железо обычно проявляет степени окисления +2, +3 и образует два ряда соединений:

FeO	Fe(OH) ₂	FeCl ₂ , FeSO ₄ и др.
Оксид железа (II)	Гидроксид железа (II)	Соли железа (II)
Fe ₂ O ₃	Fe(OH) ₃	FeCl ₃ , Fe ₂ (SO ₄) ₃ и др.
Оксид железа (III)	Гидроксид железа (III)	Соли железа (III)

Кроме оксидов FeO и Fe₂O₃, известен оксид, в котором железо содержится в двух- и трехвалентном состоянии:

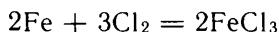


В кислороде железо сгорает, разбрасывая искры — раскаленные частички железной окалины Fe₃O₄. При накаливании на воздухе железо окисляется с поверхности, образуя окалину в виде корки, отслаивающейся под ударами молота при ковке. Искры, вырывающиеся при точке стального инструмента или выбрасывающиеся при разливке чугуна, представляют собой раскаленные частички той же окалины. Во всех этих случаях происходит одна и та же реакция:

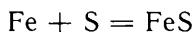


Вам известно, что под действием воды и кислорода железо корродирует, покрывается желто-бурой ржавчиной. Однако при обычных температурах ни сухой кислород, ни вода в отсутствие кислорода на железо не действуют. Если железо находится во влажной атмосфере, содержащей кислород, то оно окисляется. В отличие от оксидной пленки, покрывающей алюминий или хром, образующийся на железе слой ржавчины легко отслаивается, он рыхлый и проницаем для кислорода и паров воды. Поэтому он не предохраняет железо от дальнейшего разрушения.

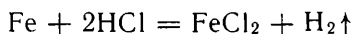
При взаимодействии с сильными окислителями железо образует соединения в степени окисления +3. Например, при взаимодействии железа с хлором при нагревании образуется хлорид железа (III):



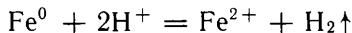
Если в реакцию с железом ввести более слабый окислитель, то образуется соединение железа (II). Так, при нагревании смеси железных опилок и порошка серы образуется сульфид железа (II):



В электрохимическом ряду напряжений металлов железо расположено до водорода. Поэтому оно растворяется в разбавленной серной и соляной кислотах, вытесняя из них водород и образуя соответствующую соль, в которой оно проявляет степень окисления +2:

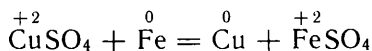


или сокращенное ионное уравнение:

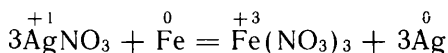


Концентрированная серная и азотная кислоты на железо при обыкновенной температуре не действуют из-за образования на поверхности плотной пленки нерастворимых в этих кислотах его соединений.

Железо восстанавливает из водных растворов солей металлы, расположенные правее в электрохимическом ряду напряжений. Если в реакцию с железом вступает соль свинца или меди, то образуются соединения железа (II):



При восстановлении железом еще менее активных металлов, например серебра из соли серебра, железо переходит в соединение, в котором оно проявляет степень окисления +3:



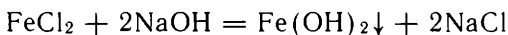
В растворах соли железа (II) имеют зеленоватую окраску, а соли железа (III) — желтую.

Железо в природе. 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 . По запасу 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, переносящем 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.

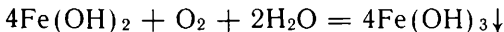
1. Опишите: а) физические, б) химические свойства железа.
- ▲ 2. Напишите уравнения реакций железа с растворами: а) бромоводородной кислоты, б) нитрата свинца, в) нитрата серебра.
3. При побелке потолков и стен используют раствор медного купороса. Можно ли готовить и хранить его в железных ведрах?

§ 67. Свойства гидроксида железа (II) и гидроксида железа (III)

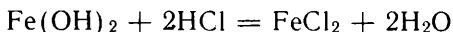
При приливании к раствору соли железа (II), например хлорида железа (II), раствора щелочи выпадает белый хлопьевидный осадок гидроксида железа (II):



На воздухе осадок тотчас зеленеет, а затем буреет вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III):

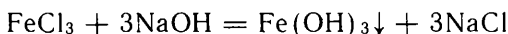


Гидроксид железа (II) в щелочи не растворяется. Но он легко растворяется в кислотах, превращаясь в соли железа (II):

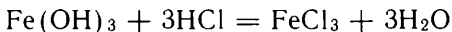


Гидроксид железа (II) является, таким образом, основанием.

При приливании к раствору соли железа (III) раствора щелочи выпадает бурый осадок гидроксида железа (III):



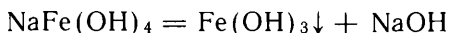
Гидроксид железа (III) растворяется в кислотах, образуя соли железа (III):



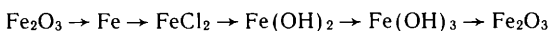
Гидроксид железа (III) представляет собой основание, как и гидроксид железа (II). Но гидроксид железа (III) — более слабое основание, чем гидроксид железа (II). Поэтому соли железа (II) гидролизуются в растворе слабо, а соли железа (III) — настолько сильно, что при нагревании раствора гидролиз может пойти до

образования коллоидных частиц гидроксида железа (III). Вспомним, как мы получали его коллоидный раствор (см. § 41).

В концентрированных растворах щелочей $\text{Fe}(\text{OH})_3$, как и $\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$, растворяется, образуя соединение типа $\text{NaFe}(\text{OH})_4$. Эти соединения железа (III) устойчивы только в сильно щелочной среде. В отличие от соответствующих соединений алюминия и хрома, при понижении концентрации щелочи они разрушаются, причем в осадок выпадает $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а в растворе остается гидроксид щелочного металла:



- ?
1. Как отличить соль железа (II) от соли железа (III), если обе соли растворимы в воде?
 2. Опишите свойства гидроксидов железа.
- ▲ 3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



§ 68. Применение железа

На практике железо применяют в виде различных сплавов с углеродом и другими элементами.

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: массовая доля углерода в чугуне более 0,02, а в стали — менее 0,02.

В чугуне содержится углерода больше, чем железо может удержать его при затвердевании в виде твердого раствора. Избыточный углерод может при затвердевании расплавленного чугуна выделяться в виде пластинчатых кристаллов графита (рис. 48). Тонкие полоски на рисунке — это и есть разрезанные поперек пластинки графита. При ударе такой чугун дробится на куски вдоль графитовых пластинок, как если бы они были трещинами. На изломе кусков чугуна мы обнаруживаем тусклый серый цвет графита.

Особенность чугуна состоит в том, что при затвердевании он не сжимается, как большинство металлов, а расширяется (как вода, когда она переходит в лед). Поэтому чугун можно использовать для изготовления деталей сложной конфигурации литьем.

Из чугуна отливают станины машин, маховые колеса, плиты, трубы. Из него изготовлена знаменитая решетка Летнего сада в Ленинграде. Уральские мастера еще в прошлом веке получили всемирную известность своими художественными изделиями, отличными из чугуна.

При введении в чугун перед разливкой в формы добавки магния графит выделяется не в виде пластинок, а в виде шарообразных включений (рис. 49). Так получается высокопрочный



Рис. 48. Серый чугун под микроскопом.



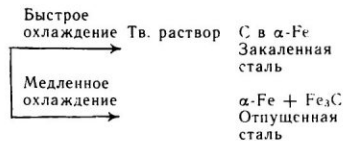
Рис. 49. Сверхпрочный чугун под микроскопом.

чугун, лишенный хрупкости обычного серого чугуна. Из него можно изготовить такие детали, как коленчатые валы судовых двигателей.

На этом примере вы познакомились с изменением свойств сплавов путем изменения формы, размеров и расположения кристаллов составных частей сплава. Этот способ называется *модифицированием*, а добавки, вызывающие модифицирование, — *модификаторами*.

Сталь. Массовая доля углерода в стали меньше 0,02. Сталь содержит столько углерода, сколько его может удержаться в γ -железе в виде твердого раствора внедрения. Поэтому при затвердевании расплавленной стали графит не выделяется, а сначала получается ненасыщенный твердый раствор углерода в γ -железе. Дальнейшее зависит от быстроты 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 (*при закалке*) γ -железо также успеваает (хотя бы частично) превратиться в α -железо, но углерод не выделяется из кристаллов. Получается пересыщенный раствор углерода в α -железе:

Расплав — тв. раствор С в γ -Fe



Застрявшие 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 вы познакомились еще с одним способом изменять свойства сплавов без изменения их состава — с термической обработкой.

Свойства стали в закаленном состоянии зависят от массовой доли 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 применяют для изготовления кузовов легковых автомобилей, бытовых холодильников, стиральных машин, консервных банок, кровельного железа и т. д., а твердые стали — для изготовления инструментов.

