

НАРОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КУЛЬТУРЫ



Д.И.ЛЕДОВСКИЙ

К ИСЛОРОД и ВОДОРОД

10

1962

НАРОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КУЛЬТУРЫ

Д.И.ЛЕДОВСКИЙ

К **ИСЛОРОД** **и** **ВОДОРОД**

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ»
Всесоюзного общества по распространению
политических и научных знаний
Москва 1962

История открытия кислорода

Много веков прошло с тех пор, как человек познакомился с огнем, с его свойствами. Первобытные люди научились готовить пищу на огне. Такая пища вкусней, она лучше усваивается и ускоряет развитие мозга. Огонь убивал паразитов, часто обитающих в сырых продуктах. Он избавил наших отдаленных предков от холода, создал уют у домашнего очага, у костра охотников. Покорение огня, познание его свойств было поистине великим событием в жизни первобытного человека. Оно ознаменовало грандиозный скачок в развитии общества. Не случайно в легендах, сказках, пословицах и загадках огонь и пламя нашли себе яркие образы. «Революционер для меня — носитель Прометеева огня», — писал Горький. Прометей — герой греческой мифологии, легендарный титан, якобы похитивший огонь у богов для людей, за что был жестоко наказан.

Огонь дал в руки человека замечательный пластический материал — металл. Металл помог усовершенствовать орудия труда, охоты, защиты и нападения. Думается, что уже первые «открыватели» огня начали искать ответы на вопросы, почему одни материалы горят, а другие нет, и какие именно, что такое огонь и откуда это удивительное, радостное тепло, выпускаемое им, откуда этот яркий свет, разгоняющий темноту, отпугивающий диких зверей... Много давалось всяких объяснений, и многие были близки к истине. Так, китайский мыслитель VII в. Мао-Хоа считал, что воздух состоит из двух частей: газа, поддерживающего горение и дыхание, и газа, не поддерживающего ни горения, ни дыхания, в котором гаснет и пламя, и жизнь.

Много столетий прошло с тех пор... Научно объяснять процессы горения и дыхания начали только в первой половине XVIII в.

Ученые XVIII века придерживались исторически необходимой, оправданной, но неправильной теории горения. Немецкий химик Шталь (1660—1734) полагал, что в состав горючих тел

входит флогистон — материя, которая придает им свойство гореть. При горении флогистон улетучивается из горящего вещества, и поэтому продукты горения уже больше не горят, как не горят вообще тела, лишенные флогистона.

В 1756 г. Ломоносов опубликовал результаты своих опытов, с исчерпывающей ясностью опровергающие флогистонную теорию. Он ввел в химические опыты строгий критерий — весы. Оказалось, что окалина — то, что получается после прокаливания металла, весит больше, чем сам металл. А по флогистонной теории вес должен был уменьшиться — ведь флогистон улетучивался! Ломоносов доказал, что никакого флогистона из металла не выделяется. Наоборот, металл соединяется с некоторой частью воздуха. Если прекратить доступ свежего воздуха, то прекратится и окисление металла. Сторонники флогистона с упорством защищались. Чтобы выйти из создавшегося противоречия, они приписали флогистону поистине «замечательное» свойство — отрицательный вес! И как будто все объяснилось: горящее вещество теряет отрицательно весящий флогистон, следовательно, продукт горения должен стать тяжелее.

Но практика настоятельно требовала серьезного объяснения опытных фактов. Понадобилось более глубокое, отвечающее требованиям действительности изучение проблемы горения. Между флогистонной теорией и практикой возникло непримиримое противоречие.

Как велика взаимосвязь между теорией и практикой, свидетельствует то, что открытие кислорода затормозилось из-за неумения собирать газы, изолировать их от внешнего воздуха. Дело доходило до того, что первые исследователи собирали газы в животные пузыри, подобно тому, как теперь надувают водородом воздушные шары.

Открытие кислорода приписывают Пристли (1733—1804). У него была лаборатория, оборудованная приборами для собирания газов. Большая его заслуга уже в том, что он собирал их не над водой, а над ртутью. Ртуть — довольно устойчивый металл. При обычной температуре она не соединяется с кислородом и практически не растворяет газы. В этом отношении ртуть превосходит воду, которая гораздо лучше растворяет газы, а порой и химически видоизменяет их.

Пристли испытывал физиологическое действие кислорода на себе и на мышах. Он устанавливал, что после вдыхания кислорода некоторое время ощущается приятная легкость. Мыши в герметически закрытой банке с воздухом задыхаются быстрее, чем в банке с кислородом. На основании этих наблюдений Пристли предсказал будущее значение кислорода для лечения легочных заболеваний и для усиления жара пламени в горне. Он нашел некое единство, сходство между процессами горения и дыхания. И, таким образом, намети-

лась обширная программа исследований. Но Пристли, как и другие исследователи, так и не узнали, по словам Энгельса, что оказалось у них в руках. Они только описали кислород, даже не догадываясь, что они описали. Пристли до конца дней своих остался приверженцем флогистонной теории. Открыл кислород и дал ему имя Лавуазье (1743—1794).

В 1774 г. Пристли посетил Лавуазье в Париже, сообщил ему о своих открытиях и наблюдениях и подсказал счастливую мысль воспользоваться для опытов ртутью, а не свинцом, как это делал Лавуазье. Ртуть при не очень сильном нагревании соединяется с кислородом, превращаясь в окалину, красную окись ртути. А окись ртути при прокаливании выше 400° опять разлагается на ртуть и свободный кислород. Свинец же прочно соединяется с кислородом, и освободить их друг от друга так просто не удастся.

И Лавуазье, второй раз после Ломоносова, поставил свой знаменитый опыт, продолжавшийся 12 дней.

Он нагревал ртуть в реторте. При кипении образовывалась ее красная окись. Когда реторту охладили, оказалось, что воздуха в ней убывало почти на $\frac{1}{6}$ его объема, а остаток ртути весил меньше, чем перед нагревом. Но когда разложили окись ртути сильным прокаливанием, все вернулось: и недостача ртути, и «исчезнувший» кислород.

Лавуазье назвал газ «оксигениум», что значит «рождающий кислоты». Русское слово «кислород» как нельзя лучше переводит это название. Французский ученый ошибочно полагал, что кислород обязательно входит в состав кислот. Теперь хорошо известны кислоты, лишенные кислорода, например соляная, сероводородная, синильная и др.

Водород и первое знакомство с ним

Водород известен с XVI в. Алхимики заметили, что при взаимодействии железных опилок с соляной или серной кислотой выделяется «горючий воздух», или «искусственный воздух». Это был водород. Однако его все-таки считали воздухом, получившим почему-то способность гореть.

Но вот (вслед за Ломоносовым) сторонник точных измерений Кавендиш выделил водород из серной и соляной кислот железом, цинком, оловом. Он собирал его в газометре и узнал, что при горении «горючего воздуха» образуется чистая вода.

Однако окончательное суждение о «горючем газе», так же как и о кислороде, принадлежит Лавуазье. Он повторил опыт Кавендиша, поставил новые опыты и доказал, что «горючий воздух» — это простое вещество, что вода не простое тело, а химическое соединение двух элементов — водорода и кисло-

рода. Лавуазье дал имя «горючему воздуху» водороду — «рождающий воду».

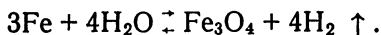
Интересны первые русские наименования водорода: «водотворный газ», «водотвор». Легкость водорода, пожалуй, поразила первых наблюдателей больше, чем остальные его свойства. Думали даже, что он и есть тот таинственный с «отрицательным весом» флогистон, который, проникая в тела, сообщает им способность гореть.

Водород — самый легкий газ. При нормальных условиях — 0° и давлении 760 мм ртутного столба — 1 л чистого водорода весит 0,089870 г. Он в 14,38 раза легче воздуха.

В 1794 г. к водороду возник чисто военный интерес. В то время уже были изобретены воздушные шары, наполненные горячим воздухом, — монгольфьеры. Их называли так в честь братьев французов Монгольфье, совершивших первый полет на таком аэростате в 1783 г.

Преимущества водорода перед нагретым воздухом были очевидны. Нагретый воздух обладал подъемной силой, пока он не остывал до температуры окружающего воздуха. Следовательно, чтобы совершить более или менее длительный полет, надо было под отверстием аэростата в гондоле пилота поддерживать огонь, подогревать воздух. Конечно, это было опасно и приводило к трагическим катастрофам. А водород всегда будет легче воздуха более чем в 14 раз. И его не надо нагревать, наоборот — беречь от огня.

Лавуазье разработал промышленный способ получения водорода, названный «железо-паровым». Заключался он в следующем. Пары воды из котла поступали в железные трубы, наполненные железными стружками. Трубы накалялись в жаровнях. Протекала химическая реакция вытеснения водорода железом из воды с образованием железной окалины:



Избыток водяных паров, непрерывно поступающих в трубу, проходил через холодильник, а водород по трубам направлялся в аэростат и надувал его.

Когда железо израсходуется, его опять можно получить из накалиной окалины, если через трубу пропустить светильный газ. Уравнение показывает, что $3 \times 56 = 168$ г железа могут вытеснить 8 г водорода, или $4 \times 22,4 = 89,6$ л водорода.

Аэростаты, наполненные водородом, применили впервые революционные войска Франции в битве при Флёрюсе в 1794 г.

В войнах 1904—1905 и 1914—1918 гг. привязанные канатами аэростаты служили главным образом для наблюдения за прицельностью артиллерийского огня, за передвижением войск. Во время Великой Отечественной войны 1941—1945 гг. они защищали военные объекты от авиации противника. Лет-

чики, опасаясь столкновений с аэростатом и канатами, летали на большой высоте, поэтому их бомбовые удары в значительной мере теряли прицельность.

Первый в мире полет на аэростате с научной целью совершил наш соотечественник ученый Я. Д. Захаров в 1804 г. А в 1887 г. замечательный ученый Д. И. Менделеев для наблюдения солнечного затмения и изучения воздуха один поднялся в воздух. У него не было опыта в управлении аэростатом, а пилот считал условия полета неблагоприятными и отказался лететь. Об этом событии невозможно читать без волнения и радостного чувства гордости за Человека.

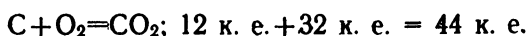
Основа учения об атомах и молекулах

Когда возникла задача отыскания веса атомов и молекул различных веществ, то вначале было решено положить равным единице вес атома водорода и сравнивать с ним другие атомы и молекулы.

Так появилась «водородная единица». Но потом оказалось, что она неудобна хотя бы уже потому, что атомные веса других элементов получались не очень близкими к целым числам. Например, атомный вес кислорода оказался равным около 15,87 водородных единиц. Тогда решили положить атомный вес кислорода равным целому числу 16 и сравнивать веса всех атомов и молекул с так называемой «кислородной единицей» (к. е.). Это масса $1/16$ части атома кислорода. В абсолютных единицах она равна $0,000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 166\ 035\ \text{г} = 1,66035 \cdot 10^{-24}\ \text{г}$.

Нелегко представить себе такую «тяжесть»! Трудно назвать такие величины, трудно с ними оперировать. Несравненно удобней пользоваться к. е. Когда мы в системе элементов находим символ, например натрия, то мы узнаем о нем очень многое, и в первую очередь его порядковый номер (11) и атомный вес (23 к. е.). Если понадобится, то можно рассчитать и абсолютный вес атома натрия: $23 \cdot 1,66035 \cdot 10^{-24}\ \text{г}$. Но такая необходимость встречается очень редко. Если известна формула сложного вещества, то нетрудно подсчитать его молекулярный вес. Например, формула углекислого газа CO_2 . Один атом углерода — 12 к. е. Два атома кислорода — $2 \cdot 16 = 32$ к. е. В сумме это составит $12 + 32 = 44$ к. е.

Но в практической деятельности мы привыкли обращаться с граммами, килограммами, тоннами. Оказалось очень удобным ввести в практику понятие о «грамм-атоме» и «грамм-молекуле». Поясним это на примере окисления углерода:



Очевидно, будет совершенно справедливо, не нарушая правила пропорциональности, прочесть это уравнение так: 12 г углерода и 32 г кислорода, соединяясь, образуют 44 г углекислого газа. Называют 12 г углерода «грамм-атомом» этого элемента, а 32 г кислорода и 44 г углекислого газа — «грамм-молекулами». Словом, грамм-атом — это количество граммов элемента, численно равное его атомному весу в кислородных единицах, а грамм-молекула соответственно равна молекулярному весу сложного вещества.

