

ПРОФ. В. Н. ВЕРХОВСКИЙ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ**

**УЧЕБНИК
ДЛЯ 8-10 КЛАССОВ
СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ**

УЧПЕДГИЗ · 1946

В. Н. ВЕРХОВСКИЙ
Заслуженный деятель науки
проф. педагогического института им. Герцена

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЧАСТЬ II

УЧЕБНИК
ДЛЯ 8—10 классов
СРЕДНЕЙ ШКОЛЫ

ИЗДАНИЕ ОДИННАДЦАТОЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ

Утверждён Министерством Просвещения РСФСР

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УЧЕБНО-ПЕДАГОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
МИНИСТЕРСТВА ПРОСВЕЩЕНИЯ РСФСР
МОСКВА — 1945 — ЛЕНИНГРАД

Редактор *А. Н. Коковин*. Техн. редактор *М. Е. Зендель*. Корректор *А. А. Морозова*.

Подписано к печати 8/VIII 1946 г.
М 05319. Печ. л. 16,25. Уч.-изд. л. 21,73.

Цена без переплёта 3р. 25 к.

Переплёт 75 к. Заказ № 568.462

2-я типография „Печатный Двор“ им. А. М. Горького треста „Полиграфкнига“ ОГИЗа при Совете министров
Оцифровано <http://fremus.narod.ru> для личного ознакомления. Не подлежит распространению, изменению, продаже.
РСФСР. Ленинград, Гатчинская, 26.

1. СОЛИ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.

Припомним, прежде всего, известные из курса 7-го класса, определения понятий: кислота, соль, щёлочь.

Кислота — это водородное соединение, водный раствор которого имеет обычно более или менее кислый вкус и придаёт лакмусу *красный цвет* (имеет **кислую реакцию** на лакмус).

Кроме того, характерным свойством всех кислот является *способность образовывать соли* путём замещения водорода кислоты металлом.

Соль по своему составу есть продукт замещения водорода кислоты металлом.

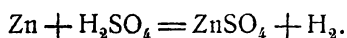
Щёлочь — растворимый в воде гидрат окисла металла. Раствор его придаёт лакмусу *синий цвет* (имеет **щелочную реакцию** на лакмус).

Более точные определения этих понятий могут быть даны только в конце курса химии.

Повторим уже известные два случая образования солей и затем перейдём к новым реакциям, при которых получают соли.

1. Взаимодействие кислот с металлами. С реакцией между кислотой и металлом мы познакомились в самом начале курса, при получении водорода.

Мы брали цинк и серную кислоту. Происходила реакция:



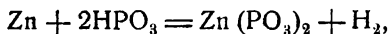
Водород бурно выделялся, а серноцинковая соль ZnSO_4 оставалась в растворе. Мы её выделяли выпариванием.

Совершенно так же идёт реакция с соляной кислотой:



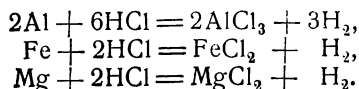
Образуется соль хлористый цинк ZnCl_2 .

С метафосфорной кислотой HPO_3 и с сернистой кислотой H_2SO_3 реакции также идут, но очень медленно. Образуются соли: метафосфорноцинковая $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ и сернистоцинковая ZnSO_3 :



Опыты показывают, что из известных вам кислот серная и соляная — *сильные кислоты*, метафосфорная и сернистая — *слабые*.

Вместо цинка можно взять другие металлы: алюминий Al, железо Fe, магний Mg. С соляной кислотой они образуют соли: хлористый алюминий $AlCl_3$, хлористое железо $FeCl_2$, хлористый магний $MgCl_2$:



Из этих металлов наиболее активен магний, который реагирует даже со слабыми кислотами. Железо и алюминий реагируют слабее.

Однако есть металлы, которые не выделяют водорода из кислот, как медь Cu, серебро Ag, золото Au. Их соли могут быть получены косвенным образом.

Формулу каждой соли можно рассматривать, как состоящую из двух частей: 1) металла и 2) части, остающейся от кислоты после замены её водорода металлом. Это так называемый кислотный остаток. В нижеприведенных примерах кислотные остатки выделены жирным шрифтом:

HCl
соляная кислота

NaCl
хлористый натрий

HNO₃
азотная кислота

KNO₃
азотнокалиевая соль

H₂SO₄
серная кислота

CaSO₄
сернокальциевая
соль

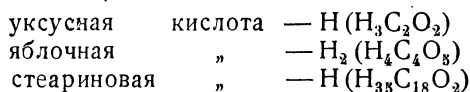
Число атомов водорода кислоты, замещаемых металлом, определяет **валентность кислотного остатка**. Остатки (**NO₃**) и (**Cl**), соответствующие азотной кислоте HNO_3 и соляной кислоте HCl , **одновалентны**. Остаток (**SO₄**), соответствующий серной кислоте H_2SO_4 , **двувалентен**, остаток (**PO₄**), соответствующий ортофосфорной кислоте H_3PO_4 , **трёхвалентен**.

Бывают кислотные остатки и четырёхвалентные, но с соответствующими кислотами мы пока иметь дела не будем. Кислоты с одновалентными остатками называют **одноосновными**, с двувалентными — **двуосновными** и т. д. **Основность кислоты** определяется **числом атомов водорода, которые могут быть замещены металлом**.

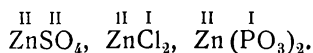
Следует отметить, что существует целый ряд **кислот**, в состав которых **входит кислород** и которые, однако, **не являются гидратами ангидридов**, т. е. соединениями окислов с водой. Примерами таких кислот могут быть так называемые **органические кислоты**, как уксусная кислота $H_4C_2O_2$, содержащаяся в уксусе, яблочная кислота $H_6C_4O_6$, содержащаяся в яблоках, стеариновая кислота $H_{36}C_{18}O_2$ (обыкновенный стеарин, из которого делают свечи) и т. п.

Эти кислоты отличаются ещё тем, что в них в большинстве случаев только часть атомов водорода может замещаться металлом с образованием соли, т. е. их **основность меньше, чем число атомов водорода**. Так, в уксусной и в стеариновой кислотах только один атом водорода замещается металлом — это кислоты **одноосновные**, в яблочной кислоте только два атома — это кислота **двуосновная**.

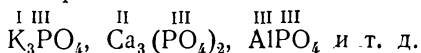
Мы будем изображать подобные кислоты, вынося водород, способный замещаться металлом, за скобки:



Зная валентность металла и валентность кислотного остатка, нетрудно составить формулу соответствующей соли, соблюдая те же правила, которые мы установили для составления формул окислов и гидратов окислов металлов. Так, например, формулы солей в вышеприведённых (стр. 3) равенствах реакций составлены следующим образом:



Если взять соли ортофосфорной кислоты H₃PO₄, то их формулы составляются таким образом:

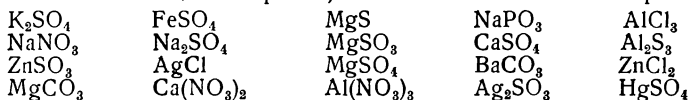


Названия солей кислородных и органических кислот слагаются из названия кислоты, которой данная соль соответствует, и из названия металла, например: серноцинковая соль ZnSO₄, углекальциевая соль CaCO₃, азотнатриевая соль NaNO₃.