Легированные стали. Для придания сталям тех или других специальных свойств в состав сталей вводятся некоторые химические элементы. Такие стали называются *легированными* (от латинского слова «лигаре» — связывать, соединять), а добавочные элементы — *легирующими*. Как добавки используют марганец, хром, никель, кобальт, ванадий, молибден, вольфрам и др.

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, хромом. Такая легированная сталь сохраняет закалку и при высоких температурах и называется быстрорежущей.

Широко известны *нержавеющие стали*, характеризующиеся высокой устойчивостью к коррозии. В состав этих сталей входят хром (массовая доля 0,12—0,14), никель, другие легирующие добавки.

Нержавеющие стали широко применяют в химической, машиностроительной, пищевой и других отраслях промышленности. В быт нержавеющая сталь вошла в виде вилок, ножей и других предметов домашнего обихода. Блестящие серебристого цвета полосы нержавеющей стали украшают арки станции «Маяковская» Московского метрополитена.

2. Опишите состав: а) чугуна, б) стали. Свяжите с составом их свойства, а со свойствами — практическое применение.
2. Какие превращения происходят в стали: а) при закалке, б) при отпуске?
3. Какие вам известны способы изменения свойств сплавов без изменения химического состава стали?
4. Что такое легированные стали, быстрорежущая сталь?

§ 69. Понятие о металлургии

Вы изучили общие свойства металлов, познакомились более подробно со свойствами некоторых из них, а именно со свойствами натрия, калия, кальция, магния, 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, щелочноземельные 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 заводах?

Скопления 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*; месторождения металлов — *рудными месторождениями*. Добычей из недр земли полезных ископаемых занята горная (горнодобывающая) промышленность.

Металлические руды, как и другие полезные ископаемые, часто содержат наряду с ценными веществами также *пустую породу* — примеси, не имеющие практического значения и затрудняющие переработку руды. С течением времени по мере использования природные запасы *богатых руд* (т. е. руд, в которых пустой породы мало) исчерпываются, и приходится использовать сырье с низким содержанием ценных веществ — *бедные руды*. Такие руды приходится *обогащать*, т. е. удалять большую часть пустой породы. Обогащение проводят на обогатительных фабриках.

Важнейшая стадия металлургического производства — получение металла или сплава из его соединений химическими методами. Для проведения этой стадии руду предварительно подготавливают: крупнокусковые руды измельчают, а пылевидные спекают.

Металлургия исследует все эти стадии производственного процесса. При этом она опирается на химию, физику, минералогию, геологию и другие естественные науки.

В настоящее время в машиностроении используют главным образом сплавы железа — стали. На их долю приходится более 90% общей массы применяемых металлов.

Среди цветных металлов первое место по размерам производства занимает алюминий.

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.

Широкому применению алюминия способствует значительная распространенность его в природе, быстрота совершенствования технологии. Алюминий — самый дешевый из цветных металлов.

Наряду с алюминием получили 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 электронного 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.

В больших масштабах производится также медь и сплавы на ее основе (бронза, латунь).

Это объясняется тем, что медь обладает высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, стойкостью к коррозии, хорошими литейными качествами. Она представляет собой замечательный материал для изготовления всевозможного электротехнического оборудования. На эти нужды расходуется примерно половина всей продукции медеплавильных заводов. Сплавы меди используют как конструкционные материалы в химическом машиностроении, для изготовления точных приборов, в автомобильной промышленности. Однако медь дефицитна и дорога. Поэтому ее стремятся заменять другими металлами, в частности алюминием.

Для новых областей техники — атомной, ракетной, электронной — понадобились бериллий, цирконий, ниобий, кадмий и другие металлы.

- ☞ 1. Месторождения каких полезных ископаемых находятся в вашей области, крае, республике? Имеются ли месторождения металлических руд и каких?
2. На какие естественные науки опирается металлургия? Мотивируйте свой ответ.
- ▲ 3. Что изучает металлургия как наука?
4. Составьте таблицу с данными о свойствах легких металлов и областях их применения.

§ 70. Способы промышленного получения металлов

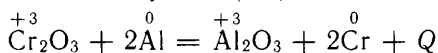
Современная металлургия охватывает производство нескольких десятков чистых металлов и многих тысяч сплавов. Способы их промышленного получения многочисленны и разнообразны.

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.

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 решается основная задача — восстановление металла?

В промышленности для восстановления железа и многих цветных металлов — цинка, свинца и др. — используют *в качестве восстановителей каменноугольный кокс, оксид углерода (II), а также метан* CH_4 . 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.

В некоторых случаях в качестве восстановителей используют алюминий, кальций, магний или кремний. Например, хром можно восстановить из оксида хрома (III) методом алюминотермии:



Восстановление металлов из их соединений при высоких температурах другими металлами или кремнием называется *металлотермией*.

Металлотермические способы получили широкое распространение. Кроме хрома, так получают марганец, титан и некоторые другие металлы.

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 электрохимическим способом — *электролизом*.

Электрохимический способ широко применяют для получения алюминия, магния, бериллия, щелочных и щелочноземельных металлов.

Электрохимический способ используют 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.

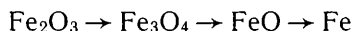
Таковы основные методы восстановления металлов, применяемые в промышленности. Процессы восстановления при высоких

температурах объединяются в группу *пирометаллургических*. Перевод полезных компонентов руды в раствор и выделение продукта в чистом виде посредством электролиза относится к *гидрометаллургическим* процессам.

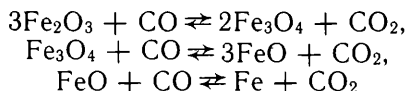
1. Составьте уравнения реакций восстановления металлов всеми известными вам способами.
- ▲ 2. Каковы технические и экономические достоинства и недостатки металлургии по сравнению с восстановлением металлов углеродом?
3. Как вы объясните, что электрохимические методы получения металлов получили широкое применение только в XX в., хотя реакции были известны уже в начале XIX в.?

§ 71. Производство чугуна

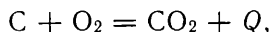
Для производства чугуна используют специальные сооружения — *доменные печи*. Рассмотрим, за счет каких реакций в доменных печах из железной руды получают чугун. При восстановлении железа из оксида железа (III) сначала образуется оксид железа (II, III), затем оксид железа (II) и наконец железо:



В качестве восстановителя используют оксид углерода (II):



Он образуется в доменной печи из каменноугольного кокса. Кокс сгорает 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 сплава с массовой долей углерода 4,3% — 1140 °С, тогда как чистого железа — 1540 °С).

Что происходит с примесями, содержащимися в железной руде и в каменноугольном 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, кремния и алюминия в данных условиях не восстанавливаются и не плавятся, но, взаимодействуя друг с другом, образуют легкоплавкие силикаты, алюмосиликаты и др. Большая часть серы превращается в сульфид кальция. Все эти соединения не растворяются в жидком чугуне. Они образуют *шлак*. Для получения легкоплавкого шлака к руде добавляют *флюсы* — известь или известняк, разлагающийся в доменной печи с образованием извести. Известь СаО реагирует, например, с таким тугоплавким веществом, входящим в состав пустой породы, как оксид кремния (IV), и переводит его в сравнительно легкоплавкий силикат кальция. Температура плавления шлака около 1000 °С.

Рассмотрим условия, которые необходимо поддерживать для того, чтобы рассмотренные реакции протекали быстро и производительность доменной печи соответственно была высокой.

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 площади 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.

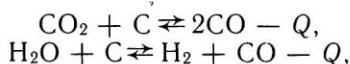
Поэтому концентраты, которые получают в виде мелких зерен, мелкозернистые руды и мелочь, образующуюся при измельчении крупных кусковых руд, предварительно спекают. Для этого их смешивают с углем, при сжигании которого создаются необходимые температурные условия. Процесс спекания называется *агломерацией*.

Для повышения концентрации оксида углерода (II) воздух, подаваемый в печь, обогащают кислородом. Благодаря этому уменьшается концентрация азота в образующейся газовой смеси, увеличиваются скорость сгорания кокса и образования оксида углерода (II).

Концентрации реагирующих веществ увеличивают, подавая в доменную печь природный газ, содержащий метан. Метан сгорает:



Оксид углерода (IV) и водяной пар реагируют с раскаленным коксом:



и доменный газ обогащается восстановителями: CO и H₂.

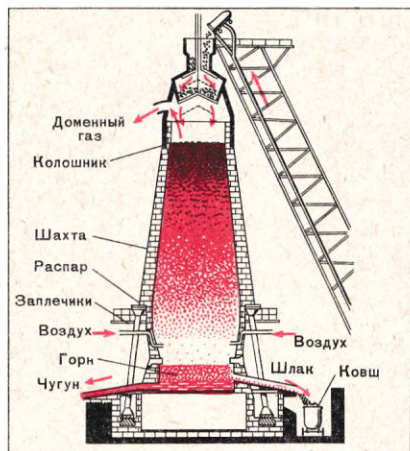
Таким образом, благодаря применению кислорода и природного газа увеличиваются скорость реакций и производительность доменной печи и экономится дорогой металлургический кокс.