Изучение свойств кислорода и водорода положило начало решению вопроса, почему атомы различных элементов соединяются друг с другом в различных количественных соотношениях. Когда научились выражать состав сложных веществ химическими формулами, появилось и понятие «валентности» атомов элементов.

В курсах общей и физической химии детально рассматривается, как развивалось учение о строении атомов и образовании молекул. Здесь мы воспользуемся некоторыми готовыми выводами этого учения.

Чтобы построить схематическую модель атома элемента, надо воспользоваться следующими данными системы элементов Д. И. Менделеева:

1) порядковый номер элемента (Z). Он численно совпадает с величиной положительного заряда ядра, иначе говоря, с числом протонов (p^+). Масса протона очень близка к 1 к. е., а заряд принят равным $+1$;

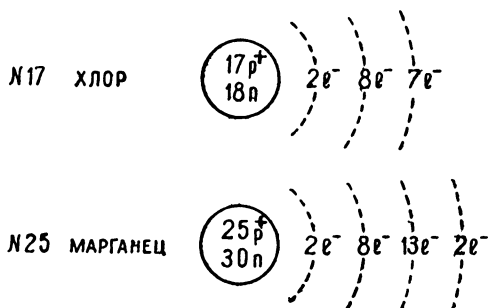
2) атомный вес (A). Разность $A-Z$ равна числу нейтронов в ядре. Масса нейтрона (n) весьма мало отличается от массы протона, но примерно в 1836 раз тяжелее электрона (e^-). Поэтому практически вся масса атома сосредоточена в его ядре;

3) номер периода, в котором находится элемент. Он указывает на число электронных слоев, в которых движутся планетарные электроны;

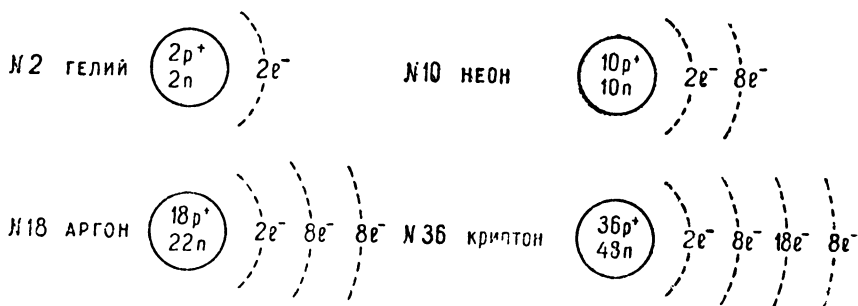
4) номер группы, в которой находится элемент. Он указывает на очень важное число валентных электронов, т. е. тех электронов, которые непосредственно участвуют в образовании молекул. При этом если элемент находится в первой (верхней) половине периода, то во внешнем слое не может находиться более двух валентных электронов, — остальные внедряются в предпоследний слой, ближе к ядру, и поэтому они не столь деятельны, как самые внешние электроны.

Модели атомов, пусть даже весьма приближенные, дают возможность судить об очень многом. Вглядитесь в систему элементов, сравните модели, например хлора и марганца. Кружочками обозначены ядра атомов. Указано, сколько протонов (p) и нейтронов (n) в ядре, пунктиром обозначены электронные слои и указано число электронов в слое.

В атоме хлора 7 валентных электронов — почти предел для внешнего слоя, где может находиться максимум 8 электронов. Это указывает на то, что хлор типичный и очень активный металлоид (неметалл). В атоме марганца тоже 7 валентных электронов, но во внешнем слое только 2 из них, остальные — в предпоследнем. Небольшое число электронов во внешнем слое — прямое указание на то, что в марганце металлические свойства преобладают над металлоидными. Практика это подтверждает: марганец хорошо известен в металлургии, а хлор — агрессивный газ, разрушающий металлы.



Обратите внимание на модели атомов инертных газов.

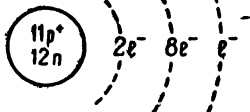


За исключением гелия, у всех них внешний слой занимают 8 электронов. Такая закономерность не может быть случайной: она является причиной необычайной пассивности и устойчивости этих атомов.

Только атомы инертных газов поразительно устойчивы, и их находят поэтому в природе в свободном состоянии. Все остальные атомы — более или менее неустойчивы. Поэтому в земных условиях так мало свободных атомов: вступая в соединение друг с другом в разнообразных сочетаниях, они образуют молекулы — системы, относительно более устойчивые.

Чтобы неустойчивому атому превратиться в систему более стойкую ему, очевидно, надо «скопировать» инертный газ, построить внешний электронный слой, как у инертного газа.

Посмотрите, как это достигается. В земных условиях ато-

мы натрия № 11 Na  в свободном виде не

существуют. Не существуют в свободном состоянии и атомы хлора (№ 17 Cl). Но миллиарды лет в океанах, в твердой земной коре и очень много лет в крови животных существует весьма прочное их сочетание — хлористый натрий Na^+Cl^- (поваренная соль). опытом легко доказать, что в этом соединении частицы натрия заряжены положительно, а частицы хлора — отрицательно. Представим себе, что атом натрия теряет один электрон:

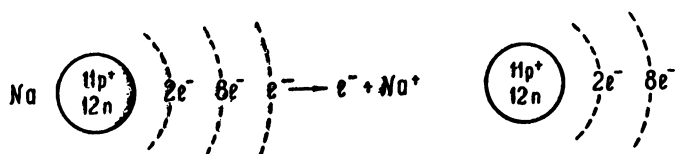
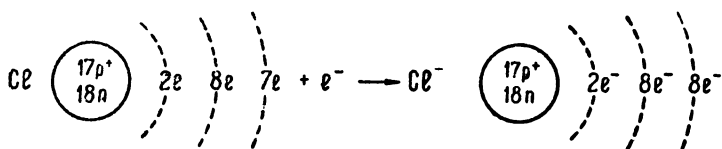
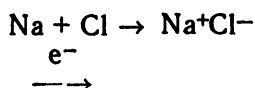


Схема показывает, что в этом случае атом натрия превратится в положительно заряженную частицу, катион (Na^+). Теперь сравним электронные оболочки катиона натрия с атомом неона: катион натрия действительно очень похож на инертный газ и поэтому является устойчивой системой.

Обратимся к хлору. Пусть к атому хлора присоединится один электрон:



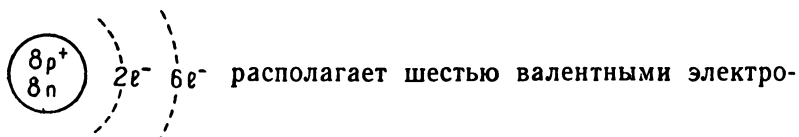
Тогда атом превратится в отрицательно заряженную частицу — анион (Cl^-). Таким образом, образование хлористого натрия можно представить как результат передачи электронов от натрия хлору, в результате чего образуются более устойчивые, противоположно заряженные и потому притягивающиеся друг к другу частицы:



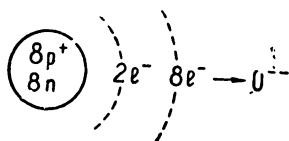
Атомы металлов бедны валентными электронами во внешнем слое и склонны отдавать их неметаллам, более богатым ими.

Принято называть частицу, отдающую электроны, восстановителем, а принимающую — окислителем. И то, что мы привыкли называть горением, окислением, дыханием, — по существу окислительно-восстановительный процесс передвижения электронов от восстановителя к окислителю.

Кислород — один из сильных окислителей. Его атом



нами. Присоединив к себе два электрона, он «скопирует» неон и станет отрицательным двухвалентным анионом:

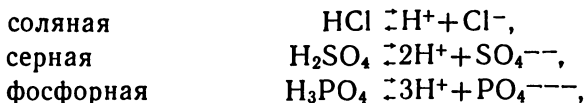


Обширен мир соединений, в образовании которых участвует как окислитель — кислород и как восстановитель — водород и металлы. Деятельность электронов разнообразна и форма ее неисчерпаема. Мы рассмотрели здесь весьма приблизительно только то, что непосредственно относится к рассказу о кислороде как окислителе.

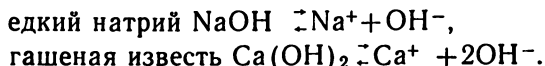
Имеются случаи, когда при окислении нет окончательной передачи электронов «в полное владение» от восстановителя к окислителю, но все же электроны более сдвинуты к одному из компонентов молекулы. Тогда не получится ионов, и тот полюс молекулы, куда сдвинуты электроны, станет отрицательным, а противоположный — положительным. Такие молекулы называют диполями.

Самые интересные диполи, пожалуй, молекулы воды. Если вертикально падающую струю воды поместить между полюсами магнита, то она тотчас изменит вертикальное падение на «завихренное». Все это можно сфотографировать, и физики тогда могут математически строго рассчитать, насколько мощное магнитное поле образует отдельная молекула воды. Жидкая вода, однако, представляет собой не только сочетание дипольных молекул. Наряду с ними в ней беспорядочно движется, правда, очень немного водородных и гидроксильных (OH^-) ионов. Ионы — переносчики электрических зарядов, но так как в воде их очень мало, то использовать воду (химически чистую!) как проводник электрического тока не удастся. Однако она необходима для образования большинства кислот, оснований, вообще говоря хороших электролитов, так как они образуют достаточно много переносчиков

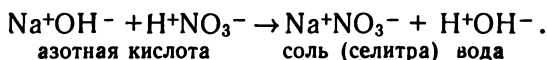
электротока. Обратите внимание, что кислоты в воде диссоциируют с образованием водородных ионов, например,



а основания — с образованием гидроксильных ионов:



Но ведь эти ионы имеются в воде! Так что же такое вода? Что это за вещество, которое нужно для образования резко противоположных, «не терпящих друг друга» веществ? Ведь стоит только встретиться кислоте с основанием, как они тотчас уничтожают друг друга, образуя новый электролит—соль и ту воду, которая нужна была для их образования:



Вода — нейтральное тело, потому что она — замечательное единство двух противоположностей: H^+ -иона, обязательной составной части кислоты, и OH^- -иона — составной части основания. Значит, воду можно назвать столько же кислотой, сколько и основанием? Конечно, это так!

Рассказ о воде — рассказ о жизни, о деятельности рек, озер, океанов, о процессах, протекающих в твердой земной оболочке, это — неисчерпаемый рассказ о значении воды в промышленности. Но это не входит в задачи нашей книжки.

Некоторые окислы и их свойства

Окислов очень много, их свойства и применения необычайно разнообразны. Поэтому остановимся только на некоторых из них.

Всем хорошо известна двуокись кремния, или кремнезем SiO_2 . Кто не знает речного, озерного, морского песка? Какие громадные площади в пустынях покрыты песком! Медленно, но неотвратимо разрушаются водой, углекислым газом вулканические горные породы — граниты, гнейсы, базальты, слюда, содержащие в своем составе кремний, и среди продуктов разрушения накапливаются громадные количества песка — кремнезема. В отдельных случаях кремнезем образует красивые, в особенности в полировке, дорогие камни — яшму, агат, опал, или прозрачные, как стекло, шестигранные кристаллы горного хрусталя, или такой же формы аметисты, их ценят за игру фиолетово-розово-красных отраженных лучей света.

Если из кварца вырезать пластинку, закрепить ее между

двумя брусками и поместить в переменное электрическое поле, то размеры пластинки будут изменяться с такой же частотой, с какой меняется электрическое поле. Пластика будет вибрировать, вибрация передастся воздуху, и можно, меняя частоту электрического поля, заставить пластинку «петь». Высота тона будет тем выше, чем больше частота переменного электрического поля. Современная электротехника позволяет создавать переменные токи в сотни миллионов колебаний в секунду. Звуковые волны с такой частотой называют ультразвуковыми. Мы их не слышим. В технике же они нашли широкое применение. Они разрушают сложные молекулы, убивают мелких животных, влияют на скорость химических реакций, помогают избавиться от накипи в котлах, ускоряют прорастание семян, находят дефекты в металлических изделиях и даже фотографируют в темноте с увеличением в несколько тысяч раз невидимые и очень маленькие объекты.

Если кварцевую пластинку подвергать сжатию, то в ней возникает электрическое поле, называемое «пьезоэлектричеством». Это свойство кварца используется в радиотехнике.

Кварц обладает и другими драгоценными свойствами. В отличие от обычного стекла он пропускает ультрафиолетовые лучи. Они очень нужны в физике, химии, биологии, медицине и пр. Если баллон для электрической лампочки сделать из кварцевого стекла, то она пропустит ультрафиолетовые лучи от накаливающей нити, и под ней можно будет загорать, как на пляже Черного моря. Посуда, изготовленная из кварца, не трескается, даже если ее сильно нагреть и сразу погрузить в холодную воду. Химикам часто приходится вести реакцию при высоких температурах и потом быстро и резко охлаждать прибор. Во многих случаях приборы из кварца незаменимы. Видите, как разнообразны физические свойства такого простого по составу вещества, как SiO_2 !