Часто применяются и такие названия, как сернокислый цинк, углекислый кальций, азотнокислый натрий.

Названия солей бескислородных кислот, состоящих из водорода и неметалла, как соляная кислота HCl, сероводородная H₂S и т. п., слагаются из названия неметалла, взятого в виде прилагательного, и из названия металла: хлористый натрий NaCl, хлористый кальций CaCl₂, сернистый цинк ZnS.

Упражнение. Прочитайте названия следующих солей. О названиях металлов справляйтесь по таблице на стр. 253, о названиях кислот — на стр. 6.



Кроме научных названий, для многих солей сохранились ещё старинные обывательские названия как, например: купоросы (CuSO₄, серномедная соль — медный купорос, и FeSO₄, серножелезная соль — железный купорос), селитра (KNO₃, азотнокалиевая соль), сода (Na₂CO₃, угленатриевая соль) и др.

Упомянем ещё: поташ (K₂CO₃, углекалиевая соль), ляпис (AgNO₃, азотносеребряная соль), сулема (HgCl₂, хлорная ртуть). Некоторые соли называются по имени учёного, открывшего данную соль, как бертолетова соль (KClO₃, хлорноватокалиевая соль), глауберова соль (Na₂SO₄, сернонатриевая соль); по месту получения, например: чилийская селитра (NaNO₃, азотнатриевая соль); по некоторым характерным свойствам, как горькая соль (MgSO₄, серномагневая соль).

Необходимо отметить, что в химической литературе часто встречается третий тип названий солей. Это названия, *построенные по образцу иностранных названий*, где за основу берутся латинские названия кислоты и металла, например: сернонатриевая соль Na₂SO₄ может быть названа — сульфат натрия или натрий-сульфат (ацидум сульфурикум — серная кислота), азотнатриевая соль NaNO₃ — нитрат натрия или натрий-нитрат (ацидум нитрикум — азотная кислота) и т. д. Приводим для справок подобные названия солей важнейших кислот:

Азотной HNO_3 — нитраты
 Азотистой HNO_2 — нитриты
 Бромистоводородной HBr — бромиды
 Кремниевой H_2SiO_3 — силикаты
 Марганцовой HMnO_4 — перманганаты
 Метафосфорной HPO_3 — метафосфаты
 Муравьиной $\text{H}(\text{HCO}_2)$ — формиаты
 Ортофосфорной H_3PO_4 — фосфаты
 Плавиковой H_2F_2 — фториды
 Серной H_2SO_4 — сульфаты
 Сернистой H_2SO_3 — сульфиты
 Сероводородной H_2S — сульфиды

Сицильной HCN — цианиды
 Соляной HCl — хлориды
 Стеариновой $\text{H}(\text{C}_{35}\text{H}_{71}\text{O}_2)$ — стеараты
 Угльной H_2CO_3 — карбонаты
 Уксусной $\text{H}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$ — ацетаты
 Хлористой HClO_2 — хлориты
 Хлорноватистой HClO — гипохлориты
 Хлорповатой HClO_3 — хлораты
 Хлорной HClO_4 — перхлораты
 Хромовой H_2CrO_4 — хроматы
 Щавелевой $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — оксалаты

Для того чтобы напрактиковаться в *составлении формул* солей по названиям, следует сначала составлять формулы солей без равенств реакций, принимая во внимание только валентности металлов и кислотных остатков.

Упражнение. Составьте формулы следующих солей:

- | | | |
|----------------------|--------------------|----------------------|
| 1. Серномедная | 7. Углесеребряная | 13. Фосфорнохромовая |
| 2. Азотноцинковая | 8. Азотобариевая | 14. Хлористый цинк |
| 3. Серножелезная | 9. Серномагниева | 15. Сернистый свинец |
| 4. Азотноалюминиевая | 10. Серноцинковая | 16. Серносивинцовая |
| 5. Угленатриевая | 11. Углекалиевая | 17. Сернохромовая |
| 6. Сернокалиевая | 12. Углекальциевая | 18. Хлорный хром |

Названия солей металлов с *переменной валентностью* различаются следующим образом: *соли бескислородных кислот* различают по *окончанию прилагательного*:

$\begin{matrix} \text{III} & \text{I} \\ \text{FeCl}_3 & \text{— хлорное железо} \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{II} & \text{I} \\ \text{CuCl}_2 & \text{— хлорная медь} \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{II} & \text{I} \\ \text{FeCl}_2 & \text{— хлористое железо} \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{I} & \text{I} \\ \text{CuCl} & \text{— хлористая медь и т. д.} \end{matrix}$

Соли других кислот различают прибавкой слов „окисная соль“ или „соль окиси“ — для солей металлов с высшей валентностью и „закисная соль“ или „соль закиси“ — для солей металлов с низшей валентностью.

Например, CuSO_4 — окисная серномедная соль, или серномедная соль окиси, FeSO_4 — закисная серножелезная соль, или серножелезная соль закиси, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ — окисная серножелезная соль, или серножелезная соль окиси и т. д.

Упражнение. Составьте формулы следующих солей:

- | | | |
|----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 1. Серномедная, окисная | 11. Ортофосфоросеребряная | 21. Углебариевая |
| 2. Азотноцинковая | 12. Азотнокалиевая | 22. Сернохромовая |
| 3. Хлористый алюминий | 13. Уксуножелезная, закисная | 23. Уксуносвинцовая |
| 4. Сернокалиевая | 14. Сернистый натрий | 24. Азотномедная, окисная |
| 5. Ортофосфорножелезная, окисная | 15. Сернистонатриевая | 25. Хлорное железо |
| 6. Угленатриевая | 16. Сернонатриевая | 26. Хлористое железо |
| 7. Сернистомедная, закисная | 17. Углекальциевая | 27. Сернистый марганец |
| 8. Хлорная медь | 18. Углекалиевая | 28. Серномагниева |
| 9. Сернистый барий | 19. Хлористый свинец | 29. Серножелезная, закисная |
| 10. Метафосфорнокальциевая | 20. Ортофосфорнокальциевая | |

При замещении водорода кислоты металлом бывают случаи, когда металл замещает не все атомы водорода, способные замещаться металлом, а только *часть их*. Например, натрий Na и серная кислота H_2SO_4 , кроме соли Na_2SO_4 , образуют ещё соль $NaHSO_4$, где только один из двух атомов водорода замещён металлом. Подобные же соли известны и для других кислот. Это так называемые **гидросоли**, или *кислые соли*. В отличие от гидросолей, соли, где весь водород кислоты замещён металлом, называют **нормальными солями** или *средними солями*.

Упражнение. Составьте формулы солей: гидросерносеребряной, гидроуглекислотной, гидросернокалиевой.

Если кислота дву- или многоосновная, то при образовании соли часть атомов водорода в молекуле кислоты может быть замещена одним металлом, часть — другим. Получаются так называемые **двойные соли**.