Руководствуясь зависимостью скорости химических реакций от температуры, можно заключить, что каждую из многочисленных реакций, протекающих в домне, следует проводить при возможно более высокой температуре. Для повышения температуры в доменной печи подаваемый в нее воздух предварительно нагревают до температуры 1300 °С и выше.

Теплота экзотермических реакций используется так: горячий газ проходит снизу вверх через жидкие чугун и шлак и далее через плавильные материалы, перемещающиеся противотоком сверху вниз. Температура плавильных материалов постепенно повышается, и создаются 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 100 °С, благодаря теплообмену 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 такую форму, чтобы образующиеся внизу газы равномерно распределялись как по горизонтальному сечению, так и по высоте печи, омывая непрерывно движущиеся сверху плавильные материалы.

Рис. 50. Доменная печь.



Их загружают в печь специальными вагонетками или транспортерной лентой через засыпной аппарат (рис. III). Он устроен так, чтобы доменные газы не могли вырваться при загрузке печи в атмосферу. Плавильные 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.

Обогащенный кислородом,

подогретый воздух дувается через фурмы в верхнюю часть горна печи (рис. 50). Благодаря высокой температуре горение кокса и образование оксида углерода (II) протекает очень быстро.

Воздух предварительно подогревается продуктами горения доменного газа в аппаратах, называемых *воздухонагревателями*. Это высокие башни, выложенные внутри огнеупором и заполненные насадкой из уложенных с просветом кирпичей. Доменный газ и необходимый для его сжигания воздух поступают в камеру сжигания, расположенную внутри воздухонагревателя. Образовавшийся горячий газ отдает теплоту насадке. После того как она нагреется до высокой температуры, впуск доменного газа и воздуха в воздухонагреватель прекращают и начинают пропускать в обратном направлении воздух. Когда насадка охладится, воздухонагреватель снова включается на разогрев. Для того чтобы горячий воздух поступал в доменную печь непрерывно, необходимо иметь два и более воздухонагревателя (рис. III).

Все операции по подготовке шихты, ее взвешиванию, загрузке доменной печи, периодическому выпуску шлака и чугуна механизированы.

В Советском Союзе построены крупные доменные печи, полезный объем которых (т. е. объем, заполненный плавильными материалами и продуктами плавки) доведен до 5000 м³. В год такая печь выплавляет более 4 млн. т чугуна.

Чтобы управлять таким сооружением, как крупный доменный цех, необходима полная, достоверная и своевременная информация о составе и массе газов и твердых материалов, о температурах, давлении и т. д. Ее можно получить, установив в цехе большое число автоматических контрольно-измерительных приборов. Их показания передают на пульт и обрабатывают с помощью современных электронно-вычислительных машин.

Для характеристики эффективности работы доменной печи используют ряд показателей, из которых важнейшим является *коэффициент использования полезного объема* («кипо») — число кубических метров полезного объема печи, приходящихся на 1 т чугуна в сутки. Чем лучше работает печь, тем ниже киро. В нашей стране киро некоторых печей менее 0,5.

1. Оксиды каких элементов не восстанавливаются в доменной печи? Почему?
2. В результате каких реакций в доменной печи образуются оксиды углерода?
3. Какую роль в доменном процессе играет противоточное движение материалов?
4. Какие реакции протекают в доменной печи: а) между газами и твердыми телами; б) между твердыми телами?
5. Перечислите все способы увеличения скорости реакций, протекающих в доменной печи.
6. Какими средствами добиваются снижения удельного расхода кокса?
7. Почему нельзя загружать в доменную печь сильно измельченные материалы?
8. Чем объясняется, что одну доменную печь одновременно обслуживают, как правило, три воздухонагревателя?
- 9*. Полезный объем доменной печи — 2700 м³, киро — 0,60. Какова суточная производительность доменной печи?

§ 72. 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 *передельным*. В нем сравнительно много углерода (до 4,4% по массе), кремния, марганца, фосфора и серы.

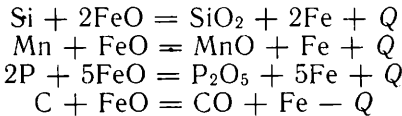
В сталеплавильном агрегате содержание углерода в металле нужно понизить до 1,7% или ниже, кремния и марганца — до десятых долей процента. В обычных сортах стали допускается не более 0,04—0,05% серы и 0,05—0,08% фосфора, а в высококачественных сталях содержание серы и фосфора должно быть еще ниже. Присутствие серы в стали вызывает ее *красноломкость*, т. е. хрупкость при воздействии высоких температур, а фосфора — *хладноломкость*, т. е. хрупкость при низких температурах.

Передел 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, которого в чугуне больше всего, при высокой температуре окисляется кислородом до оксида железа (II):

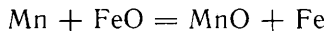


Оксид железа (II), перемешиваясь с расплавом, окисляет кремний, марганец, фосфор и углерод:



Для удаления фосфора и серы при плавке стали добавляют известь — оксид кальция CaO. 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):



Таким образом, раскислитель играет роль восстановителя железа. Продукты раскисления: оксид марганца (II) и другие переходят в шлак.

Большое значение для увеличения скорости передела имеет обогащение воздуха кислородом или полная замена воздуха кислородом. При этом повышается температура переплавляемого ме-

тала и уменьшается содержание в металле растворенного азота (чем в стали меньше азота, тем лучше ее характеристика). Переработку чугуна в сталь 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 первому способу — кислородно-конвертерному — процесс ведется без использования внешнего источника теплоты, только за счет теплоты экзотермических реакций окисления компонентов, входящих в состав перерабатываемого металла. Во втором способе — мартеновском — для разогревания металла используют прежде всего теплоту горения топлива. Наконец, в третьем способе плавку стали проводят в электропечах.

Кислородно-конвертерный способ. Кислородный конвертер (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 1 МПа.

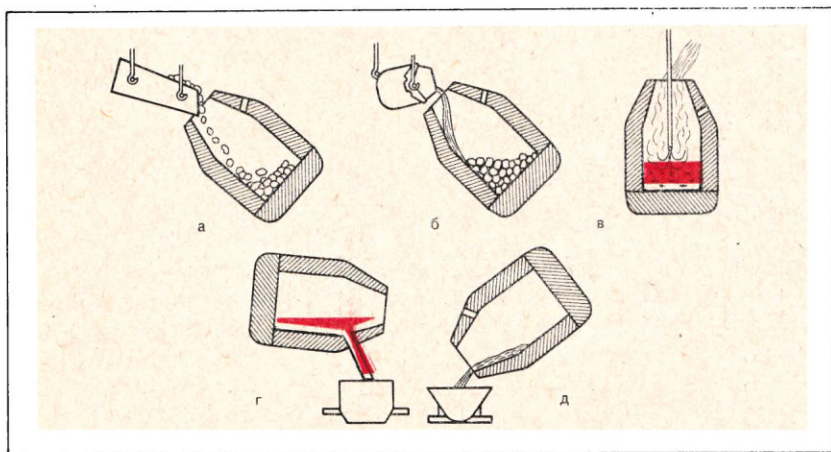
При продувании через жидкий металл кислорода часть железа окисляется до оксида железа (II):



С участием кислорода протекают и другие экзотермические реакции, и в результате температура металла повышается до 1600 °С и выше. При такой температуре кремний, марганец, углерод и остальные примеси быстро окисляются и переходят в шлак.

Рис. 51. Схема кислородно-конвертерного производства стали:

а — загрузка металлолома; *б* — заливка чугуна; *в* — продувка; *г* — выпуск стали; *д* — выпуск шлака.



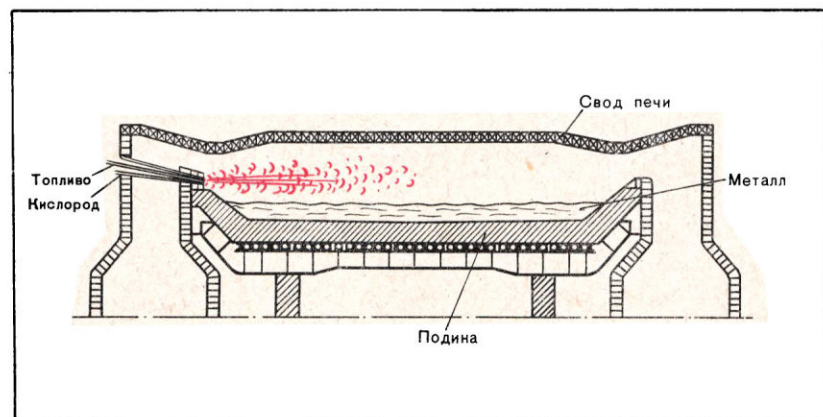
Для полного удаления серы и фосфора в конвертер добавляют известь CaO . Весь процесс продолжается 30—40 мин, он схематично показан на рисунке 51. Кислородный конвертер представляет собой высокопроизводительный аппарат. За один раз в нем можно получить до 300 т качественной стали. У нас в стране производство стали в последние десятилетия увеличивается преимущественно за счет использования кислородно-конвертерного способа.