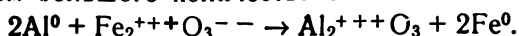
Интересны и его химические свойства. Сплавленный с едким натрием, кремнезем образует растворимое стекло. Его прибавляют для улучшения моющих свойств к мылу. Им пропитывают ткани для декораций в театрах, древесину — и они теряют способность воспламеняться.

Оксид алюминия, или глинозем, — один из продуктов разрушения глины. В природе это или боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ценнейшая алюминиевая руда, или безводная окись, прозрачная, ярко-красного цвета — драгоценный камень рубин, или василькового цвета сапфир — не менее драгоценный камень, или сплошные темные массы корунда, твердость которого немного уступает алмазу.

Корунд употребляется для заточки и полировки металлов, рубиновые подшипники — в часовых и других точных механизмах.

Алюминий — сильный восстановитель. Он легко передает

свои валентные электроны тяжелым и тугоплавким металлам, освобождая их из окисей. Так готовились, в частности, зажигательные бомбы. Размолотую смесь окиси железа и алюминия насыпали в металлический футляр, прилаживали запальное устройство и сбрасывали с самолетов. При ударе срабатывало запальное устройство, и начиналась бурная, с выделением большого количества тепла и света реакция:

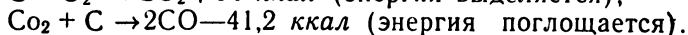
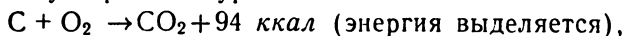


Расплавленное, нагретое выше 3000° железо протекало сквозь перекрытия крыш и вызывало пожары. Примерно такое же, несколько видоизмененное устройство применяется и в мирных целях: расплавленное железо выливают в стык между рельсами и сваривают их.

Если бы не окись алюминия, то вряд ли он получил бы такую известность в современной металлургии. Дело в том, что алюминий очень активный металл. Он разрушается, и очень быстро, даже водой, вытесняя из нее водород и превращаясь в белую рыхлую массу гидроокиси алюминия.

Тем не менее алюминий завоевал славу устойчивого металла и широко применяется — от самолетостроения до изготовления кухонной посуды. Объясняется это тем, что алюминий защищает сам себя: на его поверхности всегда имеется тонкая, но весьма прочная, компактная пленка окиси. Эта защитная пленка препятствует дальнейшему окислению и разрушению металла.

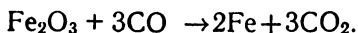
В земной коре сосредоточены окислы, добывание и обработка которых ведется с древнейших времен, например Fe_3O_4 — магнитный железняк, Fe_2O_3 — красная железная руда, SnO_2 — оловянная руда, Al_2O_3 — составная часть бокситов. Из этих руд только алюминий — металл авиации — добывается электролизом, а железо и олово — главным образом огненным способом с помощью кокса. Чтобы освободить железо из его руд, надо, как видно, отнять от них кислород. И как это ни странно звучит, но чтобы отнять кислород, нужно его же участие. В доменных печах кислород воздуха превращает кокс в окись углерода по уравнениям:



Сложим эти уравнения:



В результате этих двух следующих друг за другом процессов освобождается избыток энергии в расчете 52,8 ккал на каждые 24 г углерода. Выделяющаяся энергия нужна для следующих реакций, в итоге которых освобождается железо и образуется углекислый газ:



Практика показала, что для получения 1 т железа требуется до 16 тыс. м³ воздуха. А для получения 1 т меди еще больше — до 57 тыс. м³. Какие же громадные массы воздуха с помощью естественной тяги и воздухоудных машин передвигаются сквозь домну! Это ненасытные сооружения, непрерывно требующие грандиозных количеств руды, кокса, добавок — флюсов, облегчающих выплавку металла, и воздуха.

Но человека уже не удовлетворяет просто воздух для металлургических процессов. Ведь в воздухе 23,14% кислорода и 75,51% азота (по весу). Азот никак не участвовал в выплавке металла. Вернее, участвовал, но приносил только вред. Во-первых, азот нагревается в домне и значительная часть этого тепла бесполезно пропадает. Во-вторых, он замедляет процесс выплавки металла и часто ухудшает качество металла при выплавке из чугуна стали.

Вспомните, что Пристли предсказывал использование кислорода для усиления «жара горна». О применении воздуха, обогащенного кислородом, в металлургии убедительно писал Д. И. Менделеев. И вот теперь громадные количества кислорода, освобожденного от инертного азота, добываются, чтобы примешать его к воздуху и этим усилить «жар горна», повысить эффективность освобождения металлов из руд, обработать их, сократить время.

Кислород стал могучим ускорителем в производстве металла. Применение его значительно увеличило выплавку чугуна и в первую очередь стали. Многие века кислород находился как бы «в резерве», и вот теперь он занимает прочные позиции в борьбе за металл.

Применение этого замечательного газа позволило быстрее поднять в домне, мартеновских печах температуру до необходимого уровня, полнее использовать топливо и тем самым сэкономить его. В комбинации же с таким беззольным топливом, как природный газ метан, кислород вдвое сокращает время на получение стали в мартеновских печах. Причем это в сущности первые шаги самого последнего времени, и, надо сказать, многообещающие шаги.

В доменных печах большие количества колошникового горячего и горючего газа поднимаются кверху и через систему труб направляются в воздухонагреватели для подогревания воздуха, поступающего в домну. Если повысить количество кислорода в воздухе до 35% вместо обычных 23,14% и вдувать его в домну, то теплотворная способность колошникового газа значительно повышается, так как улучшается его состав и он обогащается горючими газами, в особенности окисью углерода.

Окись углерода — важнейшая составная часть так называемого генераторного газа. Таким образом, расходы на получение кислорода и его эксплуатацию окупаются тем, что

домна становится не только сооружением для более быстрой выплавки чугуна, но и газогенератором, превращающим твердое топливо — кокс в хорошее газообразное топливо — генераторный газ. Если же плавку вести не с коксом, а с торфом, то получается колошниковый газ, почти не уступающий по теплотворной способности природному светильному газу, который не только может быть сожжен, но и использован в химической промышленности для получения жидкого топлива, масел, эфиров, пластмасс и многого другого.

Некоторые окислы приходится получать заводским способом, так как природа не снабжает нас ими. Прежде всего это сернистый газ SO_2 , серный ангидрид SO_3 , окись азота NO и двуокись азота NO_2 .

Мы говорили, что атмосферный азот — балласт, уносящий бесполезно значительную долю тепла, и что он даже вреден при выплавке стали, так как, проникая в нее, образует соединения с железом, вредно влияющие на механические свойства стали. При воздушном дутье в сталь проникает до 0,03% азота, а при продувке воздухом, обогащенным кислородом, количество азота снижается до 0,008%, т. е. почти в 4 раза. На это нельзя было не обратить внимания. По-видимому, практически полностью удалить азот из стали удастся, когда начнут готовить для дутья искусственные смеси из кислорода, смешанного с безвредными газами, например углекислым газом, водяным паром. Опыты уже проводились и дали положительные результаты.

Обогащение воздуха кислородом имеет еще одно немаловажное преимущество. Он уменьшает количество балластного азота и этим сокращает объем воздуха. Само собой разумеется, что по объему воздуха с повышенным содержанием кислорода понадобится меньше, чем обычного воздуха. Это облегчает дутье, упрощает управление потоками воздуха газообразными продуктами в процессе плавки и переработки чугуна. Облегчает и выделение из отработанных газов полезных составных частей.

Несомненного внимания заслуживают окислы серы и азота. Они получаются в громадных количествах. Первый из них — сернистый газ — получается сравнительно просто: сжигают серу $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ или обжигают сернистые соединения металлов, такие, как FeS_2 — серный колчедан, или пирит, PbS — сернистый свинец (галенит), CuFeS_2 — медный колчедан и т. д. Обжиг этих соединений — неизбежная операция, так как сера — вредная примесь, резко ухудшающая качество металлов и их сплавов. При обжиге образуется и улавливается сернистый газ SO_2 . Свободную серу не сжигают. Часть сернистого газа расходуется на белиение тканей, на изготовление солей сернистой кислоты. Отметим две соли: Na_2SO_3 — сульфит натрия, применяется в фотографии как составная

часть проявителя, и Са (HSO₃)₂ — бисульфат кальция, применяется в производстве бумаги и картона из древесины.

Несравненно большая часть сернистого газа расходуется на производство серного ангидрида и особенно серной кислоты.

При температуре около 400° в присутствии катализаторов — окислов ванадия или металлической платины — сернистый газ присоединяет к себе кислород воздуха и превращается в серный ангидрид.

Из него в дальнейшем готовят серную кислоту. Значение этой кислоты в народном хозяйстве исключительно велико. Достаточно сказать, что она нужна для получения анилиновых красок, удобрений, взрывчатых веществ, эфиров, для переработки нефти и многих других целей. Серная кислота — основа химической промышленности.

Несравненно сложнее получение окиси азота (NO). Из формулы видно, что ее молекула состоит из одного атома азота и одного атома кислорода. Оба эти газа входят как главные составные части в состав воздуха. Следовательно, воздух — прекрасное, всюду имеющееся, не требующее перевозки и складских помещений сырье. Да, все это так. Но до сих пор получение NO непосредственно из воздуха остается труднейшей задачей. Виновик этому — азот. Его очень трудно зажечь, т. е. заставить соединиться с кислородом.

Вглядитесь в уравнение реакции образования окиси азота:



Во-первых, эта реакция протекает с поглощением энергии, что, конечно, связано с техническими трудностями снабжения ею системы из азота и кислорода. Во-вторых, знак \rightleftharpoons показывает, что этот процесс обратим, т. е. реакция идет и слева направо и справа налево и никогда не доходит до конца, а до некоторого предела, зависящего от условий производства — давления, температуры. Оказывается, что при обычных температурах окись азота так медленно разлагается на азот и кислород, что ее можно считать весьма устойчивым соединением, но при температуре 3000° она разлагается с большой скоростью.

Интересны следующие опытные данные: при 1500° в смеси азота с кислородом образуется 0,25% окиси азота. Это, конечно, слишком мало. Да и ждать образования этого жалкого количества окиси приходится до 30 час. При 3000° моментально образуется около 5% окиси.

Два норвежца Биркеланд и Эйде в 1905 г. пришли к мысли об использовании энергии электрической дуги для синтеза NO. Чтобы уберечь NO от разложения, было предложено поместить электрическую дугу между полюсами магнита. Тогда дуга образовывала тонкий диск, сквозь который с боль-

шой скоростью продувался воздух. Поток воздуха выносил NO в холодные трубы, окись быстро «замораживалась», охлаждалась и таким образом сохранялась. Но 97% электроэнергии тратилось непроизводительно. Все же при температуре электрической дуги законы для обратимых реакций, идущих в двух, прямо противоположных, направлениях, ставят строгие и совершенно точные пределы. Так, при 3000° нельзя получить более 5% окиси азота. В отдельных случаях за счет повышения температуры дуги удавалось поднять производительность до 7%.

Как ни соблазнительна была мысль использовать воздух этим путем, ее оставили и забыли. И напрасно. Пришло время, усовершенствовались установки для образования высокочастотного переменного тока. Появилась надежда увеличить коэффициент полезного действия и сделать рентабельным получение окиси азота непосредственно из воздуха. А в самое последнее время в химию воздуха вмешалась сверхмощная энергия атомных реакторов. Мы еще не располагаем достаточными данными в этой области наблюдений, но одно несомненно — воздух, может быть, совсем в недалеком будущем даст нам дешевую окись азота. А пока приходится идти дорогим и окольным путем.

Прежде всего получают аммиак из смеси азота с водородом. Эта реакция протекает при высоком давлении по обратимому уравнению и требует участия катализатора:



затем аммиак окисляют в присутствии катализатора (к сожалению, дорогой платины) до азотной кислоты HNO_3 .

Не менее важной областью применения азотных соединений является получение взрывчатых веществ. Все известные сейчас взрывчатые вещества (кроме ядерных) имеют в своем составе азотно-кислородную группу NO_2 .

Трудно перечислить все области применения азотной кислоты. Вот главные из них: удобрения — селитры KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (нитраты калия, натрия, кальция).

Изучение окислов, процессов их образования — постоянный важный и обширный раздел современной науки.