Например, $KNaSO_4$ — двойная сернокалиевонатриевая соль, $NaCaPO_4$ — двойная ортофосфорнатриевокальциевая соль, $KAl(SO_4)_2$ — двойная сернокалиевоалюминиевая соль, иначе называемая „квасцы“.

Упражнение. Составьте формулы следующих двойных солей: углекалиево-серебряной, ортофосфорнатриевоцинковой, сернонатриевохромовой.

Научившись составлять формулы солей, перейдём теперь к рассмотрению различных реакций образования солей.

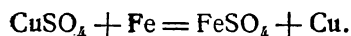
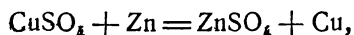
2. Взаимодействие между солями и металлами. Подобно тому как металл замещает в кислоте водород, металл может замещать в соли другой металл.

■ **Опыт 1.** Налейте в две пробирки до половины раствора серно-медной соли, или медного купороса, $CuSO_4$.

В одну пробирку положите несколько кусочков цинка, в другую — вычищенный гвоздь и железных опилок (гвоздь берётся для того, чтобы лучше видеть слой выделяющейся меди). Пробирки встряхивайте до тех пор, пока синий цвет медного купороса не пропадёт.

Профильтруйте растворы и обратите внимание на их цвет. Раствор, где встряхивался цинк, бесцветен. Раствор, где встряхивалось железо, светлозелёного цвета. ■

Синий цвет раствора медного купороса пропадает, потому что цинк и железо вытесняют из медного купороса (замещают в нём) медь, образуя соли серной кислоты:



Цинковый купорос $ZnSO_4$ — бесцветен. Железный купорос $FeSO_4$ — светлозелёного цвета.

Медь осаждается на цинке или на железе, а отчасти выделяется в виде хлопьев.

Подобные же реакции замещения идут между цинком и азотносвинцовой солью, между медью и хлорной ртутью $HgCl_2$, между медью и азотносеребряной солью и др.

Задача. Напишите равенства перечисленных реакций.

■ **Опыт 2.** Влейте в стакан 20 мл 0,4% раствора *уксусносвинцовой соли*, долейте водой почти доверху и размешайте. На края стакана положите лучинку и повесьте на лучинку пластинку цинка, загнув её крючком. Конец пластинки должен опускаться до середины стакана.

Через некоторое время на цинке появятся кристаллы свинца, которые через 1—2 часа разрастаются в ветвистую массу, носящую название „сатурново дерево“ (сатурн — старинное название свинца).

Напишите равенство реакции. Уксусная кислота — одноосновная $H(N_3C_2O_2)$. ■

Реакцией замещения иногда пользуются в технике для извлечения металлов из растворов их солей, например, ценные металлы — ртуть, серебро — замещают в ртутных и серебряных солях менее ценными — медью или железом — и получают металлические ртуть и серебро.

Следует отметить, что не всякий металл может вытеснить из соли любой другой металл.

3. Взаимодействие кислот с окислами металлов. Соли могут получаться при реакции между кислотой и окислом металла.

■ **Опыт.** В фарфоровую чашку налейте $\frac{1}{2}$ пробирки разбавленной серной кислоты. Нагрейте её и прибавляйте порошок окиси меди небольшими порциями. Не прибавляйте новой порции окиси меди, пока не „растворится“ предыдущая. Раствор не кипятите, а только нагревайте. Когда окись меди перестанет „растворяться“, отфильтруйте горячий раствор от оставшегося порошка в стакан и оставьте охлаждаться. Наблюдайте образование кристаллов. ■

При нагревании окиси меди с серной кислотой окись меди постепенно исчезает, как бы растворяется, а раствор окрашивается в синий цвет. Здесь, однако, идёт не обыкновенное растворение, а происходит сначала реакция между окисью меди и серной кислотой:



Получается серномедная соль и вода, а затем образующаяся соль растворяется в той воде, в которой была растворена кислота. Из раствора при его охлаждении выпадают кристаллы соли.

Этим же способом, т. е. при взаимодействии кислот с окислами металлов, можно получать и другие соли.

Ниже предлагается написать ряд равенств реакций между окислами металлов и кислотами. При составлении этих равенств, как и в дальнейшем, следует придерживаться *следующих правил*.

1. Написать формулы веществ, *вступающих в реакцию*, — кислоты и окисла металла, причём, составляя формулу окисла металла, *припомнить валентности* металла и кислорода.

2. Написать правильно формулы *веществ, получающихся*, в данном случае — соли и воды, пользуясь знанием валентностей металла и кислотного остатка и не считаясь с тем, имеется ли в левой части равенства достаточное число атомов элементов, входящих в состав полученных веществ.

Только после этого приступить, если потребуется, к расстановке коэффициентов.

Упражнение. Напишите равенства реакций между:

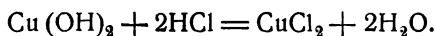
1. Окисью кальция и серной кислотой. 2. Окисью натрия и сернистой кислотой. 3. Окисью алюминия и соляной кислотой. 4. Окисью цинка и азотной кислотой. 5. Окисью хрома и серной кислотой. 6. Окисью кальция и ортофосфорной кислотой. 7. Окисью свинца и азотной кислотой. 8. Окисью меди и соляной кислотой. 9. Окисью ртути и азотной кислотой. 10. Окисью калия и угольной кислотой. 11. Окисью хрома и метафосфорной кислотой.

Реакцию между окислом металла и кислотой применяют на производстве для получения солей таких металлов, которые непосредственно водород из кислот не вытесняют, как медь Cu, ртуть Hg и др.

При этом часто используют отходы металлопромышленности, как опилки, обрезки и стружки, а также образовавшиеся при плавке металлов окислы, так называемый „угар“. Отходы металла подвергаются обжигу в печах, в которые продувают воздух, а затем полученные окислы обрабатывают кислотами и получают соответствующие соли. Химия содействует, таким образом, рационализации производства в металлопромышленности — используются малоценные отходы.

4. Взаимодействие кислот с основаниями. Для получения соли вместо окисла металла можно взять гидрат окисла металла.

■ **Опыт.** Поместите в пробирки, приготовленные преподавателем, гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. Прибавьте в каждую пробирку понемногу кислоты, например соляной; вы замечаете, что осадок как бы растворяется. Между гидратом окисла металла и кислотой происходит реакция, легко идущая при обыкновенной температуре:



Напишите равенство реакции между $\text{Al}(\text{OH})_3$ и HCl . ■

При реакции между гидратом окисла металла и кислотой гидроксил и кислотный остаток меняются местами и получаются *соль* и *вода*. Это будет ясно, если формулу воды изобразить в виде $\text{H}(\text{OH})$.

Упражнение. Напишите равенства следующих реакций:

1. Гидрат окиси меди и соляная кислота. 2. Гидрат окиси алюминия и азотная кислота. 3. Гидрат окиси калия и серная кислота. 4. Гидрат окиси магния и ортофосфорная кислота. 5. Действие углекислого газа на известковую воду (раствор едкой извести). При этом углекислый газ сначала вступает в реакцию с водой, а затем образовавшаяся кислота реагирует с известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Из предыдущего мы видим, что для первого овладения составлением равенств химических реакций, или *химическим языком*, нужно запомнить очень немного: формулы небольшого числа кислот, валентность 7 металлов (3 одновалентных, 2 трёхвалентных, 2 с переменной валентностью) и валентности кислорода и гидроксила. Твёрдо запомнив это небольшое число данных и достаточно попрактиковавшись, легко научиться самостоятельно и сознательно составлять формулы и равенства.