Мартеновский способ. Несколько менее производительным, но до сих пор еще распространенным способом получения стали является мартеновский способ. В мартеновской печи основным источником теплоты служит газообразное или жидкое топливо (мазут). Регулируя подачу топлива в печь, можно плавно менять режим плавки и получать сталь самых разных сортов.

Плавильное пространство мартеновской печи (рис. 52) представляет собой ванну, перекрытую сводом из огнеупорного кирпича. Топливо сжигают в верхней части печи, над шихтой — смесью чугуна, металлического лома, легирующих добавок и других материалов. Выделяющаяся теплота разогревает шихту, переводит ее в расплавленное состояние. Постепенно с поверхности происходит выгорание углерода, окисление других примесей. Процесс длится 6—8 ч, значительно дольше, чем в кислородном конвертере. И хотя за одну плавку в мартеновской печи можно получить до 900 т стали, суточная производительность мартеновских печей уступает производительности кислородных конвертеров.

Производство стали в электропечах. Применение электрической энергии как источника теплоты в производстве стали позволяет поддерживать в печах более высокую температуру, точно и плавно ее регулировать, проводить плавку в восстановительной среде, без использования кислорода. Особое значение электроплавка приобрела для производства высококачественных легированных сталей.

Рис. 52. Мартеновская печь.



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. 53), в которых теплота получается вследствие образования электрической дуги между электродами и шихтой. В таких печах можно достигнуть температуры 2500 °С. За одну плавку в них удается получить до 350 т стали.

Разливка стали. Выплавленную тем или иным способом сталь выпускают в ковши, а затем разливают в изложницы — металлические формы, где сталь превращается в заготовки — слитки. Metallурги нашей страны разработали и внедрили прогрессивный способ получения заготовок — *непрерывную разливку стали*. В этом случае жидкую сталь из ковша заливают в охлаждаемый водой кристаллизатор (рис. 54). Из нижней его части вытягивают заготовку. После затвердевания ее разрезают на куски желаемой длины. Способ непрерывной разливки стали значительно экономичнее периодического, связанного с использованием изложниц.

Прокатка стали. При кристаллизации сталь, в отличие от чугуна, не расширяется, а сжимается. Поэтому в образующихся стальных слитках много раковин, пустот. Для повышения качества слитков их подвергают *прокатке* — обработке давлением путем обжатия между вращающимися валками прокатного стана. При прокатке уменьшается поперечное сечение слитка, удаляются раковины и пустоты.

Мировое производство стали в настоящее время достигло огромных масштабов — более

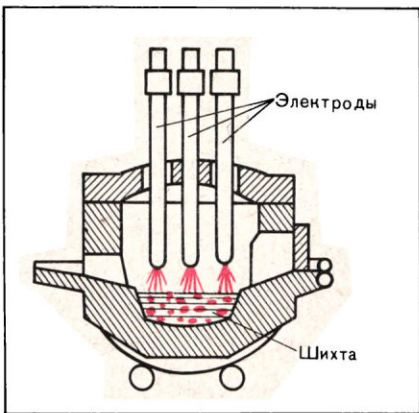
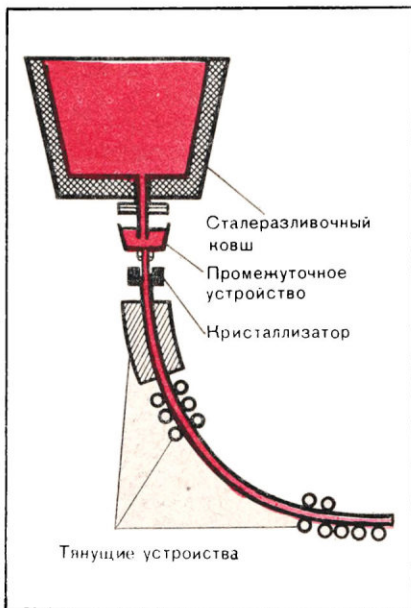
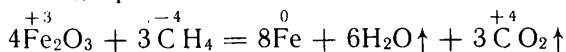


Рис. 53. Дуговая электросталеплавильная печь.

Рис. 54. Непрерывная разливка стали.



700 млн. т. Приблизительно 1/5 всей стали производится в нашей стране. Развитие металлургии сдерживает прежде всего ограниченность запасов коксующихся углей. Поэтому разрабатываются способы получения стали, исключая стадию доменного процесса, где потребление кокса особенно велико. Таким способом, уже внедренным в практику, является способ так называемого *прямого восстановления железа*. Сущность его состоит в следующем. Из обогащенной железной руды готовят небольшие шарики — *окатыши*. Окатыши на транспортере непрерывно подают в печь, где под действием восстановителя, например природного газа метана CH_4 , происходит восстановление железа:



Реакция протекает при температуре ниже температуры плавления железа. Поэтому образуются губчатые окатыши, содержащие до 93% железа. Их используют далее для производства стали, например, мартеновским способом.

1. Какие химические реакции протекают при переработке чугуна в сталь?
2. Зачем в шихту при получении стали добавляют известь?
3. Какие процессы обеспечивают получение теплоты в кислородном конвертере? В мартеновской печи? В электрической печи?
4. В чем преимущества кислородно-конвертерного способа производства стали перед мартеновским?
5. Каковы основные особенности получения стали в электропечи?
6. Почему стальные заготовки необходимо прокатывать?
7. Чугун используют для получения художественных изделий методом литья. Почему для этих целей непригодна сталь?
8. В чем преимущества «прямого» восстановления железа в окатышах?

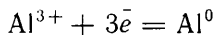
§ 73. Производство алюминия

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 этим способом получали крайне дорогой продукт.

Во второй половине XIX в. был разработан и внедрен в промышленность *электролитический способ* производства алюминия. При его использовании алюминий получают из оксида алюминия. Это вещество плавится при температуре выше 2000 °С. Поэтому электролизу подвергают раствор оксида алюминия в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Такой электролит относительно легкоплавок и обладает высокой электрической проводимостью. При оптимальной температуре, около 950 °С, в электролите растворяется мало алюминия, при повышении же температуры растворимость алюминия быстро увеличивается, что ведет к большим потерям металла.

В разработку промышленного способа получения алюминия электролизом внес большой вклад русский химик-технолог П. П. Федотьев (1864—1934).

При электролизе расплава, содержащего раствор Al_2O_3 в Na_3AlF_6 , на катоде выделяется жидкий алюминий:



Анодами обычно служат угольные стержни. На поверхности анода при электролизе образуются оксиды углерода CO и CO_2 . Поэтому материал анода непрерывно расходуется, и анод нужно постоянно обновлять.

Для электролиза пригоден только чистый оксид алюминия, свободный от примесей оксидов железа и кремния, так как железо и кремний образуют с алюминием соединения, понижающие его пластические свойства и стойкость к коррозии. Поэтому оксид алюминия очищают. Очистка оксида алюминия от оксидов железа и оксида кремния (IV) представляет собой сложный процесс, включающий щелочное сплавление исходного материала, растворение продуктов сплавления в воде, отделение из раствора кремниевой кислоты и гидроксида железа (III), осаждение и прокаливание гидроксида алюминия.

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 и из нефелина. Месторождения нефелина находятся 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, переработкой которого получают оксид алюминия, соду, поташ и цемент.

Используемый для промышленного производства алюминия электролизер (рис. 55) 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 слоем жидкого алюминия находится расплавленный электролит, в который сверху опущен угольный анод. 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 сплошную корку.

Электролизер работает непрерывно, но оксид алюминия загружают в ванну порциями. Примерно через 2—3 суток накопившийся алюминий сливают в ковш (рис. 56), из которого предварительно откачивают воздух. Жидкий алюминий по трубе засасывают в ковш, а затем из него заливают по формам.