Теперь перейдем к более глубокому знакомству с процессом окисления.

Горение и окисление

Вещества окисляются с различной скоростью. Так, сера в воздухе при обычных условиях соединяется с кислородом очень медленно. Но если серу измельчить, то окисление идет значительно быстрее. Железо в сыром воздухе заметно окисляется, покрываясь ржавчиной. А если железо измельчить до

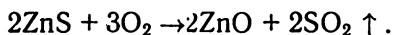
микроскопически маленьких частиц и распылить в воздухе, то окисление его идет с громадной скоростью и очень эффективно — железная пыль накаляется добела. Скорость окисления в высокой степени зависит от величины поверхности окисляемого вещества. При раздроблении как бы раскрывается поверхность, скрытая ранее в сплошном куске вещества. И это, естественно, увеличивает контакт окисляемого вещества с кислородом и, значит, увеличивает скорость окисления.

Представьте себе куб с длиной ребра в 1 см. Общая поверхность такого куба будет равна 6 см². Разделив куб пополам, мы увеличим поверхность еще на 2 см². Только одно деление, а какой значительный прирост площади! Если же раздробить куб так, чтобы получились кубики с ребром 0,0000001 см, то тогда их общая поверхность будет равна 6000 м². И это из кубика с поверхностью всего только 6 см²!

Но представьте себе далее, что эта масса кубиков лежит неподвижным, плотным слоем. Хотя и есть, конечно, между ними щели, зазоры, сквозь которые кислород воздуха может проникать внутрь плотного слоя, но проникновение это, а следовательно, и скорость окисления будут очень медленными. Другое дело, если эту массу все время перемешивать и этим открывать доступ кислороду к внутренним поверхностям окисляемого слоя.

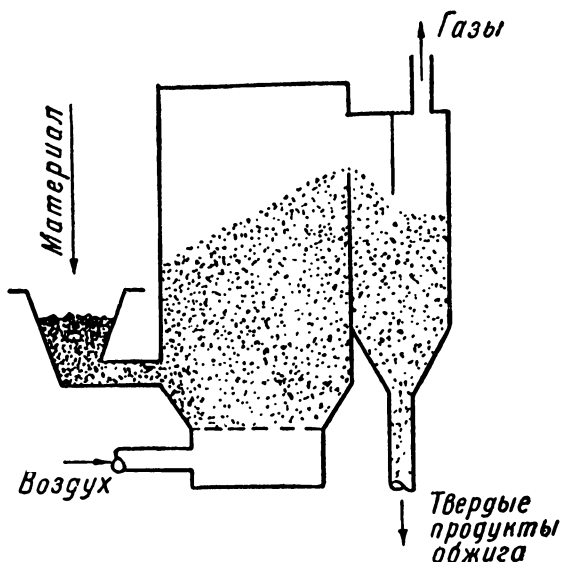
Труд кочегара вы хорошо знаете. И кочерга тоже хорошо известна. Как часто приходится «шуровать» кочергой уголь в топке, даже дрова в печи, чтобы разрыхлить топливо, раскрыть его поверхность и облегчить доступ к нему кислорода! А может быть, можно избавить человека от тяжелого труда кочегара у горячей топки и забыть про кочергу? Над этим в наше время много думают и ставят многочисленные опыты, которые в ряде случаев оказались настолько успешными, что их заимствует уже промышленность.

В цветной металлургии обычно применяется предварительный обжиг руды, содержащей серу. Так, обжигается цинковая обманка для удаления серы:



Обжиг можно вести разными способами. Неподвижный слой измельченной руды, лежащей на поде печи, окисляется кислородом воздуха, поступающего в печь над слоем. Конечно, было бы лучше перемешивать слой какими-либо приспособлениями, чтобы облегчить доступ воздуха внутрь слоя. Еще лучше, если обжигаемый материал будет передвигаться сверху вниз навстречу горячему воздуху с помощью скребков с одного пода на другой «многоподовой» печи. Наконец, можно провести обжиг в «кипящем слое». Для этого в печь снизу, через решетчатые колосники, вдувается воздух с такой скоростью, чтобы частицы хорошо размолотой руды, поступаю-

шей сверху, не падали вниз, а вместе с воздухом образовали бы слой беспорядочно движущихся пылинок материала и молекул воздуха. Внешне это напоминает кипение жидкости. Отсюда и название «кипящий слой». Окисляемый материал, как пыль, поднятая ветром, носится в воздухе слоя, и кислород получает свободный доступ к каждой пылинке сырья. В кипящем слое можно сжигать и топливо.



В чем же преимущество применения кипящего слоя? Это — современный, передовой и прогрессивный метод в химической промышленности, в металлургии, в теплотехнике. Он облегчает задачу механизации, автоматизации процессов, задачу наиболее полного использования сырья, упрощения аппаратуры, экономии времени и, следовательно, экономии в производственных расходах. Газообразное топливо — лучший вид топлива. Распыленное твердое топливо, движущееся в кипящем слое, — это какое-то приближение твердого сырья к газообразному. Проведение разнообразных химических реакций в кипящем слое прочно входит в промышленность.

Скорость реакции окисления зависит еще от многих обстоятельств и в первую очередь от температуры и от наличия или отсутствия катализаторов.

Процесс окисления далеко не прост. До конца XIX в. думали, что всякая химическая реакция всегда заключается в разрушении одних молекул и в образовании новых молекул из их осколков.

Однако выяснилось, что для разложения молекул кислорода O_2 , состоящих из двух атомов, требуется высокая тем-

пература. При 1500° разложение только начинается и образуется ничтожное количество атомов. Лишь при 5000° все молекулы полностью разлагаются на атомы. При охлаждении атомы опять соединяются друг с другом, образуя молекулы. Таким образом, процесс этот обратимый и его называют не разложением, а диссоциацией $O_2 \rightleftharpoons O + O$. Под разложением же следует понимать разрушение вещества с образованием свободных продуктов, не вступающих в обратную реакцию образования исходного вещества.

Возникло противоречие: с одной стороны, молекулы кислорода с великим трудом разлагаются на атомы, с другой, окисление идет и при низких температурах, правда, медленно развиваясь. Выход из противоречия был найден нашим соотечественником академиком А. Н. Бахом, объяснившим процессы медленного окисления в организмах животных и растений.

Вот его вывод: так как окисление идет и при низких температурах, когда не может быть и речи о разложении O_2 на атомы, то молекула кислорода целиком присоединяется к окисляемому веществу. Теория Баха получила название «перекисной теории». Достаточно подробно это впервые было изучено на реакции окисления водорода. Обычно эту реакцию записывают так: $2H_2 + O_2 = H_2O$. Однако на самом деле вначале образуется перекись водорода: $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2$. Перекись водорода имеет такое строение: $H-O-O-H$. Кислород остается двухвалентным, создается цепная связь между атомами кислорода. Будучи нестойким соединением, перекись водорода разлагается на воду и кислород.

Если представить строение молекулы кислорода так: $O=O$ и сравнить со строением перекиси водорода $H-O-O-H$, то создается впечатление, что в молекуле кислорода разрывается одна единица связи и образуется двухвалентное сочетание $-O-O-$, присоединяющее к себе водород.

Перекись водорода всегда в небольшом количестве содержится в природных водах, в соке растений.

Но на этом не ограничиваются современные представления о процессе окисления. Так, было замечено, что при окислении скипидара, смолистых веществ, белого фосфора в окружающем воздухе образуется газ озон. Им особенно приятно пахнет в сосновых лесах, в особенности после грозы. Кто облучался кварцевыми лампами, тот помнит довольно резкий запах озона, образующегося в воздухе за счет энергии ультрафиолетовых лучей, испускаемых накаливаемыми парами ртути в лампе из кварца. Формула озона O_3 . Он образуется из кислорода по уравнению: $3O_2 \rightleftharpoons 2O_3 - 69 \text{ ккал}$.

96 г озона богаче 96 г кислорода на 69 ккал энергии. Как правило, соединения, образующиеся с поглощением энергии,

непрочны. Озон, соприкасаясь с различными веществами, быстро окисляет их. Серебро чернеет в токе воздуха, смешанного с озоном, и превращается в перекись серебра; эфир самовоспламеняется.

Озон, окисляя, разлагается и образует атомы кислорода, отличающиеся от молекул несравненно большей активностью. К тому же еще их активность повышается выделяющейся из озона энергией: $O_3 \rightarrow O_2 + O + \text{энергия}$. Озон убивает бактерии. Поэтому им иногда пользуются для обезвреживания питьевой воды в больших городах. Через воду в особых устройствах пропускают воздух, содержащий 8—10% озона.

В поликлиниках, больницах для дезинфекции помещения пользуются ртутнокварцевыми бактерицидными (убивающими бактерии) лампами, распространяющими ультрафиолетовые лучи.

Озон — один из самых мощных окислителей. Он далеко опережает в этом отношении кислород. Озон гораздо лучше растворяется в воде, чем кислород.

В малых количествах озон действует освежающе. Но эти количества должны быть очень малы. Если одна часть озона будет содержаться в миллионе частей воздуха, то это уже вызовет головную боль. Длительное пребывание в таком воздухе опасно для здоровья, а хроническое отравление приводит к перерождению сердечной мышцы.

Так как озон образуется в воздухе при электрических разрядах, то в помещениях, где люди работают около электрических устройств, должна быть хорошая вентиляция.

Очень интересна роль озона в жизни земного шара. В природе всегда параллельно идут два процесса — образования и разложения озона. Хвойные леса, где окисляются смолистые вещества, электрические грозовые разряды, в особенности тихие, окисление водорослей, выброшенных морем на берега, — все это снабжает воздух озоном.

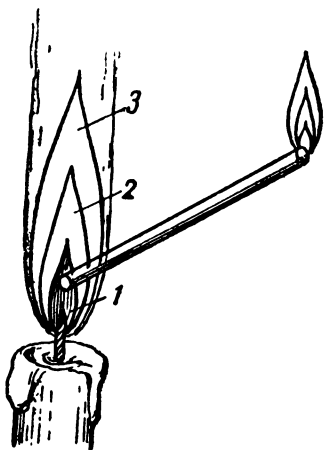
Многочисленные анализы привели к заключению, что озона в воздухе у поверхности Земли содержится около 0.000001%. Это, конечно, очень мало. Но в более высоких слоях воздуха, на высоте примерно 30 км его содержится гораздо больше. Он образуется там за счет энергии ультрафиолетовых лучей, испускаемых Солнцем. Если бы не слой озона, ультрафиолетовые лучи беспрепятственно достигали бы поверхности Земли и не приспособленные к ним живые организмы погибли бы.

Таким образом, слой озонированного воздуха, опоясывающий Землю на высоте 25—30 км, защищает живое царство от неминуемой гибели. Этот же слой замечателен еще и тем, что поглощает и тепловое излучение, распространяющееся от Земли. Это очень важно для поддержания «теплового баланса» земного шара и его атмосферы.

Процесс горения сложных веществ можно рассмотреть на примере горения стеариновой свечи. Если представится возможность, прочтите небольшую, очень талантливо написанную книжку «История свечи» М. Фарадея.

Формула стеарина $C_{17}H_{35}COOH$. Это твердая кислота, добываемая из животных жиров. Углубление вокруг фитиля свечи называется кратером.

Зажем свечу. Из кратера расплавленный парафин по капиллярам фитиля поднимается вверх, и большая часть фитиля окружается конусообразным, заостренным вверх пламенем. В пламени можно различить прежде всего три главные части, или конуса: темная внутренняя 1, яркая средняя 2 и менее яркая наружная 3. Возьмите спичку, на доли секунды поместите ее в пламя так, чтобы она прошла через середину темного внутреннего конуса, а концы выходили наружу. Прежде всего обуглятся те ее части, которые омывает внешний, третий конус пламени. Он наиболее богат кислородом и температура в нем высокая. Для окисления и воспламенения здесь созданы наилучшие условия, и эту часть пламени называют окислительной.



Те части спички, которые попали во внутренний темный конус, останутся до поры до времени нетронутыми. Это холодный конус пламени. Убедиться в этом можно еще и так. Достаточно быстро введите головку спички во внутренний конус пламени. И хотя древесину воспламенить трудней, чем «запал» в головке спички, все же первой вспыхнет древесина, а потом уже пламя доберется до головки.