Ни в коем случае не следует стараться запоминать равенства с коэффициентами даже тем, у кого хорошая память, а необходимо *научиться* правильно их составлять. Этим значительно облегчится дальнейшая работа. Очень важно избегать плохих привычек, от которых потом трудно отучаться. Никогда, например, не следует называть, как это

склонны делать учащиеся, число атомов или молекул в равенстве числом „частей“ или ставить коэффициенты раньше, чем написаны формулы веществ получающихся.

Упражнение. Для того чтобы закрепить навыки в составлении равенств реакций рассмотренных случаев образования солей, предлагается проделать следующее упражнение, где реакции даны не по отдельным типам, а вразбивку.

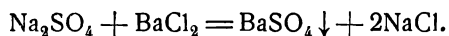
1. Магний и соляная кислота. 2. Алюминий и серная кислота. 3. Азотнортутная соль и медь. 4. Едкое кали и азотная кислота. 5. Окись ртути и азотная кислота. 6. Окись хрома и соляная кислота. 7. Хлористый магний и натрий. 8. Окись цинка и ортофосфорная кислота. 9. Окись калия и сернистая кислота. 10. Гидрат окиси свинца и азотная кислота. 11. Гидрат окиси кальция и метафосфорная кислота. 12. Окись серебра и азотная кислота. 13. Гидрат окиси меди и серная кислота. 14. Окись алюминия и серная кислота. 15. Окись калия и ортофосфорная кислота. 16. Хлорная ртуть и цинк. 17. Натрий и серная кислота. 18. Гидрат окиси калия и метафосфорная кислота. 19. Гидрат окиси хрома и азотная кислота. 20. Хлорный хром и цинк. 21. Гидрат окиси бария и серная кислота. 22. Едкий барит и азотная кислота.

Перейдём теперь к дальнейшим случаям образования солей.

5. Реакция обмена между двумя солями. При этой реакции соли меняются своими металлами и образуются две новые соли.

■ **Опыт 1.** Возьмите в пробирку немного раствора *сернонатриевой* соли Na_2SO_4 и прилейте столько же раствора *хлористого бария* BaCl_2 . ■

Получается нерастворимый в воде осадок сернобариевой соли BaSO_4 :



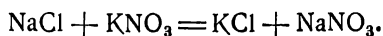
Стрелкой (\downarrow) будем обозначать выпадение вещества в осадок.

Поваренная соль NaCl остаётся в растворе. Если раствор профильтровать, то на фильтре останется сернобариевая соль, а в жидкости, прошедшей сквозь фильтр, в *фильтрате*, будет раствор поваренной соли. Если осадок на фильтре промыть водой, приливая её несколько раз и давая ей каждый раз стечь, и затем высушить, мы получим чистую сернобариевую соль.

Если фильтрат выпарить, мы получим поваренную соль. Но чистую соль при этом можно получить только в том случае, если мы прильём к раствору сернонатриевой соли ровно столько раствора хлористого бария, сколько нужно *по равенству реакции*. Для этого следует сначала отвесить сухие соли в нужных количествах, затем их растворить в воде и слить полученные растворы.

Задача. Рассчитайте, сколько азотбариевой соли нужно взять на 7,1 г сернонатриевой соли.

Эта реакция, однако, *применима только в том случае, если обе взятые соли растворимы, а одна из получающихся солей нерастворима*. Если не соблюдать этого правила, то новую соль получить не удастся. Так, при сливании растворов NaCl и KNO_3 можно было бы ждать следующей реакции:



■ **Опыт 2.** Слейте указанные растворы. Вы не замечаете образования новых солей. ■

Обе соли, которые могли бы получиться, растворимы в воде.

Упражнение. Напишите равенства реакций между следующими солями:

1. Уксусносвинцовая и серпокалиевая. 2. Хлористый барий и ортофосфорнонатриевая. 3. Серноалюминиевая и азотосвинцовая. 4. Хлорный хром и ортофосфорнокалиевая. 5. Азотосеребряная и угленатриевая.

Реакцией обмена часто пользуются для получения солей на производстве.

Таким образом получается, например, жёлтая краска „кадмий“ — сернистый кадмий CdS . Для получения краски сливают растворы серпокадмиевой соли $CdSO_4$ и сернистого натрия Na_2S :

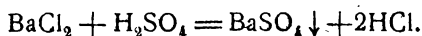


Нерастворимый сернистый кадмий CdS находится в осадке.

6. Реакция обмена между солью и кислотой. Реакция обмена может идти также *между солью и кислотой* с образованием новой соли и новой кислоты.

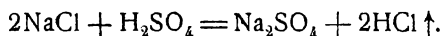
■ **Опыт 1.** Прилейте к раствору хлористого бария $BaCl_2$ раствор серной кислоты H_2SO_4 . ■

Получается тот же самый осадок сернобариевой соли $BaSO_4$, что и при реакции с сернонатриевой солью:



В растворе остаётся соляная кислота HCl .

Реакция между солью и кислотой может служить как для получения нерастворимых солей, так и для получения кислот. Например, соляная кислота получается в производстве при взаимодействии концентрированной серной кислоты с сухой поваренной солью $NaCl$ при нагревании. При этом сначала выделяется газообразный хлористый водород HCl :



Стрелкой (\uparrow) будем обозначать выделение вещества в виде газа.

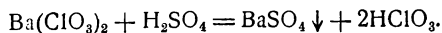
■ **Опыт 2.** Возьмите в пробирку несколько кристалликов поваренной соли, прилейте концентрированной серной кислоты и нагревайте. У отверстия пробирки появляется белый дымок. Подержите в нём лакмусную бумажку, смоченную водой. Бумажка краснеет. ■

Выделяющийся газообразный хлористый водород HCl , растворяясь в воде, даёт соляную кислоту. Образующаяся при реакции сернонатриевая соль Na_2SO_4 , так же как и соляная кислота, имеет практическое применение. Эта реакция является *общим способом получения многих кислот*. Она применима в следующих трёх случаях:

1. Когда получающаяся *кислота летуча*. При этом кислота, при помощи которой мы получаем летучую кислоту, должна быть нелетуча или мало летуча. Такой кислотой является обычно серная кислота, как в приведённом примере.

2. Когда образующаяся *кислота хорошо растворима*, а образующаяся *соль нерастворима* и выпадает в осадок.

Так, например, для получения хлорноватой кислоты HClO_3 (мы знаем её соль KClO_3 — бертолетову соль) к раствору хлорноватобариевой соли $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ прибавляют серной кислоты:



Получается осадок сернобариевой соли BaSO_4 и раствор хлорноватой кислоты HClO_3 , который отделяется от осадка фильтрованием.