Для производства алюминия требуется очень много электро-

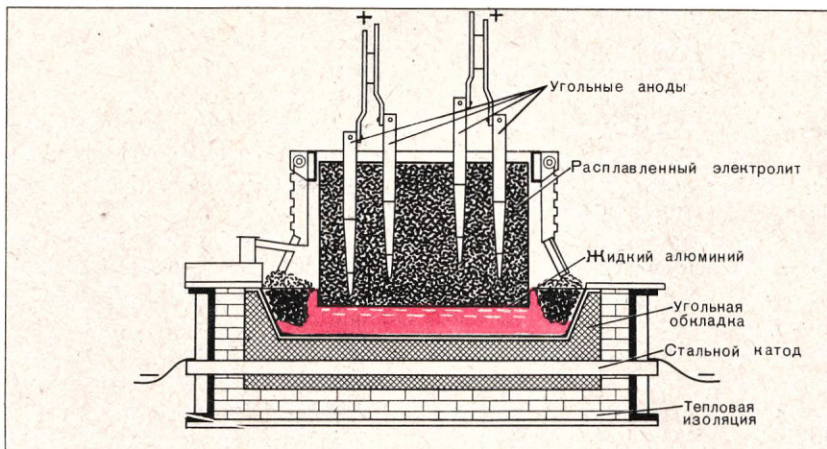
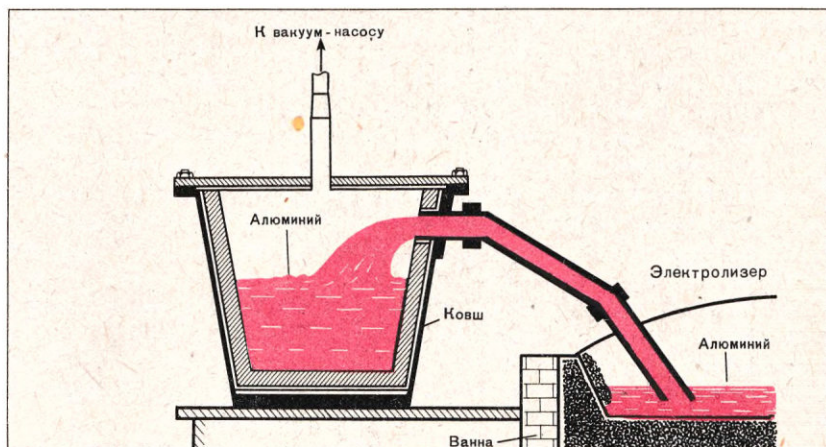


Рис. 55. Промышленный электролизер для выплавки алюминия.

энергии — на лучших установках расходуется 15 000 кВт·ч на 1 т алюминия. С увеличением мощности электролизеров уменьшаются потери теплоты в окружающую атмосферу, следовательно, понижается расход энергии, легче механизировать отдельные стадии производства, выше производительность труда.

Создание алюминиевой промышленности в СССР связано с осуществлением разработанного под руководством В. И. Ленина плана электрификации. Первенцы советской алюминиевой промышленности — Волховский алюминиевый завод имени С. М. Кирова (на базе Волховской ГЭС) и Днепровский алюминиевый

Рис. 56. Вакуумный ковш для извлечения алюминия из электролизера.



завод (на базе Днепровской ГЭС) были построены и пущены в невиданно короткие сроки. В 1932 и 1933 гг. они начали давать советский алюминий.

Широкое применение находят различные сплавы алюминия: дуралюмин, силумин и др. Для получения дуралюмина в алюминий вводят легирующие добавки: медь, марганец и магний. Из дуралюмина изготавливают листы, проволоку, трубы. Силумин — сплав алюминия и кремния — используют для изготовления различных деталей литьем.

- ? 1. Каким требованиям должен отвечать электролит, применяемый для производства алюминия?
- ▲ 2*. Составьте схему превращений, отвечающих процессам очистки оксида алюминия от примеси железа и кремния.
3. На производство 1 т алюминия было израсходовано 1,92 т оксида алюминия. Каковы потери оксида алюминия в производстве?

§ 74. Развитие металлургической промышленности в СССР

Металлургия в нашей стране имеет давние и прочные традиции. Труды русских ученых П. П. Аносова (1799—1851), Д. К. Чернова (1839—1921) и других были заложены фундаменты научных основ металлургической промышленности. П. П. Аносов в 1833 г. первым применил микроскоп для изучения строения и свойств стали. Благодаря его работам был раскрыт секрет производства так называемой булатной стали. Исследования Д. К. Чернова — «отца металлографии железа» положили начало науке о зависимости свойств стали от ее состава, условий литья, механической и термической обработки. В 1913 г. Россия занимала пятое место в мире по производству чугуна и стали.

Бурное развитие металлургия получила в нашей стране после Великой Октябрьской революции. По производству чугуна и стали и по темпам роста производства металла СССР занимает первое место в мире. Создана мощная цветная металлургия. Металлургическая промышленность располагает богатейшими запасами сырья. Развитие металлургии в СССР происходит на основе новейших достижений науки и техники.

В решениях КПСС намечено в ближайшие годы добиться всемерного повышения качества металлов и сплавов, увеличить выпуск продукции предприятиями черной и цветной металлургии. Особое внимание уделяется наращиванию производства стали за счет использования самой передовой технологии — в кислородных конвертерах и электропечах. Планируется существенно увеличить долю получения стальных заготовок на установках непрерывного литья. Из года в год в нашей стране растет производство алюминия, меди, других цветных металлов. В партийных документах постоянно обращается внимание на важность увеличения сбора и переработки лома черных и цветных металлов. Принять участие в этом деле — долг каждого советского школьника.

ОБЩИЕ НАУЧНЫЕ ПРИНЦИПЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Изучив курс неорганической химии, вы 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.

§ 75. Связь науки и производства

Особенность современного этапа развития промышленности состоит в том, что в последние десятилетия усовершенствования старых производственных процессов и открытые учеными принципиально новые процессы быстро внедряются в производство. 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. Успехи теоретической химии и широкое использование электронно-вычислительной техники являются тем фундаментом, на который опирается развитие химического производства.

Ярким примером значения теоретической химии для химического производства может служить влияние учений о химическом равновесии и химической кинетике.

Для того чтобы достижения теории 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 с возможно более высоким выходом продукта? Какой должна быть технологическая схема производства, конструкции 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 циркуляционным методом, дала решение такой сложной задачи, как конструирование гигантских колонн синтеза аммиака с производительностью аммиака 1500 т/сут.

Связь науки с производством на современном этапе развития нашего общества кратко характеризуют формулой: наука превращается в непосредственную производительную силу.

§ 76. 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 равновесного, т. е. максимально возмож-

ного, 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 можно получить нужный продукт.

- ▲ 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 достижения высокого выхода продукта в тех случаях, когда его равновесный выход невелик.

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 поглощении оксида серы (VI), б) при синтезе аммиака.
- ▲ 2. Сопоставьте изученные вами производственные процессы, в которых стремятся к созданию большей площади поверхности соприкосновения реагирующих веществ. Какие методы применяются для увеличения площади поверхности?
- 3. На основе чего определяется оптимальная температура: а) окисления оксида серы (IV), б) синтеза аммиака, в) образования азотной кислоты из оксидов азота, г) 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 огромным разнообразием условий переработки химическими способами. Из большого числа вопросов мы здесь ограничимся постановкой только трех.

- ☐ 1. Сопоставив изученные периодические и непрерывные процессы, отметьте преимущества и недостатки тех и других.
- ▲ 2. Почему в металлургии считают целесообразным использовать аппараты большой мощности?
- 3. Что дает применение противотока?

Для повышения производительности труда и снижения себестоимости продукции химические производства механизуются.

Современные химические предприятия оснащены измерительными приборами, по показателям которых судят о температуре

и давлении, о массах и объемах 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 показания приборов передаются на общий щит. На щит ставят приборы, которые непрерывно записывают эти показания и позволяют иметь систематические данные о всех изменениях в ходе процессов. На щит выводят также всевозможные механизмы, посредством которых управляют ходом процесса, например вентили, служащие для изменения поступающих в аппараты жидких и газообразных веществ, приборы для регулирования нагревания и т. п. Благодаря централизации контроля и управления облегчается наблюдение за ходом процесса и поддержание заданного режима работы аппаратов.

Огромна роль в обеспечении оптимальных условий проведения химических реакций электронных вычислительных машин. С их помощью стало возможным полностью автоматизировать управление химическим производством. Электронные вычислительные машины мгновенно реагируют на показания приборов и обеспечивают поддержание температуры, давления, концентрации и т. д. в заданных пределах. Контроль за работой таких автоматизированных систем требует от работников химических предприятий глубоких знаний химии, физики, математики.

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 химические заводы в СССР полностью автоматизированы.

- ⌘ 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 колчедана, б) для окисления оксида серы (IV), в) для поглощения оксида серы (VI)?
5. Какой катализатор можно назвать оптимальным?
6. В чем отличие непрерывного процесса и аппарата непрерывного действия от периодического процесса и аппарата периодического действия? Приведите примеры процессов и аппаратов обоих типов, привлекая сведения и по лабораторным опытам.
7. Приведите примеры применения противотока в производстве и объясните его значение.
8. Почему поглотительные башни заполняют насадкой? Что она собой представляет?
9. Как используется теплота химических реакций? Приведите примеры.
10. Кратко охарактеризуйте роль ЭВМ в управлении химическим производством.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

1. Реакции обмена между растворами электролитов

Опыт 1. К раствору хлорида железа (III) объемом 2—3 мл прилейте раствор такого же объема гидроксида натрия. Что наблюдаете? Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций.