Что же происходит во внутреннем конусе? Для ответа на этот вопрос сделайте такой опыт. Введите конец стеклянной трубки (10—12 см длины) во внутренний конус пламени. Трубку надо держать наклонно. Смотрите, как вверх по трубке поднимаются белые пары! По выходе из трубки их можно зажечь, и вы увидите второе яркое пламя. Выведите трубку из пламени и, стараясь не выпустить паров из трубки, охладите ее. На стенках трубки осядет какой-то налет. Соберите его лучинкой или проволокой с комочком ваты и понюхайте. Чем он пахнет? Не дегтем ли? Несомненно! Анализ процессов, протекающих в пламени, приводит к таким заключениям.

Во внутреннем, темном конусе нет горения. Здесь начинается сложный процесс разложения горючего вещества (в данном случае стеарина) на совершенно другие вещества, содержащиеся в дегтях. Среди них газы, в состав которых входят углерод и водород. Их называют углеводородами. В природе они содержатся в нефти. Самый простой из них и самый легкий — спутник нефти метан CH_4 . Его теперь знают жители многих городов и сел, сжигая в кухнях, топках промышленных и жилых зданий.

Кроме углеводородов, при разложении стеарина образуются соединения, содержащие кислород, и среди них самое простое — окись углерода, или угарный газ, CO . Вглядитесь в пламя, обратите внимание на самую нижнюю его часть. Она окрашена в синий цвет. Это цвет пламени горящего угарного газа, превращающегося в углекислый газ: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$.

Окись углерода можно рассматривать как не до конца окисленный углерод. Высшая валентность углерода 4. При горении раскрываются еще две «запасные» валентности углерода, таящиеся в его окиси.

В продуктах разложения стеарина находится и древесный спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, и многое другое. Чем дальше передвигаются пары стеарина и продукты его разложения к наружным слоям пламени, тем больше они разлагаются, образуя все более и более простые вещества, вплоть до мельчайших крупинок свободного углерода — графита. В средней части пламени эти крупинки накаляются добела, словно угольная нить в электрической лампе. Этим объясняется яркость пламени. Наконец, в наружном конусе пламени происходит полное сгорание.

Что же представляют собой продукты полного сгорания стеарина? Их всего два: вода H_2O и углекислый газ CO_2 . Разумеется, если в стеарине $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ не было никаких примесей. В этом нетрудно убедиться. Подержите над пламенем холодный стакан. Он тотчас «запотеет». Смочите стакан прозрачным раствором гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ так, чтобы на его внутренних стенках остались капли этого раствора, и подержите его отверстием вниз над пламенем. Прозрачные капли помутнеют вследствие образования труднорастворимого карбоната кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Прозрачный раствор гашеной извести — хорошее средство для обнаружения углекислого газа.

Итак, когда горят сложные вещества — стеарин, масла, древесина, торф и др., процесс начинается с разложения их на многочисленные и все менее и менее сложные вещества, для чего вначале расходуется энергия легковоспламеняющихся материалов. Например, чтобы зажечь дрова в печи, подкладывают тонкую, сухую щепу или бересту, — их легко воспламенить. Как только топливо «занялось», воспламенилось,

горение будет развиваться дальше и разложение сложного топлива пойдет за счет выделяющейся при горении энергии.

На примере горения свечи мы видим, что природа сама как бы заботится о том, чтобы сложные и тяжелые горючие материалы раздробить на более простые и легкие — пары жидких веществ, газы и микроскопически мелкие частицы твердых веществ, например графит. Пары, газы, графитовая пыль увлекаются горячим пламенем, отлично смешиваются с кислородом воздуха и сгорают полностью. Что же произойдет, если с помощью дутья, например, пользуясь паяльной трубкой, обогатить воздухом внутренние пространства пламени? Конечно, это облегчит смешение горючих продуктов разложения топлива с кислородом воздуха, и «жар пламени» усилится.

Старинные кузнечные мехи, современные воздуходувные машины и выполняют именно эту роль. А в последнее время еще больших успехов в технике сжигания топлива достигают, заменяя большую или меньшую часть балластного, а иногда и вредного азота кислородом.

Все шире и шире входит в быт светильный газ. Пламя светильного газа по существу ничем не отличается от пламени свечи, только процессы здесь не так сложны, как при горении древесины, торфа, каменного угля, нефти, потому что и горючее очень простое — CH_4 .

Немаловажное значение имеет изучение скорости горения — времени, за которое сгорает заданное количество топлива. Это необходимо для расчета температуры печи, скорости выделения тепла и теплообмена с окружающим пространством, для расчета объема и формы установок, аппаратов, где проводится сгорание.

Горение свечи показывает, что пламя образуется потому, что в числе продуктов разложения стеарина и в числе окончательных продуктов сгорания имеются пары, газы.

Тонкая железная проволока в чистом кислороде тоже горит, но беспламенно, потому что и само железо и окалина — твердые тела. Наблюдаются только разлетающиеся искры — раскаленные частицы окалины.

Яркий, ослепляющий, беспламенный свет горящего магния обязан большому количеству тепла, выделяемого при соединении магния с кислородом и накаляющего окись магния до бела.

Если горючие пары и газы или тонкая угольная, мучная пыль смешаны с кислородом или воздухом, то такие смеси становятся взрывоопасными. Время от времени до нас доходят сведения о взрывах в шахтах. Обычно это взрыв смеси метана CH_4 (рудничный газ), накопившегося в шахте с воздухом. Тут достаточно где-то проскочить на мгновение элек-

трической искре или по преступной небрежности зажечь спичку.

Однако не всякая смесь взрывоопасна. Существуют так называемые верхние и нижние пределы в составе смеси. Так, если в воздухе содержится менее 5 и более 15% (по объему) рудничного газа CH_4 , то взрыва не произойдет. 5% — нижний, а 35% (по объему) — верхний пределы взрываемости.

Невелики нижние пределы и для распыленных в воздухе твердых горючих: 17 мг каменноугольной, 10 мг мучной, 10 мг сахарной пыли в литре воздуха.

Жидкие горючие материалы — бензин, керосин, нефть и другие — сами не воспламеняются, пока не образовались пары этих жидкостей. Воспламеняется пар, а не жидкость. Температура кипения горючих жидкостей ниже температуры воспламенения его паров.

Вот почему огнеопасные легко испаряющиеся жидкости надо хранить особо, не держать их вблизи топок, горячих батарей, где может усилиться испарение горючей жидкости. При малейшей искре или вспышке спички может произойти взрыв.

Физические свойства кислорода и его получение

С помощью очень тонких методов анализа было установлено, что атмосферный кислород — это смесь молекул, составленных из атомов с различным атомным весом: O^{16} , O^{17} и O^{18} . Свойства этих атомов очень близки друг к другу, так как разница в массах атомов тоже невелика. Это изотопы кислорода. Им отводится одно и то же место в периодической системе Менделеева. Однако в химии атомный вес смеси изотопов принимают равным целому числу 16. Хотя средний вес изотопов, конечно, не равен точно 16.

В природном кислороде главное место принадлежит изотопу с атомным весом 16. Его там содержится 99,76%. На долю изотопа O^{17} приходится 0,04% и O^{18} — 0,20%. Поэтому средний вес изотопов не должен слишком отличаться от числа 16, которое и принято в химии.

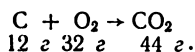
При температуре — 182,98° и под нормальным давлением в 1 атм кислород сжижается в синеватую жидкость. При — 218,7° он затвердевает в синие шестигранные кристаллы. Любопытно, что жидкий кислород притягивается магнитом, как железо.

Литр кислорода при 0° и давлении в 1 атм весит 1,42897 г.

Литр воды при нормальных условиях, т. е. при 0° и давлении в 1 атм, растворяет 0,031 л кислорода. Молекула кислорода O_2 состоит из двух атомов. Следовательно, молекулярный вес кислорода 32 к. е., а грамм-молекула его 32 г.

Если разделить 32 на 1,42897, то получим число 22,3947.

или приближенно 22,4, — объем, занимаемый грамм-молекулой кислорода при нормальных условиях¹. Это число удобно для некоторых расчетов. Например, уравнение реакции горения углерода можно прочесть так:



12 г чистого углерода требуют для превращения в 44 г углекислого газа 32 г (22,4 л) кислорода, измеренного при нормальных условиях. Мало того, число 22,4 л — постоянная величина для всех газов: грамм-молекула всякого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л.

Следовательно, при окислении 12 г углерода потребляется 22,4 л кислорода и образуется грамм-молекула, или 22,4 л углекислого газа. Кислород в воде растворяется лучше азота немного более чем в 2 раза. Если выделить из воды растворимый в ней воздух, собрать его и проанализировать, то окажется, что в нем кислорода больше, чем в воздухе над водой. Это было известно давно и оценено как благоприятное явление для дыхания растений и животных подводного мира.

Ни один из обычных лабораторных способов нельзя рекомендовать для промышленного получения кислорода. Очень чистый кислород можно получить, разлагая нагреванием перманганат калия KMnO_4 . Эту соль часто называют попросту «марганцовкой». Это — известное дезинфицирующее вещество. Менее чистый кислород получают из бертолетовой соли. Но в природе нет этих солей. Их приходится получать на заводах, затрачивая немало энергии и материалов, не говоря об оборудовании.

Где же надо было искать дешевое, удобное сырье для получения этого столь ценного и необходимого газа? Естественно было в свое время обратить внимание на воздух и воду. В воздухе кислорода примерно одна пятая часть по весу. Формула воды H_2O показывает, что кислорода в ней по весу в 8 раз больше, чем водорода. В глубокой древности люди научились разделять смеси жидких тел методом перегонки или дистилляции, основанном на различии в температурах кипения составных частей жидкой смеси.

Так постепенное повышение температуры нагревания нефти позволяет сначала выделить легко кипящие части, или фракции — петролейный эфир, потом бензин, далее керосин.

Следовательно, если воздух сначала превратить в жидкое состояние, а потом позволить ему испаряться, то это и приведет к отделению кислорода от азота, так как у них разные температуры кипения.

В 1823 г. М. Фарадей впервые сумел получить в жидком состоянии сернистый газ, углекислый газ, хлор, аммиак. Для

¹ Нормальные условия: 0° и атмосферное давление 760 мм рт. ст.

этого газы сжимали и охлаждали. Сжатие и охлаждение — два неперенных условия для сжижения газа. Но прошло более полувекa прежде чем Р. Пикте и Л. Кальете получили методом сжатия и охлаждения жидкий кислород и азот (1877). И только в 1895 г. сжижение воздуха в промышленном масштабе ввел инженер К. Линде.

Казалось бы, условия сжижения известны, но долгое время попытки сжижения воздуха не увенчивались успехом. В 1869 г. Д. И. Менделеев разъяснил причину неудач. Оказывается, для каждого газа существует такая критическая температура, выше которой он не будет сжиматься, как ни усиливай сжатие. Следовательно, для сжижения газа нужно не просто любое охлаждение до любого градуса, а охлаждение ниже критической температуры. Критической температуре соответствует и связанное с ней критическое давление.

Посмотрим, как теперь сжижают воздух и разделяют его на кислород и азот.

Прежде всего воздух освобождают от пыли фильтрованием, а затем от влаги, углекислого газа и других легко отделяемых газов, например сернистого газа, от сероводорода и других случайных примесей. Это обязательная операция, так как в большинстве случаев названные вещества не только легко сжижаются, но и затвердевают, и их кристаллы могут засорить установку. Очистка воздуха — сложная и кропотливая операция.

Затем начинается самый процесс сжижения воздуха. И главная забота здесь — это глубокое охлаждение. Пожалуй, можно сказать, что оно достигается исподволь, не сразу, ступенями от менее глубокого ко все более глубокому охлаждению. до все более и более низких температур.

Жидкий воздух можно теперь получать под очень малым давлением в 5—6 атм. Несомненно, техника, шагающая вперед поистине семимильными шагами, усовершенствует и без того неплохие установки для сжижения воздуха, и кислород широкой рекой потечет в металлургию и другие отрасли народного хозяйства.

На составные части жидкий воздух разделяется способом ректификации, перегонки.

При испарении легче всего улетучивается азот, и жидкость обогащается кислородом и инертными газами, температуры которых близки друг к другу. С повышением температуры газ над жидкостью все более и более будет обогащаться азотом, и при температуре минус 182—183° в жидкости остается примерно 98% технически чистого кислорода, а в нем немного азота, аргона, неона и криптона.

Хранится жидкий кислород и перевозится в термосах. Для промышленных целей термосы готовятся шарообразной формы из латуни. Их подвешивают на цепях внутри шара из лис-

товой стали, а пространство между латунным и стальным шаром заполняют теплоизоляционным материалом. Такое устройство называют танком. Перевозят жидкий кислород в цистернах вместимостью до 30 т. Цистерна также обеспечивается теплоизоляцией. И танки, и цистерны имеют предохранительные клапаны, не допускающие опасного увеличения давления при испарении кислорода.