3. Когда получающаяся *кислота нерастворима* или мало растворима, а получающаяся *соль хорошо растворима*.

Примером мало растворимой кислоты может служить борная кислота H_3BO_3 . При обыкновенной температуре в 100 г воды растворяется лишь около 3 г борной кислоты, чем и пользуются при её получении.

Вообще *реакции обмена идут до конца* и могут служить для получения солей, кислот и оснований только в тех случаях, когда одно из получающихся при обмене веществ выделяется либо в виде газа, либо в виде осадка. Если же ни одно из получающихся веществ не выделяется, то реакция не идёт до конца, и получается смесь четырёх веществ, как при сливании растворов поваренной соли и азотнокалиевой соли (стр. 10).

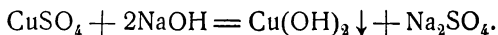
Это правило было установлено французским учёным Бертолле.

Упражнение. Напишите нижеследующие равенства реакций, при которых получают кислоты (во всех случаях даны соли летучих кислот):

1. Азотновинцовая соль и серная кислота. 2. Хлорное железо и серная кислота. 3. Хлористый алюминий и ортофосфорная кислота. 4. Азотнохромовая соль и серная кислота. 5. Сернистое железо и серная кислота.

7. Реакция обмена между солью и щёлочью (получение оснований). Если на растворы солей действовать растворами щёлочей, т. е. растворимых в воде гидратов окислов металлов, то происходит реакция обмена, при которой получают новую соль и новый гидрат окисла металла.

■ **Опыт 1.** Прилейте к раствору медного купороса CuSO_4 раствор едкого натра NaOH . Получается голубой осадок гидрата окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

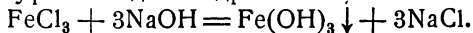


Сернонатриевая соль остаётся в растворе. ■

Этой реакцией обыкновенно пользуются на практике для получения нерастворимых в воде оснований—гидратов окислов металлов.

■ **Опыт 2.** Прилейте раствор едкого натра NaOH к раствору хлорного железа FeCl_3 . ■

Получается бурый осадок гидрата окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



■ **Опыт 3.** То же сделайте с раствором серномагнезиевой соли MgSO_4 . Напишите равенство реакции. ■

Упражнение. Напишите равенства реакций между следующими веществами:

1. Азотнохромовая соль и едкий барит. 2. Хлористый магний и гидрат окиси калия. 3. Хлористый алюминий и едкий натр. 4. Азотноцинковая соль и гидрат окиси бария. 5. Уксуснохромовая соль и едкое кали.

8. Растворимость солей и оснований. Для того чтобы пользоваться реакцией обмена для получения солей и оснований на практике, необходимо знать, какие из них *растворимы* и какие *нерастворимы* в воде. Данные относительно растворимости солей и оснований приведены в нижеследующей таблице.

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ.

Гидроксил и кислот- ные остатки	Металлы																	
	I K	I Na	II Ba	II Ca	II Mg	III Al	III Cr	II Fe	III Fe	II Mn	II Zn	I Ag	I Hg	II Hg	II Cu	II Pb	III Bi	II Sn
I OH	р	р	р	м	м	н	н	н	н	н	п	—	—	—	н	н	н	п
I Cl	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	н	р	р	м	—	р
II S	р	р	р	м	р	—	—	н	—	н	н	н	н	п	н	н	н	н
II SO ₃	р	р	н	п	н	—	—	н	—	п	п	н	н	п	н	п	н	—
II SO ₄	р	р	п	м	р	р	р	р	р	р	р	м	м	р	р	н	р	р
III PO ₄	р	р	н	п	п	н	н	п	п	п	п	п	п	п	п	п	п	п
II CO ₃	р	р	н	н	н	—	—	н	п	п	п	п	п	п	п	п	п	—
II SiO ₃	р	р	н	н	н	н	п	п	п	п	п	—	—	п	п	—	—	
I NO ₃	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	—
I H ₂ C ₂ O ₂	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р

В левом столбце даны гидроксил и кислотные остатки, в верхней строке — металлы. Римские цифры означают их валентности. В клетках на пересечении вертикальных полос, проведённых от металлов, с горизонтальными полосами, проведёнными от гидроксила и от кислотных остатков, помечены растворимости соответствующих соединений.

Буква „р“ обозначает растворимое в воде соединение, буква „н“ — нерастворимое и буква „м“ — мало растворимое. Черта в клетке обозначает, что данная соль не существует или разлагается в воде.

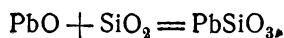
Задача. Сливая растворы солей, кислот и щёлочей, выданные преподавателем, наблюдайте образование или отсутствие осадков.

В каждом случае пишите равенства реакций и ставьте стрелки ↓ у формул веществ, образующих осадок, справляясь в таблице растворимости.

9. Образование соли при реакции между двумя безводными окислами. Соль можно получить, нагревая *безводный основной окисел с ангидридом кислоты*.

■ **Опыт.** Отвесьте 1,5 г окиси свинца PbO , 0,5 г кремниевого ангидрида (кремнезёма) SiO_2 и хорошо смешайте в ступке. Поместите на конец жестяной пластинки и хорошо прокалите в пламени сильной горелки (например примуса). ■

Получается полупрозрачная стеклообразная масса кремнесвинцовой соли $PbSiO_3$, соответствующей метакремниевой кислоте H_2SiO_3 :



Упражнение. Напишите равенства реакций между следующими окислами

1. Окись кальция и двуокись кремния.
2. Окись бария и серный ангидрид.
3. Окись натрия и углекислый газ.

10. Реакция нейтрализации. Нам уже известно, что от щёлочей лакмус синееет, а от кислот краснееет. Лакмус изменяет свой цвет от присутствия в растворе самых ничтожных количеств щёлочи или кислоты. Поэтому лакмус называют **индикатором** (указателем) щёлочей и кислот.¹

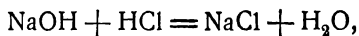
Кроме лакмуса, известен целый ряд других красок, изменяющих свой цвет от кислот и щёлочей. Так, **фенолфталеин** в присутствии кислот бесцветен, от щёлочей же делается малиновым.²

Необходимо отметить, что на индикаторы могут действовать не только щёлочи и кислоты, но и растворы некоторых солей. Одни соли, как, например, сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , имеют **щелочную реакцию** на лакмус (стр. 3) и другие индикаторы. Это соли **слабых кислот**, как угольная кислота, и металлов, гидраты окислов которых являются **едкими щёлочами** (сильные основания).

Другие соли, как серноалюминиевая соль $Al_2(SO_4)_3$, хлористый цинк $ZnCl_2$ и другие, имеют **кислую реакцию** на лакмус. Это соли **сильных кислот** и металлов, дающих **слабые основания**, как большинство нерастворимых в воде гидратов окислов металлов.

Соли же, образованные сильными кислотами и металлами, дающими сильные основания, как сернонатриевая соль Na_2SO_4 , хлористый натрий $NaCl$, азотнокалиевая соль KNO_3 , на индикаторы не действуют. **Соли, не действующие на индикаторы**, называются **нейтральными солями** или солями, имеющими нейтральную реакцию на индикаторы.