Опыт 2. К раствору сульфита натрия объемом 1—2 мл прилейте раствор серной кислоты такого же объема и слегка нагрейте. Осторожно понюхайте выделяющийся газ (какой это газ?) и подержите над отверстием пробирки влажную синюю лакмусовую бумажку. Как изменился цвет бумажки? Почему? Напишите полное и сокращенное ионные уравнения реакций.

Опыт 3. В раствор гидроксида натрия объемом 2—3 мл, налитый в пробирку, прибавьте раствор фенолфталеина (2—3 капли). Какая появилась окраска и почему? Затем приливайте небольшими порциями, перемешивая, раствор серной кислоты до обесцвечивания. Почему раствор обесцветился? 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 проделанных реакций.

2. Испытание растворов солей индикатором

В одну пробирку налейте раствор хлорида алюминия, в другую — карбоната натрия, в третью — хлорида натрия (объемом по 1 мл). 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. Почему? Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций.

3. Взаимодействие солей аммония со щелочами

Налейте в пробирку раствор сульфата аммония объемом 2—3 мл и добавьте столько же раствора гидроксида натрия. Нагрейте жидкость в пробирке до кипения и осторожно понюхайте выделяющийся газ. Поднесите к отверстию пробирки красную лакмусовую бумажку, смоченную водой. Как изменилась окраска лакмусовой бумажки? Почему? Напишите уравнение реакции.

4. Ознакомление со свойствами ортофосфорной кислоты, фосфатов и гидрофосфатов

Опыт 1. Налейте известковой воды объемом 10—15 мл в стакан 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:



Опыт 2. В одну пробирку насыпьте фосфат кальция, в другую — гидрофосфат кальция, в третью — дигидрофосфат кальция (по 1/4 чайной ложки). Во все пробирки прилейте по 5 мл воды и перемешайте. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемые явления.

5. Ознакомление с азотными и фосфорными удобрениями.

Качественные реакции на ион аммония и нитрат-ион

Опыт 1. Рассмотрите выданные вам образцы минеральных удобрений. Обратите внимание на различный цвет их, кристаллическое строение большинства удобрений.

Насыпьте в пробирки по 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.

Название удобрения	Химическая формула	Внешний вид	Растворимость в воде при обычной температуре

Опыт 2. Прделайте реакции, подтверждающие качественный состав аммиачной селитры. Насыпьте в пробирку аммиачной селитры объемом 1/4 чайной ложки 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 приготовленный вами раствор аммиачной селитры объемом 2—3 мл и проведите испытания, описанные в работе 3 (с. 166).

6. Ознакомление со свойствами карбонатов и гидрокарбонатов.

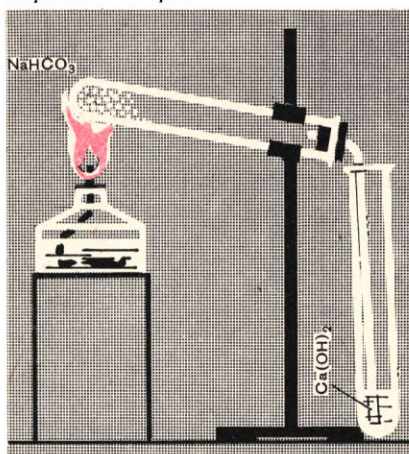
Качественная реакция на карбонат-ион

Опыт 1. В три пробирки насыпьте понемногу (чтобы только покрылось 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 спичку. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакций между карбонатами и соляной кислотой (полные и сокращенные).

Опыт 2. Соберите прибор, как показано на рисунке 57. Всыпьте в пробирку (около 0,1 ее объема) гидрокарбоната натрия, закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива так, чтобы наклон был в сторону пробки. (В каких случаях пробирку укрепляют с таким наклоном?)

Опустите конец газоотводной трубки до дна пробирки, заполненной из-

Рис. 57. Прибор для разложения гидрокарбоната натрия.



вестковой водой на 1/4 объема. Нагрейте слегка всю пробирку с гидрокарбонатом натрия, после чего нагрейте сильнее в том месте, где лежит гидрокарбонат натрия. Наблюдайте за изменениями, происходящими в пробирке с гидрокарбонатом натрия и в пробирке с известковой водой. После помутнения известковой воды поднимите штатив с прибором и оставьте его, горелку погасите. Какие вещества образовались при прокаливании гидрокарбоната натрия? Какая реакция происходила при пропускании оксида углерода (IV) в известковую воду? Напишите уравнения реакций.

Опыт 3. В пробирку налейте раствор карбоната натрия объемом 1 мл и прилейте раствор хлорида бария такого же объема. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное). К образовавшемуся осадку прибавьте разбавленной соляной кислоты объемом около 1 мл. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

Опыт 4. В пробирку налейте раствор карбоната натрия объемом 1 мл и добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное). К образовавшемуся осадку прилейте разбавленной азотной кислоты объемом 0,5 мл. Что наблюдаете? Какой газ выделяется? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

Опыт 5. 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 реактива на карбонат-ион?

7. Испытание растворов карбонатов и силикатов индикатором

Опыт 1. В одну пробирку налейте раствор карбоната натрия, в другую — силиката натрия (объемом по 1 мл).

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 на основании проведенного вами исследования о силе угольной и кремниевой кислот? Напишите уравнения реакций гидролиза указанных в опыте солей.

8. Взаимодействие металлов с растворами солей

Опыт 1. Налейте в одну пробирку раствор хлорида цинка, а в другую — хлорида меди (II) объемом примерно по 2 мл. В первую пробирку опустите кусочек меди, во вторую — кусочек цинка. Что наблюдаете? В какой из пробирок заметны изменения, свидетельствующие о происходящей реакции?

Опыт 2. Налейте в одну пробирку раствор сульфата меди, а в другую — сульфата железа (II). В первую пробирку насыпьте железные опилки, а во вторую опустите кусочек меди. Проведите те же наблюдения, какие проводили при выполнении опыта 1.

Выпишите, с какими солями вступали в реакцию цинк, железо. Может ли произойти взаимодействие между раствором сульфата железа (II) и цинком?

9. Ознакомление с образцами сплавов

Рассмотрите выданные вам образцы сплавов. Обратите внимание на блеск, цвет поверхности сплавов, на наличие у сплавов большей прочности и твердости, чем у металлов, которые образовали эти сплавы.

10. Окрашивание пламени солями натрия и калия.

Ознакомление с образцами важнейших солей натрия и калия

Опыт 1. Налейте в пробирку раствор хлорида натрия объемом 10 мл, а в другую пробирку — раствор хлорида калия такого же объема.

В пламени горелки тщательно прокалите железную проволоку. Смочите ее, опустив в пробирку с раствором хлорида натрия, и внесите в пламя горелки. В какой цвет окрасилось пламя? Проволоку промойте в соляной кислоте и снова хорошо прокалите. Теперь смочите проволоку в пробирке раствором хлорида калия и внесите в пламя горелки. В какой цвет окрасилось пламя?

Опыт 2. Рассмотрите выданные вам образцы чистых солей натрия и калия,

а также минералов, содержащих эти соли. Сравните цвет, кристаллическое строение тех и других. Сделайте выводы.

11. Ознакомление с образцами природных соединений кальция.

Превращение карбоната кальция в гидрокарбонат кальция и гидрокарбоната в карбонат

Опыт 1. Рассмотрите выданные вам образцы природных соединений кальция. Обратите внимание на цвет, кристаллическое или аморфное состояние этих соединений, прозрачность или непрозрачность вещества, твердость.

Опыт 2. Приготовьте прибор для получения оксида углерода (IV). В пробирку налейте известковой воды объемом около 10 мл и пропустите в нее оксид углерода (IV) до помутнения. Какое вещество образовалось в растворе? Продолжайте пропускание оксида углерода (IV), пока раствор не станет прозрачным. Какие реакции происходили при длительном пропускании оксида углерода (IV) в известковую воду? Напишите уравнения этих реакций.

Опыт 3. Проведите реакции по устранению жесткости воды. Для этого полученный в пробирке раствор гидрокарбоната кальция разлейте в три пробирки. В одну пробирку 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.

12. Ознакомление с образцами алюминия

и его сплавов

Рассмотрите выданные вам образцы алюминия и его сплавов. Обратите внимание на вид поверхности металла, наличие пластичности или ее отсутствие.

13. Получение гидроксида алюминия и изучение его свойств

Опыт 1. В две пробирки налейте раствор соли алюминия объемом по 2—3 мл 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 наливайте небольшими порциями раствор гидроксида натрия, взбалтывая содержимое пробирки. Что наблюдаете? Объясните наблюдаемое явление. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции.