32 г или грамм-молекула кислорода в газообразном состоянии занимают объем, равный 22,4 л. А в жидком состоянии это же количество занимает всего 28,5 см³. При переходе в газообразное состояние объем кислорода увеличивается более чем в 850 раз.

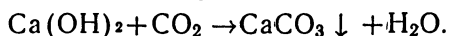
Круговорот кислорода в природе

Ежегодно во всем мире сжигается несколько миллиардов тонн различного топлива. Можно себе представить, какие невообразимо громадные количества кислорода уходят из атмосферных запасов на добывание чугуна, стали и других металлов, на сжигание угля, нефти и природного газа ежедневно, ежегодно и в течение веков!

Кислород расходуется и в процессе дыхания животных и растений. Если в воздухе остается примерно 10% кислорода, то человек начинает задыхаться, а при 5% наступает быстрая смерть. Как ни вынослив человек, но даже не очень продолжительное кислородное «голодание», хорошо известное альпинистам, летчикам-высотникам и людям с больными легкими, грозит жизненной катастрофой. Вот почему людей, которым предстоит путешествие в горы или полет на больших высотах, снабжают запасом кислорода, так же как снабжают и пищей — белками, жирами и углеводами. И посмотрите, как это все выглядит: человек снабжается пищей, чтобы окислить ее в своем организме кислородом воздуха, а если его мало, то добавить его из запасов, окислить и жить, работать, мыслить за счет энергии, выделяемой при окислении питательных веществ в клетках организма.

Дыхание, без которого нет жизни, — это медленное окисление, горение без пламени и дыма. В этом можно убедиться простыми давно известными опытами. Подышите на холодное стекло. Оно запотеет. На стекле конденсируется вода, в виде пара выделяющаяся из легких. Но вода образуется и при горении белка, жира, углевода вне организма. Посмотрите на дым из печных труб в морозный день: он белым столбом поднимается вверх. Белым потому, что пары воды, попадая в холодный воздух, быстро конденсируются, образуя белый туман. В теплые дни дым окрашен в темные тона печной золой и частицами несгоревшего угля, а парообразной воды мы не видим.

Налейте в стакан немного известковой воды, т. е. прозрачного раствора гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и пропустите несколько раз через раствор выдыхаемый воздух, пользуясь стеклянной или резиновой трубкой. Вскоре жидкость станет мутной: из углекислого газа, выделяемого легкими, и гашеной извести образуется нерастворимый осадок (CaCO_3)



Углекислый газ образуется в организме, но он же получается при горении белков, жиров и углеводов вне организма.

Интересно сопоставить состав вдыхаемого воздуха с составом выдыхаемого. Приведем округленные цифры.

Вдыхаемый воздух содержит 21% кислорода и 0,03% углекислого газа. Выдыхаемый воздух соответственно 16% и 5,03%.

Эти данные убедительно доказывают, что дыхание — это медленное окисление. Кстати, объем исчезающего кислорода равен объему появляющегося углекислого газа, и объем этот далеко не маленький.

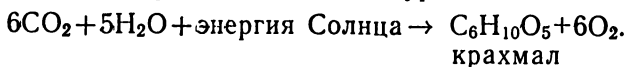
В сутки взрослый человек выделяет в среднем 900 г (около 460 л) углекислого газа. Для этого надо сжечь в организме 245 г углерода, содержащегося в хлебе, картофеле, жирах, белках и других продуктах.

Во время сна углекислого газа выделяется меньше, чем в часы бодрствования. Ведь в часы бодрствования организм нуждается в большем количестве энергии для работы мышц, а для этого надо пополнять запасы энергии более усиленным горением питательных веществ в клетках организма.

Растения тоже дышат, выделяя те же продукты дыхания, что и животные, — воду и углекислый газ. Дыхание растений легко обнаружить ночью, но затруднительно днем. Если растение поместить под стеклянный колпак и изолировать его от внешнего воздуха, то ночью воздух под колпаком обогащается углекислым газом и водяными парами, и если оставить в таком состоянии растение надолго, то оно погибает, задыхается. Анализ показывает, что содержание кислорода в воздухе под колпаком резко падает ночью.

Но еще в XVIII в. Пристли заметил, что растения могут исправить воздух в замкнутом пространстве, в котором погасла свеча или задохнулись мыши: нужно только, чтобы там находилось живое растение. Тогда это не смогли объяснить. Позже было выяснено, что растения используют выделяемый ими же самими и животными углекислый газ для синтеза крахмала. Этот «великий синтез» природы осуществляется в зеленых частях растений. Химизм этого синтеза, т. е. все этапы сложного пути превращения углекислого газа в крахмал, еще не получили полного ясного объяснения, но известно, что это каталитическая реакция и что катализатор — очень слож-

ное по структуре вещество: зеленый хлорофилл, размещенный в виде микроскопически маленьких зернышек в клетках зеленых листьев и зеленых побегов растений. Но если опустить промежуточные реакции, то в суммарном виде образование крахмала можно представить в виде уравнения.



Уравнение показывает, что в этом элементарном процессе исчезают шесть молекул углекислого газа и появляются шесть молекул кислорода.

Сопоставим три уравнения реакций:

синтез крахмала $6\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6\text{O}_2$;

осахаривание $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$;

горение глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Вы видите, что первая и третья реакции прямо противоположны друг другу. Вторая реакция — промежуточная. Крахмал осахаривается под воздействием ферментов (биологических катализаторов) уже при разжевывании пищи.

Осахаренный крахмал окисляется — сгорает и снабжает организм энергией: 1 г глюкозы при окислении освобождает около 3,8 ккал. Поразительна эта заботливая «подготовка» топлива к сожжению. А техника сожжения топлива в промышленности и в быту не копирует ли природу? Пища — сырье — размалывается зубами, измельчается, как измельчается кокс. Для транспортировки сырье — крахмал — переводится в удобную форму — растворимую глюкозу, молекулы которой не рассмотришь ни в какие микроскопы. Не к этому ли стремится и современная топливная техника превращения твердого топлива в пыль с микроскопически малыми размерами или в жидкость, в газ?

А энергия очень нужна организму животных; именно энергия окисления глюкозы обеспечивает деятельность нервной системы.

Ферменты слюны перестают работать в присутствии кислот. Поэтому картофель, смоченный уксусным соусом, во рту не осахаривается. Не осахаривается он и в желудке, где содержится соляная кислота. Осахаривается он в кишечнике, куда из желез проникают те же ферменты, что и в слюне, ■ где нет кислоты.

Так обстоит дело: животные в процессе дыхания «сжигают» глюкозу и другие питательные вещества, выделяют углекислый газ и воду, а растения из этого газа и воды с помощью хлорофилла и других ферментов синтезируют опять те же самые питательные вещества, выполняя то, чего не может выполнить организм животных.

В растениях накапливается энергия Солнца, она хранится там и освобождается опять в процессе окисления питательных веществ.

Горят громадные и все увеличивающиеся массы топлива — дров, торфа, каменного угля, нефти, горючих сланцев, природного газа, горят животные, растения — сгорают и продолжают жизнь в своем потомстве... Какие же невообразимо большие количества кислорода расходуются! А тем не менее процентное содержание его в воздухе остается на одном уровне благодаря зеленым листьям растений и энергии Солнца. Если бы вдруг погибли растения, то очень скоро погибли бы и животные, задохнувшись в атмосфере, лишенной кислорода. Но и гибель животных кончится гибелью растений, так как прекратится приток в воздух углекислого газа, и они не получат пополнения и того питания, которое содержится в перегнойной почве, продуктах обмена веществ, их круговорота.

Два таких разных мира — растительный и животный. Участники и образования и потребления воздуха, — живут в замечательном противоречивом единстве.

Кислород в организме поступает в легкие и связывается гемоглобином — особым веществом, содержащимся в красных кровяных тельцах. Образуется ярко окрашенный в красный цвет оксигемоглобин. Ток артериальной крови разносит оксигемоглобин ко всем органам животного. Оксигемоглобин окисляется захваченным кислородом продукты питания и опять превращается в гемоглобин; ток венозной, темной отработанной крови доставляет его опять к легким, и весь цикл повторяется.

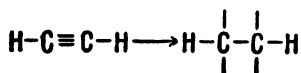
Дыхание резко отличается от горения питательных веществ вне организма. Крахмал, глюкоза, жиры и белки вне организма сгорают очень быстро, с выделением большого количества тепла в короткий отрезок времени. Если бы и в организме они окислялись с большой скоростью, то это приводило бы к резкому повышению температуры тела и к резким колебаниям температуры. Питательные вещества окисляются под влиянием ферментов постепенно и ступенчато. На одном из этапов кислород отнимает от питательных веществ атомы водорода, в результате чего образуются молекулы воды. Далее кислород присоединяется к остатку органической молекулы, и на следующем этапе выделяется из молекул в виде углекислого газа. Происходит последовательно ряд превращений, вплоть до образования таких простых молекул, которые уже нацело окисляются до воды и углекислого газа.

Человеку надо внимательно и продуманно относиться к своему организму. Заботиться о работе легких, сердца, перекачивающего кровь с кислородом, о правильном и рациональном питании. Ведь все это жизненно важные процессы.

Несколько примеров применения кислорода

Вряд ли кто не видел автогенной сварки и резки металлов, не видел слепящего пламени, вырывающегося из горелки автогенного резака. Масштабы строительства так велики, что для кислорода тут широкое поле деятельности.

Горючим здесь служит ацетилен C_2H_2 . Молекула ацетилена, как показывает его структурная формула, содержит тройную связь.



Если ее раскрыть, то освобождается четыре валентности, поэтому ацетилен очень активное, богатое энергией соединение. При горении ацетилена выделяется много тепла:



Иначе говоря, 1 г ацетилена при сгорании выделяет около 12 ккал энергии. Температура пламени ацетилена, горящего в воздухе, равна примерно 2300° , а с кислородным дутьем повышается до 3500° .

Сварка и резка металлов ацетиленовым пламенем постепенно уступает место электросварке. Однако в ряде случаев требуется именно газовая сварка факельным пламенем ацетилена с кислородным дутьем.

Враг сварщиков — тот же кислород, как это ни странно звучит. При температурах, гораздо более низких, чем $2300—3500^\circ$, металлы окисляются. Окислы же металлов препятствуют хорошему соединению свариваемых деталей. Они хрупки, и прослойки их в толще шва делают его технически недоброкачественным. При резке металлических изделий поверхность разреза также окисляется, и это требует дополнительной работы по очистке места разреза. Борьба с кислородом при сварке и резке ведется разными способами. Применяют различные флюсы, обмазки, защищающие металл от вредного действия кислорода и т. д.

В истории нашей индустрии с помощью кислорода была решена еще одна задача. Когда строили Днепрогэс, пришлось выполнить тяжелые работы по подготовке котлована, выравниванию берегов, прорытию каналов. А ведь ложе Днепра образуют могучие гранитные породы. Надо было взрывать их. Пользоваться обычными взрывчатыми веществами, такими, как тротил, не всегда безопасно. Представьте себе, что в шурф, т. е. отверстие, пробуренное в породе, заложена взрывчатка. Поджигают бикфордов шнур или включают электроток. По расчетам, через определенное время должен произойти

взрыв. Но время проходит, а взрыва нет! И были случаи, когда подрывник, отправляясь проверить неисправность к месту закладки взрывчатки, получал тяжелые ранения и даже погибал, став жертвой запоздавшего взрыва.

Жидкий кислород совершенно устраняет такую опасность. Подбирают подходящее горючее, но обязательно, чтобы оно было как можно более пористым, способным впитывать как можно больше жидкости. В мешок необходимых размеров помещают горючее — сухой торф, сажу или размельченную до пыли сухую древесину, завязывают его и погружают в жидкий кислород непосредственно перед самым употреблением. Вставляется электрический запал — и «мина» готова к действию.

Если взрыва почему-либо не произошло, то это не страшно. Кислород довольно скоро испарится, и опасность запоздалого взрыва таким образом устраняется.

Такие взрывчатые патроны называются оксиликвитами (окси — два первых слога латинского названия кислорода — оксигениум и ликвидус — жидкий).

Воздух и содержащийся в нем кислород никогда не перестанут быть предметом изучения людьми самых разнообразных специальностей — ботаников, геологов, медиков, летчиков, а теперь космонавтов. Если в обычном полете экипаж сравнительно просто снабдить кислородом из специальных баллонов, то эта проблема для космического корабля гораздо более трудная. По-видимому, в ее решении заметную роль сыграют опять-таки крошечные растения, быстро размножающиеся почти в любых условиях. Они полетят вместе с человеком, и в герметически закрытой кабине повторится тот же круговорот материи, что и на Земле: человек в маленьком мире космического корабля снабдит растение решительно всем, что нужно для растения, и получит от него живительный кислород.