Нейтральные соли могут быть получены при реакции между кислотой и щёлочью; например, при реакции между едким натром и соляной кислотой:



получается нейтральная соль $NaCl$ (поваренная соль).

¹ Чтобы раз навсегда запомнить, как изменяется цвет лакмуса от кислоты, полезен следующий мнемонический (помогающий памяти) приём: „кислота“ и „красный“ оба начинаются с буквы „к“.

² Отвар синей капусты или черники от кислот краснееет, от щёлочей желтеет. Известен также целый ряд искусственно получаемых индикаторов, применяемых на практике, например: **конго**, который, обратно лакмусу, от щёлочей краснееет, а от кислот синееет; **метилоранж**, который от кислот розовеет, от щёлочей зеленеет.

■ **Опыт 1.** Слейте в пробирке немного раствора соляной кислоты и раствора едкого натра. ■

Образование соли незаметно, так как она хорошо растворима в воде. Но соль образовалась. Её можно выделить, если раствор выпарить. Здесь только необходимо одно — чтобы вещества были взяты в надлежащих количествах, так как иначе в растворе может остаться избыток либо едкого натра, либо соляной кислоты.

Задача 1. Рассчитайте, сколько граммов едкого натра нужно отвесить для нейтрализации соляной кислоты, если известно, что в данном растворе содержится 7,3 г HCl.

Но можно поступить и иначе: взяв некоторый *отмеренный объём* раствора соляной кислоты, приливать затем к нему раствор едкого натра, прибавив предварительно лакмуса или иного *индикатора*. Как только индикатор покажет, что раствор имеет нейтральную реакцию (лакмус делается фиолетовым), приливание щёлочи следует прекратить, иначе одна лишняя капля щёлочи даст уже щелочную реакцию на лакмус, и полученная соль будет содержать примесь едкого натра. Но и при нейтральной реакции чистую соль выпариванием данного раствора получить нельзя, так как к соли будет примешан взятый лакмус.

Для того чтобы получить чистую соль, нужно заметить, какой объём, т. е. сколько миллилитров или кубических сантиметров раствора едкого натра пришлось прибавить к данному объёму раствора кислоты для получения нейтрального раствора. Тогда, слив второй раз те же растворы в том же отношении, мы получим нейтральный раствор уже без прибавления лакмуса. Выпарив этот раствор, мы выделим чистую соль.

■ **Опыт 2.** Возьмите в один измерительный цилиндр, или мензурку (рис. 1), раствор едкого натра, наполнив мензурку до верхнего деления, в другую мензурку, тоже до верхнего деления, налейте раствора соляной кислоты.

Отлейте 10—20 мл раствора щёлочи в стакан и прилейте раствора лакмуса до ясного окрашивания. Затем осторожно приливайте небольшими порциями раствор кислоты, всё время помешивая стеклянной палочкой. Палочку не вынимайте из стакана. Приливайте, пока лакмус не приобретёт фиолетовой окраски. Так как лакмус очень чувствителен и изменяет свой цвет от самого небольшого избытка щёлочи или кислоты, вам, вероятно, не удастся получить фиолетовую окраску. Вы прильёте кислоты больше, чем нужно. Тогда приливайте к раствору щёлочь из первой мензурки, а в случае неудачи — опять кислоту. При таком грубом отмеривании жидкостей вы можете удовлетвориться тем, что у вас от прибавления самого небольшого количества раствора цвет лакмуса будет меняться.

Закончите приливанием кислоты, так как небольшой избыток кислоты при выпаривании раствора улетучится и соль получится чистая.

Заметьте, сколько было взято кислоты и сколько щёлочи, слейте такие же количества уже без лакмуса и часть раствора выпарьте в чашке или на куске стекла досуха. Попробуйте полученную соль на вкус.

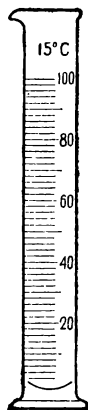
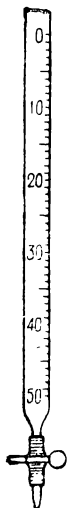


Рис. 1. Мензурка.



Если в школе имеются более удобные для отмеривания жидкостей трубочки с делениями, или так называемые *бюретки* (рис. 2), воспользуйтесь ими. ■

Образование нейтральной соли при сливании растворов щёлочи и кислоты носит название — **реакция нейтрализации**. Реакцию нейтрализации можно рассматривать как реакцию обмена.

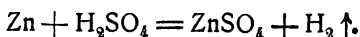
Реакцией нейтрализации пользуются на практике при *химическом анализе* для определения количества щёлочи или кислоты в растворе. Например, для определения количества кислоты готовят раствор щёлочи определённой концентрации и приливают его из бюретки к данному неизвестному раствору до нейтральной реакции. Затем рассчитывают, какому количеству кислоты соответствует прилитое количество щёлочи.

Задача 2. Пусть к 10 мл раствора серной кислоты неизвестной концентрации было прилито для нейтрализации 8 мл раствора едкого натра, содержащего 4 г NaOH в 100 мл раствора. Сколько граммов H_2SO_4 содержится в 100 мл данного раствора серной кислоты?

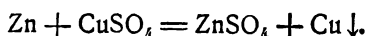
Рис. 2. В заключение будет полезно дать *сводку всех рассмотренных случаев образования солей на примере одной соли*. Так, соль $ZnSO_4$ может быть получена при следующих реакциях:

Реакции замещения.

1. Между металлом и кислотой:

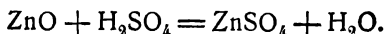


2. Между металлом и солью:

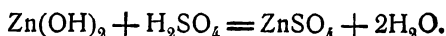


Реакции обмена.

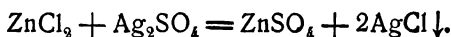
3. Между окислом металла и кислотой:



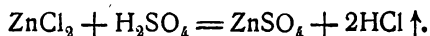
4. Между гидратом окисла металла и кислотой:



5. Между двумя солями:

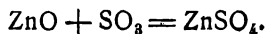


6. Между солью и кислотой:



Реакции соединения.

7. Между окислом металла и ангидридом кислоты:



Упражнение. Для того чтобы закрепить полученные навыки в составлении равенств реакций образования солей, напишите нижеследующие равенства, которые даны не по определённым типам реакций, а вразбивку.

1. Серноалюминиевая соль и ортофосфорная кислота.
2. Сернистое железо и серная кислота.
3. Серномедная соль и едкий натр.
4. Азотнокальциевая соль

и ортофосфорнатриевая соль. 5. Уксусносвинцовая соль и серная кислота. 6. Гидрат окиси калия и хлорный хром. 7. Серноалюминиевая соль и гидрат окиси натрия. 8. Сернистокалиевая соль и хлористый барий. 9. Ортофосфорнатриевая соль и хлористый барий. 10. Серноцинковая соль и азотносеребряная соль. 11. Гидрат окиси меди и соляная кислота. 12. Магний и соляная кислота. 13. Хлористый калий и азотносеребряная соль. 14. Гидрат окиси бария и ортофосфорная кислота. 15. Сернонатриевая соль и хлористый кальций. 16. Закись железа и серная кислота. 17. Азотносеребряная соль и ортофосфорная кислота. 18. Хлористый алюминий и серная кислота. 19. Окись калия и ортофосфорная кислота. 20. Хлористый свинец и серноалюминиевая соль.