14. Ознакомление с образцами чугуна и сталей

Рассмотрите выданные вам образцы чугуна и сталей. Обратите внимание на цвет поверхности этих сплавов, наличие или отсутствие блеска, свойство притягиваться магнитом.

15. Взаимодействие гидроксидов железа с кислотами

Опыт 1. Пользуясь имеющимися 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.

16. Качественные реакции на двух- и трехзарядные ионы железа

Опыт 1. К раствору хлорида железа (III) добавьте раствор роданида калия KCNS (соли роданистоводородной кислоты HCNS).

Как изменилась окраска раствора? Напишите сокращенное ионное уравнение этой реакции, учитывая, что один из продуктов реакции — роданид железа (III) $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ — слабо 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 — турнбулева синь $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, синего цвета, — выпадает в осадок.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНИЯТИЯ

Работа 1. Экспериментальное решение 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_3 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 растворы: 1) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , KCl ; 2) ZnSO_4 , Na_2S , NaNO_3 ; 3) AlCl_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 объемом по 1 мл. 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 иодида 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 в каждой реакции.

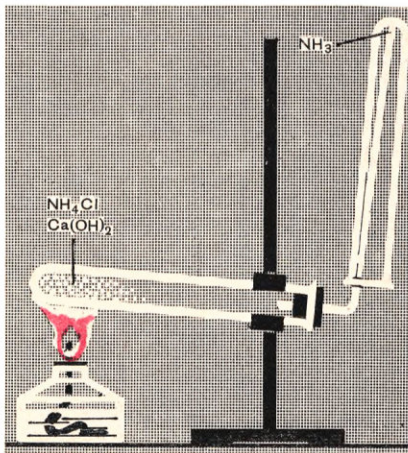
Задача 4. Пользуясь имеющимися на столе реактивами, получите: а) сульфат бария, б) гидроксид железа (III), в) карбонат магния. Напишите ионные уравнения реакций (полные и сокращенные) и дайте объяснение.

Работа 2. Получение аммиака и опыты с ним.

Ознакомление со свойствами водного раствора аммиака

Опыт 1. Соберите прибор, изображенный на рисунке 58. На лист бумаги или в небольшую фарфоровую чашку (можно ступку) насыпьте хлорида аммония и гидроксида кальция объемом по одной ложечке (ложечка для сжигания веществ). Смесь перемешайте стеклянной палочкой и высыпьте в сухую пробирку. Закрыв ее пробкой с газоотводной трубкой, укрепите в лапке штатива.

При укреплении прибора в лапке штатива обратите внимание на наклон пробирки к ее отверстию (рис. 58). На газоотводную трубку наденьте сухую пробирку для собирания аммиака.



Пробирку со смесью хлорида аммония и гидроксида кальция прогрейте сначала всю (2—3 движениями пламени), а затем нагрейте в том месте, где находится смесь. Для обнаружения аммиака поднесите к отверстию перевернутой вверх дном пробирки влажную фенолфталеиновую бумажку. Обнаружив аммиак, приблизьте к отверстию пробирки стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Что наблюдаете? Напишите уравнение реакции.

Теперь прекратите нагревание смеси. Пробирку, в которой собран аммиак, плавно снимите с газоотводной трубки, держа ее вверх дном (конец газоотводной трубки сразу же после снятия с нее пробирки с аммиаком закройте кусочком мокрой ваты).

Немедленно закройте отверстие снятой пробирки большим пальцем и опустите в сосуд с водой. Палец отнимите только под водой. Что наблюдаете? Почему вода поднялась в пробирке? Снова закройте пальцем отверстие пробирки под водой и выньте ее из сосуда.

Ответьте на вопросы: 1. Почему пробирку со смесью веществ нужно укреплять в лапке штатива в данном случае с приподнятым дном? Запись уравнения реакции между хлоридом аммония и гидроксидом кальция облегчит ваш ответ.

2. Почему аммиак собирают в перевернутую вверх дном пробирку? Какие еще газы можно собирать таким способом?

3. Что можно наблюдать, если вместо соляной кислоты поднести на палочке к отверстию пробирки с аммиаком концентрированную азотную кислоту? Напишите уравнение реакции.

4. Как доказать, что в водном растворе аммиака содержатся гидроксид-ионы?

Опыт 2. В пробирку налейте раствор аммиака в воде объемом 4—5 мл и добавьте в него 2—3 капли раствора фенолфталеина. Каков цвет раствора? Нагрейте этот раствор до кипения. Как изменился цвет раствора? Почему?

Опыт 3. Налейте в пробирку раствор аммиака в воде объемом 4—5 мл. Добавьте в него 2—3 капли раствора фенолфталеина и прилейте к нему по каплям раствор соляной кислоты до исчезновения малиновой окраски. Почему исчезла окраска? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

Опыт 4. В пробирку налейте раствор хлорида алюминия объемом 2—3 мл и добавьте раствор аммиака в воде такого же объема. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

Работа 3. Определение минеральных удобрений

1. Приготовьте таблицу для определения удобрений по образцу, помещенному на странице 174 (начертите графы, напишите в них названия удобрений).

2. Получите от учителя набор удобрений в пронумерованных пакетиках.

3. Проведите испытания каждого удобрения, указанные в таблице 13, полученные результаты запишите.

4. Сравните записанные результаты с данными таблицы для определения удобрений и назовите удобрения.

Работа 4. Экспериментальное решение задач по теме «Подгруппа азота»

Задача 1. Прделайте 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 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. Прделайте реакции, которые выражаются следующими сокращенными ионными уравнениями: 1) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$; 2) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$; 3) $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$.

Задача 7. Получите нитрат меди (II) тремя способами.

Работа 5. Получение оксида углерода (IV) и изучение его свойств.

Распознавание карбонатов

Опыт 1. В пробирку или маленькую колбу поместите несколько кусочков мрамора или мела, прилейте к ним разбавленную соляную кислоту, чтобы кусочки были погружены в нее. Закройте пробирку или колбу пробкой с газоотводной трубкой. Пропустите выделяющийся газ в пробирки: а) с водой, подкрашенной раствором лакмуса, б) с известковой водой, в) с раствором хлорида кальция. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. В пробирку налейте раствор карбоната натрия объемом 1 мл и прилейте раствор хлорида бария такого же объема. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

Опыт 3. В пробирку налейте раствор карбоната натрия объемом 1 мл и добавьте несколько капель раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

К образовавшемуся осадку налейте разбавленную азотную кислоту объемом 0,5 мл. Что наблюдаете? Напишите ионные уравнения реакции (полное и сокращенное).

Работа 6. Экспериментальное решение задач по разделу «Щелочные металлы и кальций»

1. Вам выданы три пробирки. В одной находится раствор карбоната натрия, в другой — хлорида кальция, в третьей — гидроксида кальция. Определите опытным путем, в какой из пробирок находится какой раствор.

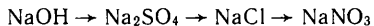
2. Вам выданы три пробирки: в одной находятся кристаллы хлорида натрия, в другой — хлорида калия, в третьей — хлорида кальция. Определите опытным путем, в какой из пробирок находится какая соль.

3. Проведите реакции, позволяющие осуществить следующие превращения:



Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций.

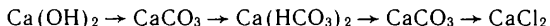
4. Проведите реакции, позволяющие осуществить следующие превращения:



Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций.

5. Вам выданы растворы карбоната калия, гидроксида кальция, серной кислоты. Получите осадки карбоната кальция, сульфата кальция. Напишите ионные (полные и сокращенные) уравнения реакций.

6. Вам выдана пробирка с известковой водой. Проведите в этой пробирке реакции, позволяющие осуществить следующие превращения:



Напишите ионные (полные и сокращенные) уравнения реакций.

Работа 7. Алюминий и его соединения

Опыт 1. В две пробирки положите стружки или кусочки проволоки алюминия и прилейте в одну из них раствор соляной кислоты, а в другую — раствор серной кислоты объемом по 3—4 мл. 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 гидроксида натрия или гидроксида калия. Если не будет происходить реакция, то пробирку слегка подогрейте. Какой газ выделяется? Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. 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.

Работа 8. Железо и его соединения

Опыт 1. Испытайте действие растворов кислот: соляной, серной и азотной на оксид железа (III). Что наблюдаете? Напишите сокращенные ионные уравнения реакций.

Опыт 2. Получите немного гидроксида железа (II). Обратите внимание на цвет осадка. Наблюдайте изменение цвета гидроксида железа (II) в местах соприкосновения его с воздухом, объясните это явление и напишите уравнение реакции.

Опыт 3. В пробирку налейте раствор хлорида железа (II) объемом около 2 мл 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?

Опыт 4. Исследуйте 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).

Работа 9. Экспериментальное решение задач по разделу «Металлы»

Задача 1. В пробирках даны хлориды натрия, калия и магния. Определите опытным путем, какое вещество находится в каждой из пробирок.

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 содержится раствор 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 — хлорид железа (III).

Задача 6. Проведите реакции, характерные для ионов железа в степени окисления +2 и +3.