Физико-химические свойства водорода

Почти до самого конца XIX века ученые держались мнения о неделимости атома, считая его самой простой, недробимой частичкой простого вещества.

Открытие электрона — частицы, несущей отрицательный заряд, — рентгеновских лучей и радиоактивности (в конце XIX в.) поколебало представление об атоме, как об элементарной, простейшей частице вещества.

Так оказалось, что существует водород с ядром (построенным из протона и нейтрона), вокруг которого обращается один электрон

Масса такого атома равна 2 к. е., заряд ядра +1. Это —

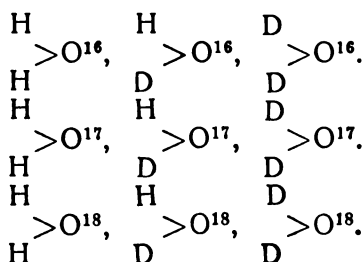
изотоп водорода. Его называли тяжелый водород, или дейтерий (второй), и изображают буквой D.

Ядро тяжелого водорода называют дейтроном, или дейтоном. Дейтерий найден в природной воде в небольших количествах: 1 атом дейтерия на 5000 атомов обыкновенного водорода. Он входит в состав «тяжелой воды» D_2O , молекулярный вес которой 20,029 (молекулярный вес обыкновенной воды H_2O — 18,016).

Молекулы водорода состоят из двух атомов. Их обозначение H_2 . Теперь легко представить себе, что среди них возможны такие комбинации: HH, HD и DD. Но тогда, очевидно, и молекулы воды возможны в таких сочетаниях: H_2O , HDO и D_2O .

Все это так и обстоит. Хотя и не совсем так. В самом деле, изотопов кислорода в природе три: O^{16} , O^{17} и O^{18} . Их массы различны: 16, 17 и 18.

Не следует ли из этого, что в природной воде возможны и такие комбинации:



Можно только радоваться современной технике физико-химического анализа, наметившего такую громадную программу исследования свойств обыкновенного атома и молекулы водорода H и H_2 , дейтерия D и D_2 , их комбинаций и свойств соединений изотопов водорода с изотопами других элементов, в частности с кислородом, азотом, углеродом.

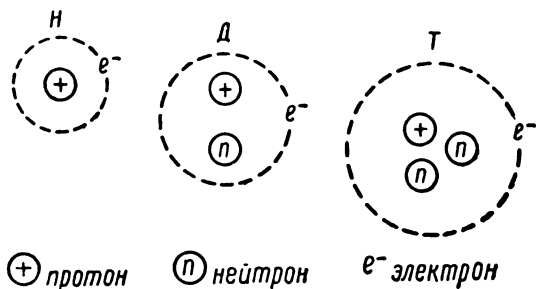
Тяжелая вода D_2O в годы последней мировой войны получила широкую и тревожную известность. Считали, что она понадобится для создания атомной бомбы как среда, тормозящая нейтроны.

Между изотопами кислорода разница в свойствах очень не велика потому, что невелика и разница в атомных весах: 16, 17 и 18. Но между H_2 и D_2 разница в свойствах очень заметна, так как масса D_2 в два раза больше H_2 , а это большое изменение количества материи.

В больших концентрациях тяжелая вода угнетающе и даже губительно действует на организмы. Она замерзает не при 0° , а при $+3,82^\circ$, кипит не при 100° , а при $101,32^\circ$. Химические реакции, биологические процессы в ней протекают медленней, чем в обычной воде, растворимость солей ниже.

Различие в свойствах обычной и тяжелой воды используется при решении многих задач в технике и биологии.

В природе найден еще один изотоп водорода — тритий. В его ядре 2 нейтрона и 1 протон. Один электрон движется вокруг ядра. На рисунке сопоставлены схемы первого, второго и третьего изотопов водорода.



Распространенность трития в природе очень мала: один атом трития приходится на $1\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000\,000 = 10^{18}$ атомов дейтерия. Он может быть получен искусственно различными способами в современных циклотронах, позволяющих сообщать заряженным частицам очень большие скорости.

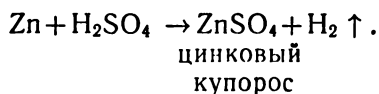
Тритий радиоактивен. При распаде он испускает быстро улетающий в пространство электрон и превращается в изотоп гелия, He^3 .

При горении тритий превращается в еще более «тяжелую» воду, и если в молекулу воды попадет изотоп кислорода O^{18} , то получится «сверхтяжелая» и радиоактивная вода T_2O с молекулярным весом $2 \times 3 + 18 = 24$ к. е.

В природной воде присутствуют, правда в ничтожном количестве, и эти виды радиоактивных молекул воды.

Получение водорода. Примеры его применения

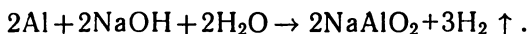
На первых порах источником для получения водорода служили кислоты. Так и в наше время в лабораториях часто получают его средневековым способом — действием цинка на серную кислоту. Реакция протекает по уравнению



Вместо цинка можно взять железо в виде стружек или алюминий. Водород получается, загрязненный побочными

продуктами разложения серной кислоты, и, если это требуется, его приходится очищать.

В русско-японскую войну водород для наполнения аэростатов получали действием алюминия на раствор щелочи — едкого натра.



В этом случае водород получается очень чистым.

Мы уже говорили, что первым промышленным способом получения водорода был железо-паровой. Этот способ неплохой, водород получается чистый, однако теперь им не пользуются из-за громоздкости установок и их неэкономичности. Огромные количества водорода, необходимые современной промышленности, получают сейчас электролизом раствора щелочи и извлекают из промышленных газов — коксовальных печей, газов, получаемых при переработке нефти и др.

При переработке каменного угля на кокс дополнительно получается деготь и коксовый газ. В состав газа входит до 50—60% водорода, 20—25% метана CH_4 , окись углерода CO , азот и др.

В главе о кислороде было упомянуто, как получают кислород сжижением воздуха и последующей его перегонкой. Так же поступают и с коксовым газом. Но чтобы отделить водород от других составных частей, требуется очень глубокое охлаждение, так как критическая температура водорода очень низка: $-252,8^\circ$. Это связано с рядом технических затруднений.

Свойства водорода очень противоречивы. С легкими металлами он образует твердые, солеподобные соединения, например Na^+H^- , $\text{Ca}^{++}\text{H}_2^-$. Их называют гидридами. Водород в них заряжен отрицательно и является анионом.

С типичными неметаллами он образует кислотного характера газы, выполняя роль катионов: H^+Cl^- — хлористый водород, $\text{H}_2^+\text{S}^{--}$ — сероводород.

С переходными элементами он соединяется в газообразные нейтральные вещества, например NH_3 — аммиак, CH_4 — метан.

С тяжелыми металлами он образует неопределенного состава твердые системы, ничем внешне не отличающиеся от металла. Всякую частицу, присоединяющую к себе электрон, называют окислителем, а отдающую его, — восстановителем. Водород — окислитель в реакции $\text{Na}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{Na}^+\text{H}^-$ и **восста-**

новитель в реакции $\text{H}^0 + \text{Cl}^0 \rightarrow \text{H}^+\text{Cl}^-$.

В практике он известен более как восстановитель. В наше время это имеет большое значение, потому что водород дает возможность получать металлы из окислов в очень чистом

состоянии в виде порошков и восстанавливать такие тугоплавкие металлы, как вольфрам, молибден и др.

Восстановление водородом имеет ряд преимуществ. В рудах, в коксе обычно содержатся вредные для металла примеси — сера, фосфор, мышьяк. Водород при сравнительно невысоких температурах соединяется с ними, образуя летучие соединения, которые сравнительно легко удаляются.

Температура водородно-кислородного пламени весьма высокая: $+2800^{\circ}$. Им пользуются для сварки и плавления металлов, кварца. Но особый интерес для этих целей представляет использование энергии атомов водорода. При высоких температурах молекулы водорода диссоциируют на атомы: $H_2 \rightleftharpoons H + H - 104 \text{ ккал}$. Уравнение показывает, что два атома водорода богаче энергией одной молекулы водорода на 104 ккал.

В свободном состоянии атомы водорода могут пребыть лишь доли секунды. Вновь соединяясь в молекулы, они выделяют ту же энергию: $H + H \rightleftharpoons H_2 + 104 \text{ ккал}$.

Энергия атомов водорода используется в так называемой «горелке» Ленгмюра. Между двумя вольфрамовыми стержнями создают электрическую дугу. Сквозь дугу из баллона пропускают струю водорода. Поглощая электрическую энергию, молекулы водорода разлагаются на атомы. С большой скоростью они мчатся к поверхности обрабатываемого металла, соединяются в молекулы и, выделяя много энергии в малом пространстве за короткий промежуток времени, развивают температуру выше 4000° . Это более чем достаточно для самых тугоплавких металлов.

Но не только в этом дело. Враг сварки — кислород. Окисляя металл, он ухудшает и качество шва, и качество разреза. А так как водород восстановитель, то он защитит металл от окисления. Такое устройство только условно можно назвать «горелкой», потому что в ней используется не энергия соединения водорода с кислородом, а энергия соединяющихся атомов водорода.

В жизни всех организмов чрезвычайно важное значение имеют ионы водорода H^+ . Железы внутренней секреции вместе с желчью посылают в наш желудок громадное количество ионов водорода, входящих в состав разнообразных кислот, в том числе и соляной кислоты. В переработке пищи ионы водорода принимают самое непосредственное участие, и недостаток кислотности, пожалуй, вреднее, чем ее небольшой избыток. Не менее важное, решающее для растений значение имеет содержание водородных ионов в почве. Почвы кислые, богатые водородными ионами непригодны для произрастания культурных растений. На таких почвах растут болотные травы.

Теперь хорошо знают, какую пользу приносит известкование почвы, то есть внесение в нее гашеной извести. В почвенном соке водородные ионы встречаются с гидроксильными ионами извести и соединяются в нейтральные молекулы воды. Разумеется, не следует вносить извести чрезмерно много, иначе можно перещелочить почву и создать условия для гнилостного брожения.

В грунтовой воде городов с развитой промышленностью легко может появиться избыток водородных ионов.

Это грозит разрушением подземных сооружений — тоннелей, фундаментов.

Если по недосмотру в котел попадает даже слегка кислая вода, то это может окончиться полной гибелью дорогой котловой установки, так как металл разрушится.

В изучении водорода и его ионов заинтересованы разнообразные, казалось бы, далекие друг от друга области знания — металлургия и медицина, строительство подземных сооружений и борьба за урожайность, борьба за сохранность и долготу жизни металлических конструкций и воздухоплавание, резка и сварка металлов и многое другое.

Три особо важных применения находит водород в промышленности: получение аммиака NH_3 , жидкого и газообразного топлива и в жировой промышленности.

Проблема получения аммиака тесно связана с «угрозой азотного голодания». Растениям нужны азотистые соединения для построения в их теле белков — основы жизни. А расходование азотистых соединений всегда больше, чем их «приход». В 1913 г. нашли пока единственный способ решения задачи — синтез, соединение азота воздуха с водородом в аммиак. Под давлением 700—1000 атм при температуре 450—500° в присутствии железного катализатора из смеси азота с водородом современные заводы получают 80 т и более аммиака в сутки. Аммиак в сочетании с другими необходимыми для растений элементами — калием, фосфором — дает возможность получить прекрасные и самые разнообразные удобрения.

Вот несколько формул ценных удобрений: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат аммония, NaNO_3 — натриева селитра, KNO_3 — калиева селитра, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — аммофос.

Из аммиака получают и азотную кислоту, с помощью которой приготавливают, в свою очередь, взрывчатые вещества — бездымный порох, тротил и др.

Любое твердое горючее — угли, торф, горючие сланцы, древесина, солома — могут быть превращены в газообразное и жидкое топливо. Углекислый газ, проходя через нагретый уголь, образует газообразное горючее — окись углерода CO . Водяной пар и нагретый уголь образуют еще лучшее горючее — водяной газ, смесь окиси углерода и водорода.