11. Взаимная связь между окислами, основаниями, кислотами и солями. Окислы можно разбить на две группы: солеобразующие и несолеобразующие.

А. Окислы солеобразующие. Громадное большинство окислов относится к числу солеобразующих.

Под названием „солеобразующие окислы“ объединяются две уже известные нам группы окислов — *основные окислы* и *ангидриды* кислот.

а) *Основные окислы.* Это *окислы металлов*, которые, вступая в реакции с кислотами, дают соль и воду и которым соответствуют гидраты — основания.

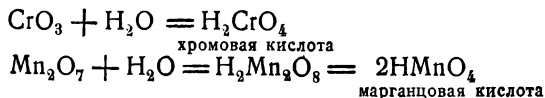
б) *Ангидриды кислот*, или *кислотные окислы*. Их гидраты — кислоты. К числу кислотных окислов относится большинство окислов неметаллов.

Как уже было сказано, *валентность большинства неметаллов — переменная*. Так, сера образует ангидриды SO_2 и SO_3 , где она четырёхвалентна и шестивалентна (кислород двухвалентен). Азот, кроме азотного ангидрида N_2O_5 , где он пятивалентен, образует азотистый ангидрид N_2O_3 , где он трёхвалентен, и ещё ряд окислов.

Подобное же разнообразие валентностей мы находим и у многих других неметаллов.

Постоянной валентностью обладают: *водород*, который всегда *одновалентен*, и *кислород*, который всегда *двувалентен*.

Не следует думать, что между окислами металлов и окислами неметаллов лежит непроходимая пропасть. Есть *металлы*, которые, помимо основных окислов, *дают и кислотные окислы*. Примерами могут служить хром Cr и марганец Mn. Их низшие окислы Cr_2O_3 и MnO — основные, высшие же, как CrO_3 и Mn_2O_7 , — кислотные, ангидриды кислот:



Мы встречались с солью марганцовой кислоты — марганцовокалиевой солью, или перманганатом калия $KMnO_4$, дающей фиолетово-красный раствор и применяемой для обеззараживания (её в аптеках называют по-латыни — калиум гиперманганикум); при нагревании она разлагается с выделением кислорода.

■ **Опыт 1.** Растворите в воде несколько кристалликов хромового ангидрида CrO_3 и к полученной хромовой кислоте прибавьте немного раствора гидрата окиси бария. Хромовобариевая соль нерастворима в воде. Напишите равенство реакции. ■

Таким образом, некоторые металлы, помимо того, что они замещают водород в кислотах, образуя соли, могут также входить и в со-

став кислотных остатков. *Резкой границы между металлами и неметаллами не существует.*

Б. Окислы несолеобразующие. К несолеобразующим¹ окислам можно отнести окислы, не являющиеся ни основными окислами, ни ангидридами, как окись углерода СО и окись азота NO, не дающие соответствующих кислот, а также перекиси.

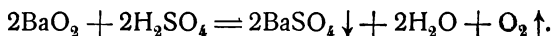
Перекисями называют некоторые соединения металлов с кислородом, как перекись бария BaO₂, перекись натрия Na₂O₂ и др. Перекиси можно отнести к окислам только формально. На самом же деле **перекиси** — это *соли перекиси водорода* H₂O₂, которая по своим свойствам есть *слабая кислота*.

При взаимодействии перекисей металлов с кислотами, если поддерживать температуру около 0°, происходит реакция обмена, при которой получается кислота — перекись водорода. Например:

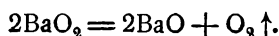


Сернобариевая соль выпадает в осадок, а перекись водорода остаётся в растворе.

Так как перекись водорода легко разлагается, то при обыкновенной температуре вместо перекиси водорода получаются вода и кислород:



Перекиси металлов могут более или менее легко выделять часть кислорода, превращаясь при этом в солеобразующие окислы. Так, например, перекись бария BaO₂ при накаливании выделяет половину содержащегося в ней кислорода, превращаясь в окись бария BaO:



Следует отметить, что не всякий окисел металла, содержащий больше кислорода, чем окись, является перекисью. Например, двуокись марганца MnO₂ содержит относительно больше кислорода, чем окись марганца Mn₂O₃, но её нельзя назвать перекисью. Она не является солью перекиси водорода (не даёт перекиси водорода при взаимодействии с кислотами), а представляет собой ангидрид марганцоватистой кислоты H₂MnO₃.

Есть и другие несолеобразующие окислы, как, например, железная окалина Fe₃O₄, которую рассматривают как соединение между собой двух окислов железа, закиси и окиси: FeO + Fe₂O₃ = Fe₃O₄.

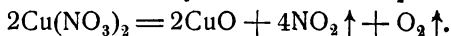
Взаимную связь между окислами, основаниями, кислотами и солями можно наблюдать на целом ряде переходов одних соединений в другие.

Из *кислоты* мы можем получить *соль*, действуя на кислоту металлом, окислом металла, гидратом окисла металла. Из *соли* летучей кислоты мы можем получить *обратно кислоту*, действуя другой, менее летучей кислотой. Из *соли* можно получить *гидрат окисла металла*, действуя на соль другим гидратом окисла металла (соблюдая правило Бертоле, см. стр. 12). Из *соли* можно иногда получить и *окисел металла*. Так, например, нагревая азотномедную соль Cu(NO₃)₂, мы получаем из неё окись меди.

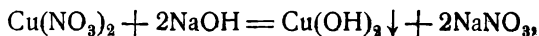
■ **Опыт 2.** Нагрейте на конце жестяной полоски кристаллик азотномедной соли. Соль сначала плавится, затем чернеет. На пластинке остаётся чёрная окись меди. ■

¹ Иногда их называют окислами *безразличными*.

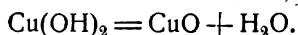
При реакции выделяются двуокись азота NO_2 и кислород O_2 :



Из той же азотномедной соли можно получить *окись меди* и *другим путём* — сначала осадить из раствора соли щёлочью гидрат окиси меди:

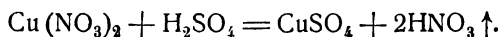


а затем нагреть полученный гидрат окиси меди. Он *разлагается* и чернеет при нагревании его даже под водой:

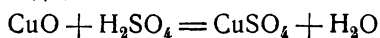


■ **Опыт 3.** Осадите гидрат окиси меди едкой щёлочью, слейте избыток раствора и оставшуюся жидкость с осадком нагрейте до кипения. Осадок чернеет. ■

Для того чтобы получить *из одной соли* данного металла его *другую соль*, также возможны разные пути. Так, например, из азотномедной соли серномедную соль можно получить нагреванием азотномедной соли с концентрированной серной кислотой, пользуясь летучестью азотной кислоты:



Можно также разложить азотномедную соль нагреванием, как было указано выше, затем подействовать разбавленной серной кислотой на полученную окись меди:



и выкристаллизовать образовавшуюся соль.