Задача 7. Получите гидроксид алюминия и докажите опытным путем, что он амфотерен.

Задача 8. Выданная вам вода содержит вещества, придающие 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.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ, ОБОЗНАЧЕННЫЕ ЗВЕЗДОЧКАМИ

- С. 13,5 Обратитесь к определениям кислот и щелочей.
- С. 13,6 Больше всего ионов натрия, меньше всего ионов водорода и гидроксид-ионов.
- С. 13,7 В присутствии более сильной кислоты диссоциация молекул индикатора на ионы подавляется.
- С. 19,5 Сульфат натрия и нитрат калия.
- С. 41,4 Гидросульфат аммония.
- С. 48,6 Соль — нитрат аммония.
- С. 50,1 278 т.
- С. 50,2 2,24 кг.
- С. 51,5 Нитрат аммония.
- С. 58,6 Вначале щелочь присутствует в избытке, поэтому получается средний фосфат, который затем переходит в кислый.
- С. 58,8 Смесь 1 моль дигидрофосфата и 1 моль гидрофосфата.
- С. 68,1 0,93.
- С. 80,3 Углерод и кислород, оксид углерода (II), оксид углерода (IV).
- С. 82,4 Взвесить, обработать соляной кислотой, промыть, высушить и вновь взвесить.
- С. 86,5 Вещество X — гидроксид натрия.
- С. 86,6 Сжечь, растворить оксид в растворе щелочи и осадить кислотой.
- С. 87,7 Растворить в растворе щелочи, осадить кислотой, промыть осадок, высушить и прокалить.
- С. 125,7 Карбонат кальция.
- С. 153,9 4500 т.
- С. 161,2 Исходную смесь сплавить со щелочью или содой.

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	—	Пламя окрашивается в желтый цвет (от примесей)
2. Натриевая селитра	Крупные бесцветные кристаллы	Хорошая	Выделяется бурый газ	Наблюдается небольшое помутнение (от примесей)	Запах аммиака не ощущается	Выделяется небольшой осадок (от примесей)	Пламя окрашивается в желтый цвет
3. Сульфат аммония	Мелкие светлые серые кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	Выпадает белый осадок, нерастворимый в уксусной кислоте	Выделяется аммиак	Наблюдается небольшое помутнение	—
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	Выпадает желтый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет (от примесей)
5. Сильвинит	Розовые кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	—	Запах аммиака не ощущается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет. При рассмотрении пламени через синее стекло заметно фиолетовое окрашивание
6. Калийная соль	Бесцветные кристаллы	Хорошая	Бурый газ не выделяется	—	Запах аммиака не ощущается	Выпадает белый осадок	Пламя окрашивается в желтый цвет. При рассмотрении пламени через синее стекло заметно фиолетовое окрашивание

СОДЕРЖАНИЕ

Теория электролитической диссоциации

§ 1. Электролиты и неэлектролиты	3
§ 2. Электролитическая диссоциация солей и щелочей	5
§ 3. Электролитическая диссоциация кислот	8
§ 4. Уравнения диссоциации кислот, щелочей и солей	9
§ 5. Степень электролитической диссоциации. Сильные и слабые электролиты	11
§ 6. Свойства растворов электролитов — свойства ионов	13
§ 7. Реакции ионного обмена	16
§ 8. Общие выводы по теме «Теория электролитической диссоциации»	19
§ 9. Химические свойства кислот, оснований и солей в свете теории электролитической диссоциации	20
§ 10. Гидролиз солей	26

Подгруппа азота

§ 11. Общая характеристика химических элементов подгруппы азота	29
§ 12. Физические и химические свойства азота	30
§ 13. Взаимодействие азота с водородом	32
§ 14. Физические и химические свойства аммиака	35
§ 15. Соли аммония	39
§ 16. Производство аммиака	41
§ 17. Взаимодействие азота с кислородом. Оксиды азота	43
§ 18. Азотная кислота	46
§ 19. Химические реакции, исполь-	

зуемые для производства азотной кислоты	49
§ 20. Нитраты	50
§ 21. Круговорот азота в природе	51
§ 22. Физические и химические свойства фосфора	53
§ 23. Кислородсодержащие соединения фосфора	56
§ 24. Круговорот фосфора в природе	59

Минеральные удобрения

§ 25. Свойства минеральных удобрений	60
§ 26. Химическая мелиорация почв	63
§ 27. Азотные удобрения	63
§ 28. Фосфорные удобрения	66
§ 29. Калийные удобрения	68
§ 30. Развитие производства минеральных удобрений в СССР. Роль минеральных удобрений в выполнении Продовольственной программы	70

Подгруппа углерода

§ 31. Общая характеристика элементов подгруппы углерода	71
§ 32. Особенности строения электронной оболочки атома углерода. Аллотропные видоизменения углерода. Физические свойства графита и алмаза	72
§ 33. Адсорбция	75
§ 34. Химические свойства простых веществ, образованных углеродом	76
§ 35. Оксид углерода (II)	77
§ 36. Оксид углерода (IV), или углекислый газ	79

§ 37. Угольная кислота и ее соли	80	§ 59. Жесткость воды и способы ее устранения	126
§ 38. Круговорот углерода в природе	83	§ 60. Общая характеристика элементов главной подгруппы III группы	128
§ 39. Физические и химические свойства кремния	83	§ 61. Алюминий	129
§ 40. Кислородные соединения кремния	84	§ 62. Применение алюминия	132
§ 41. Коллоидные растворы	87	§ 63. Свойства оксида и гидроксида алюминия	133
§ 42. Силикатная промышленность	90		
§ 43. Сравнение свойств водородных соединений неметаллов разных групп	93		

Общие свойства металлов

§ 44. Строение металлов — простых веществ	96
§ 45. Физические свойства металлов	98
§ 46. Сплавы	100
§ 47. Химические свойства металлов	102
§ 48. Электрохимический ряд напряжений металлов	103
§ 49. Электролиз	107
§ 50. Практическое применение электролиза	111
§ 51. Коррозия металлов	112

Металлы главных подгрупп периодической системы элементов

§ 52. Щелочные металлы	116
§ 53. Соединения щелочных металлов в природе, их применение	118
§ 54. Общая характеристика элементов главной подгруппы II группы и образованных ими простых веществ	119
§ 55. Магний	120
§ 56. Кальций	121
§ 57. Соединения магния и кальция	122
§ 58. Соединения магния и кальция в природе, их применение	125

Металлы побочных подгрупп периодической системы химических элементов

§ 64. Особенности строения электронных оболочек атомов металлов побочных подгрупп	136
§ 65. Зависимость свойств оксидов и гидроксидов металлов побочных подгрупп от степени окисления химического элемента	137
§ 66. Железо	140
§ 67. Свойства гидроксида железа (II) и гидроксида железа (III)	143
§ 68. Применение железа	144
§ 69. Понятие о металлургии	147
§ 70. Способы промышленного получения металлов	148
§ 71. Производство чугуна	150
§ 72. Производство стали	154
§ 73. Производство алюминия	158
§ 74. Развитие металлургической промышленности в СССР	161

Общие научные принципы химического производства

§ 75. Связь науки и производства	162
§ 76. Некоторые закономерности химической технологии	163

<i>Лабораторные опыты</i>	166
<i>Практические занятия</i>	170
<i>Ответы на задачи, обозначенные звездочками</i>	173

БЕСПЛАТНЫЕ УЧЕБНИКИ ВРЕМЕН СССР

**БОЛЬШАЯ БИБЛИОТЕКА
НА САЙТЕ
«СОВЕТСКОЕ ВРЕМЯ»**

SOVIETIME.RU

СКАЧАТЬ

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, К

ИОНЫ	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Ba^{2+}
OH^-		P	P	P	-	P
NO_3^-	P	P	P	P	P	P
Cl^-	P	P	P	P	H	P
S^{2-}	P	P	P	P	H	P
SO_3^{2-}	P	P	P	P	M	M
SO_4^{2-}	P	P	P	P	M	H
CO_3^{2-}	P	P	P	P	M	H
SiO_3^{2-}	H	-	P	P	H	H
PO_4^{3-}	P	-	P	P	H	H
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P

P – РАСТВОРИМЫЕ
(БОЛЬШЕ 1г в 100г воды);

M – МАЛОРАСТВОРИМЫЕ
(ОТ 0,001г ДО 1г В 100г ВОДЫ)

СЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}
М	М	Н	Н	-	М	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р
-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
М	Р	М	-	-	Н	М	-	-
М	Р	Р	Р	-	М	Р	Р	Р
Н	М	М	-	Н	Н	Н	-	-
Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-
Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Н — НЕРАСТВОРИМЫЕ
(МЕНЬШЕ 0,001г в 100г воды);

- — РАЗЛАГАЮТСЯ ВОДОЙ
ИЛИ НЕ СУЩЕСТВУЮТ