Эта смесь в зависимости от режима реакции — температуры и давления, во-первых, и от выбора катализатора, во-вторых, — может образовать разнообразную и ценную продукцию. Это приведено в нижеследующей таблице:

Температура в град.	Давление в атм	Катализатор	Продукты реакции
225	10	Медь с окисью кальция	Бензин
200	1	Кобальт с окисью магния и тория	Бензин
230	20	Железо с медью и окисью алюминия	Этилен, пропилен
200	200—300	Окись цинка с медью и окисью алюминия	Древесный спирт

Таблица не охватывает громадного количества данных, полученных в исследовательских лабораториях, но и эти сведения убедительно говорят о замечательных возможностях, таящихся в такой простой, казалось бы, смеси, как окись углерода и водород. Направление реакции определяется тремя условиями: температурой, давлением и составом катализатора. Интересно, что один и тот же основной катализатор, например железо, но с различными примесями в одном случае образует непредельные углеводороды, в другом — смесь бензина со спиртами. Непредельные углеводороды могут идти в производство высокомолекулярных пластических изделий, спирты — в производство лаков, эфиров, синтетического каучука и многого другого.

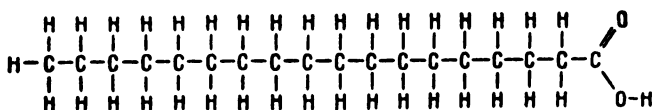
Так любое твердое органическое горючее может быть превращено в более удобные газообразные и жидкие топлива и другие продукты химической промышленности.

В пищевой промышленности водород применяется для «отверждения», лучше сказать для увеличения вязкости растительных масел — подсолнечного, льняного, конопляного, хлопкового. От животных жиров растительные масла отличаются более низкими температурами плавления. Свиное сало плавится при 36—46°, баранье при 44—50°, говяжье при 42—49°, а растительные масла при минус 17—20°. Объясняется это тем, что в животных жирах большинство атомов углерода полностью использовало свои четыре валентности на связи с атомами водорода и кислорода, а в растительных маслах имеются атомы углерода, не использовавшие все свои валентности.

Жиры — продукты реакции между так называемыми жир-

ными кислотами и глицерином. Наиболее часто и в наибольшем количестве в образовании животных жиров участвуют три жирных кислоты: стеариновая, пальмитиновая и олеиновая.

Структура стеариновой кислоты изображается так:



За исключением первого и восемнадцатого, все остальные шестнадцать атомов углерода ничем не отличаются друг от

друга, являясь звеньями цепи:

$$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ -\text{C} - & \text{C}- \\ | & | \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \quad \dots$$

Можно гораздо проще поэтому изобразить формулы названных кислот:

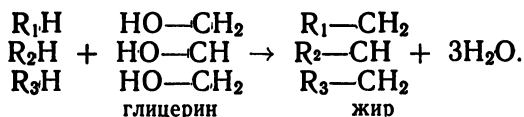
стеариновая: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]\text{H}$ (для краткости R_1H);

пальмитиновая: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}]\text{H}$ (для краткости R_2H).

олеиновая: $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}]\text{H}$ (для краткости R_3H).

Знак R заменяет кислотный остаток, заключенный в квадратные скобки.

Олеиновая кислота непредельна, не насыщена полностью водородом. Жирные кислоты способны свой водород замещать металлом с образованием мыла, реагировать с веществами, содержащими гидроксилы, — с щелочами и спиртами, например с глицерином. Жиры — продукт реакции жирных кислот с глицерином:



Ученые установили, что в образовании жиров и масел более 30 различных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, и в одну и ту же молекулу жира или масла могут войти три различных остатка кислот. Природные жиры поэтому являются смесью молекул, в образовании которых участвовали одни и те же молекулы глицерина, но различные молекулы кислот в различных сочетаниях.

Итак, растительные масла отличаются от животных жиров более низкой температурой плавления и большим содержанием ненасыщенных водородом атомов углерода. Следовательно

но, если присоединить водород к молекулам растительного масла, то это должно повысить температуру плавления продукта реакции, повысить его вязкость тем больше, чем полнее «насыщение» водородом.

1 г жира при окислении в клетках организма освобождает около 9 кал тепла. В клетках растений, в подкожном слое животных, около внутренних органов жир откладывается «про запас», на случай недостатка «топлива» в организме. Но заменить собою полностью потребность в других продуктах питания он не может. Еще углеводы могут быть частично заменены жирами, но ни жирами, ни углеводами совершенно нельзя заменить белки.

Гидрированию подвергаются не только растительные масла. При 500° водород под давлением 200 атм и угли образуют смесь, ничем существенным не отличающуюся от природной нефти. Это имеет значение для областей, удаленных от месторождений нефти, но имеющих угольные копи.

Нефть некоторых месторождений содержит значительные количества ненасыщенных углеводородов. Бензин и керосин, выделенные из такой нефти, имеют меньшую теплотворную способность и менее пригодны для двигателей внутреннего сгорания, для реактивных двигателей. Чтобы улучшить качество таких горючих, их подвергают гидрогенизации — обогащению водородом.



Кислород и водород — два примечательных элемента. Изучение их свойств не только облегчает понимание основ теоретической химии, но и имеет большое значение для решения важных народнохозяйственных задач.

Интересно, полезно знать

Опыты, которые можно выполнить в небольшой лаборатории

Соберите прибор для получения кислорода. Он должен состоять из пробирки, плотно прилегающей пробки, газоотводной трубки. Ванну можно заменить тазиком. Три-четыре подходящие склянки на 200—250 мл нужны для кислорода. Ванну и склянки наполните водой, опустите склянку в ванну отверстием вниз так, чтобы вода не пролилась.

Приготовьте маленький огарок свечи, укрепленной на проволоке, кусочек серы и угля, немного лакмусовой настойки и прозрачного раствора гашеной извести. Понадобятся две маленькие железные ложечки на длинной проволочной ручке для сжигания.

В пробирку насыпьте одну треть перманганата калия (KMnO_4). Закрыйте ее пробкой с газоотводной трубкой и сначала не сильно прогревайте пламенем горелки насыпанную соль, начиная с верхнего слоя. Когда кислород начнет достаточно быстро выделяться, поместите склянку над отверстием трубки и заполните ее газом. Соберите три-четыре склянки кислорода. Чтобы он не рассеялся, прикройте их кусочками картона или стекла.

Зажгите свечу и погрузите ее в кислород. Потом налейте в склянку немного раствора гашеной извести и, стараясь не выпустить газа из склянки, встряхните несколько раз раствор. Образование белой мути говорит о наличии углекислого газа, одного из продуктов горения свечи.

Поместите в железную ложечку немного серы, подожгите ее и погрузите в кислород. Обратите внимание на пламя серы в воздухе и в кислороде. Подлейте в склянку лакмусовой настойки, встряхните. Покраснение на стойки говорит об образовании сернистой кислоты. Наряду с ней образуется и серная кислота.

Точно так же повторите опыт с углем. Раствор гашеной извести докажет, что продукт реакции — углекислый газ.

Если возможно, попросите лаборанта показать горение натрия и образование щелочи при взаимодействии перекиси натрия с водой.

Опыты с водородом требуют известных навыков и соблюдения правил техники безопасности. Поэтому лучше всего обратитесь к помощи лаборанта. Взрыв даже небольших количеств смеси водорода с кислородом может привести к плачевным результатам. Было бы очень интересно про-

вести реакцию восстановления меди из окиси меди водородом, наблюдать легкость водорода, надувая им мыльные пузыри и поджигая их в воздухе.

Советуем прочитать

Гнедков Н. В. Воздух и его применение. М., Гостехиздат, 1957.

Николаев Л. А. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в промышленности. М., Изд-во «Знание», 1953.

Ознакомление с окислительно-восстановительными процессами весьма полезно. Участие кислорода и водорода в этих процессах огромно.

Ходаков Ю. В. Общая и неорганическая химия.

Книга написана очень увлекательно. Для малоподготовленных читателей можно рекомендовать главы о водороде и кислороде, о валентности и составлении формул химических соединений.

Сыромятников Н. И. и Волков В. Ф. Процессы в кипящем слое. Свердловск, Metallurgizdat, 1959.

Эта книга доступна владеющим основами высшей математики. Особенно интересно посмотреть главу 5 и следующие, ознакомиться с чертежами установок, практическими результатами опытов с кипящим слоем.

Краткий словарь к тексту брошюры

Аллотропия (по-греч. «аллос» — другой, «тропос» — направление) — способность одного и того же вещества существовать в различных формах. Обычный кислород O_2 , озон O_3 ; разновидности углерода — графит и алмаз.

Алхимики — средневековые исследователи, бесплодно пытавшиеся посредством таинственного, мистического «философского камня» превращать простые металлы в золото и серебро. Не найдя «философского камня», они открыли и до какой-то степени изучили многие вещества, и их наблюдения принесли пользу следующим поколениям.

Водяной газ — смесь главным образом окиси углерода — CO (40%) и водорода — H_2 (50%). 1 м³ водяного газа, сгорая, освобождает около 2800 ккал тепла. Водяной газ — отличный материал для получения бензина, спиртов, эфиров.

Генераторный газ — смесь окиси углерода CO (35%) и азота N_2 (65%). Как горючее менее ценен, чем водяной газ. 1 м³ его при сгорании освобождает около 1 тыс. ккал тепла.

Гидрогениум (лат. — «рождающий воду») — водород. Гидрирование — присоединение к веществу водорода. Дегидрирование — отнятие от вещества водорода.

Гидросфера — водные пространства земного шара: реки, озера, моря и океаны.

Диссоциация — разъединение. Это надо отличать от «разложения». Диссоциация — обратимый процесс как бы временного разъединения вещества на его компоненты, которые не покидают окончательно друг друга

и могут опять образовать исходное вещество $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Разложение же — окончательный распад вещества, например разложение бертолетовой соли на хлористый калий и кислород: $2\text{KClO}_3 \rightarrow 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 \uparrow$.

Изотопы (греч. «изос» — равный, подобный и «топос» — место) — атомы с одним и тем же числом протонов в ядре, но с разными количествами нейтронов. Поэтому они различны по массе, но одинаковы по заряду ядра. Изотопы занимают одно и то же место в системе элементов и практически не отличаются друг от друга в химических свойствах. Теперь искусственно получают радиоактивные изотопы практически всех элементов периодической системы, которые нашли многообразное применение в сельском хозяйстве, медицине, металлургии и других областях науки и техники.

Ион (греч. — идущий, блуждающий) — заряженная частица, образующаяся при диссоциации воды, кислот, солей, щелочей, окислов. Заряд положительного иона определяется числом отданных электронов, а отрицательного — числом присоединенных.

Катализатор — вещество, ускоряющее реакцию.

Литосфера (греч. «литос» — камень) — твердая паружная каменная оболочка земного шара.

Флогистон (греч. «флогистос» — горячий) — до Ломоносова и Лавуазье его считали составной частью всех горючих тел. Флогистонная теория оказалась ложной, но она оторвала химию от алхимии и открыла ей дорогу как точной науке.

О ЧЕМ РАССКАЗЫВАЕТСЯ В ЭТОЙ КНИЖКЕ

История открытия кислорода	3
Водород и первое знакомство с ним	5
Основа учения об атомах и молекулах	7
Некоторые окислы и их свойства	12
Горение и окисление	18
Горение сложных веществ	23
Физические свойства кислорода и его получение	26
Круговорот кислорода в природе	29
Несколько примеров применения кислорода	33
Физико-химические свойства водорода	34
Получение водорода. Примеры его применения	36
Приложение: «Интересно, полезно знать»	
Опыты, которые можно выполнить в небольшой ла- боратории	43
Советуем прочитать	44
Краткий словарь к тексту брошюры	44

Автор Дмитрий Иванович Ледовский

Редактор И. Б. Шустова

Техн. редактор Л. Е. Атрощенко

Корректор Н. Н. Огородникова

Обложка художника Р. Г. Алеева

Сдано в набор 6.IX 1962 г. Подписано к печати 26.X 1962 г. Изд. № 332.

Формат бум. 60×92¹/₁₆ Бум. л. 1,5 Печ. л. 3,0 Уч.-изд. л. 2,57.

А 08899. Цена 9 коп. Тираж 20 000 Заказ 3068.

Издательство «Знание», Москва, Центр. Новая пл., д. 3/4.

Типография изд-ва «Знание». Москва, Центр, Новая пл., д. 3/4.

**ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА НА БРОШЮРЫ
СЕРИИ
«НАРОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КУЛЬТУРЫ»
НА 1963 ГОД**

Брошюры выпускаются по пяти факультетам:

**естественнонаучному,
технико-экономическому,
сельскохозяйственному,
литературы и искусства,
здоровья.**

**По каждому факультету выходит 12 брошюр
в год.**

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА:

на год	—	1 руб. 08 коп.,
на полугодие	—	54 коп.,
на квартал	—	27 коп.,
на месяц	—	9 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАНИЕ

9 коп.