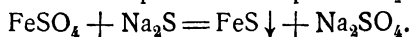
Можно, наконец, обойтись без нагревания: действуя на раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ едким натром, получить осадок гидрата окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и подействовать на него серной кислотой.

Задача 1. Придумайте несколько способов получения сернобариевой соли из хлористого бария.

Задача 2. Придумайте несколько способов получения из меди медного купороса, зная, что медь из серной кислоты водород не вытесняет.

Задача 3. Придумайте два способа получения из медного купороса меди.

Кроме перечисленных нами выше способов получения солей, известны и другие. Так, например, соли *бескислородных кислот* могут получаться *непосредственным соединением металлов с неметаллами*. Мы знаем, что сернистое железо FeS получается при реакции между серой и железом, но в то же время оно является солью сероводородной кислоты H_2S и может быть получено, например, при реакции обмена серножелезной соли FeSO_4 с растворимой в воде натриевой солью сероводородной кислоты — сернистым натрием Na_2S :



Поваренная соль NaCl может быть получена непосредственным соединением металла натрия с хлором.

Задача 4. Нижеследующую табличку перепишите в свою тетрадь и соедините чёрточками названия веществ, которые, вступая между собою в реакции, могут давать соли:

Металл	Неметалл
Основной окисел	Ангидрид кислоты
Основание	Кислота
Соль	Соль

Приведите по одному примеру на каждый случай и напишите соответствующие равенства реакций.

Необходимо помнить, что *не всякая реакция*, равенство которой мы напишем совершенно правильно на бумаге, *может идти на самом деле*. Так, не каждую соль можно разложить нагреванием, не всякий окисел соединяется непосредственно с водой, не всякий металл вытесняет из кислоты водород и т. д.

Очень часто возможность течения реакции можно предвидеть. Но иногда ответ на вопрос, может ли идти данная реакция, даст только опыт. Чем больше мы знаем фактов и чем лучше мы приведём их в систему, тем больше мы можем предвидеть.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Что такое основность кислоты?
2. Приведите пример кислоты, у которой число атомов водорода в молекуле не соответствует её основности.
3. Какие четыре названия можно дать соли CuSO_4 ?
4. Назовите соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.
5. Приведите примеры гидросолей (кислых солей) и двойных солей.
6. Приведите по одному примеру на все известные вам случаи образования солей.
7. Для какой кислоты вы не знаете нерастворимых солей?
8. Соли каких кислот в большинстве случаев нерастворимы?
9. Какие соли имеют кислую реакцию на лакмус и какие — щелочную? Приведите примеры.
10. Что такое нейтральная реакция? Все ли нормальные соли являются нейтральными?
11. Может ли идти до конца реакция между солями серноцинковой и азотнокалиевой?
12. Какие классы окислов вы знаете?
13. Назовите окисел, который является кислотой, и окисел, который является солью.
14. Сколько граммов поваренной соли можно получить, исходя из 80 г NaOH ?

II. ГАЛОГЕНЫ.

На отделе окислов, оснований, кислот и солей мы познакомились с целым рядом *общих способов* получения различных химических соединений и научились владеть химическим языком.

Теперь мы переходим к изучению отдельных элементов, их свойств, соединений и их взаимных связей, сходств и отличий. Начнём с элемента хлора.

Хлор в природе в виде простого вещества не встречается. Но соединения хлора — хлористые металлы — очень распространены. Одно из самых распространённых соединений хлора с металлами — хлористый натрий, или поваренная соль, NaCl . Встречается также хлористый калий KCl , хлористый магний MgCl_2 и другие.

Хлор в лаборатории можно получить из соляной кислоты, последняя же получается из природного продукта — поваренной соли NaCl . Поэтому мы прежде всего остановимся на поваренной соли.

1. Поваренная соль. Поваренная соль очень распространена в природе. Она встречается в виде раствора в воде морей (около 2,8%), некоторых озёр и соляных источников, а также — в виде залежей каменной соли. Залежи каменной соли образовались при усыхании существовавших в отдалённые геологические эпохи морей.

СССР обладает неисчерпаемыми запасами поваренной соли. Наиболее богатые залежи *каменной соли* находятся в следующих местах СССР: Брянцевские залежи в УССР, близ Артёмовска; Илецкие залежи на Урале; Нахичеванская соль на Кавказе, в автономной Нахичеванской республике (эти залежи удовлетворяют потребность в соли всего Закавказья); Соликамское месторождение, находящееся в Молотовской области.

На юге СССР находится очень много соляных озёр, которые содержат в растворе поваренную соль. Особенно богаты солью озёра Эльтон и Баскунчак на нижней Волге. Насколько велики запасы соли Эльтона, видно из того, что за 150 лет из него добыто 8,2 млн. *т*, но эта убыль совершенно незаметна. Баскунчак обладает еще большими запасами, чем Эльтон, и его соль гораздо чище. Соль, выделяющаяся из раствора летом при испарении воды, называется *самосадочной*. Помимо того, в СССР соль добывается из воды морей: Каспийского, Чёрного и Азовского. Морская вода впускается в плоские бассейны, где происходит ее выпаривание под влиянием солнечного тепла.

На севере соль добывают выпариванием воды соляных источников на огне в больших плоских железных сосудах. Такая соль называется *выварочной*.

Соль идёт в пищу, а также для консервирования скоропортящихся пищевых продуктов, как-то: мяса, рыбы, овощей и т. п., для соления огурцов, грибов и т. п., в пищу скоту.

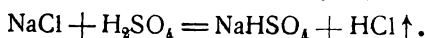
Кроме того, поваренная соль NaCl применяется в химической промышленности для получения, с одной стороны, соляной кислоты HCl , хлора Cl_2 и его соединений, с другой стороны, соединений натрия: едкого натра NaOH , угленатриевой соли (соды) Na_2CO_3 , сернонатриевой соли Na_2SO_4 и др., а также в целом ряде других производств.

2. Получение хлористого водорода и соляной кислоты. Соляная кислота, с которой мы неоднократно встречались, представляет раствор газообразного хлористого водорода HCl в воде.

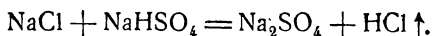
Хлористый водород тяжелее воздуха. Его можно собирать по способу вытеснения воздуха. Для получения хлористого водорода действуют на поваренную соль концентрированной серной кислотой.

При слабом нагревании идёт реакция с образованием гидросернонатриевой соли NaHSO_4 , иначе кислой сернонатриевой соли, или бисульфата натрия, которую в

технике обыкновенно называют просто *бисульфат*:



При сильном нагревании бисульфата с поваренной солью получается нормальная соль — *сульфат* Na_2SO_4 :



■ **Опыт.** Прделайте опыт получения хлористого водорода при слабом нагревании. Соберите прибор, как на рис. 3. На газоотводную трубку наденьте кусочек бумаги, чтобы он прикрывал сухую пробирку *б*, в которую вы будете собирать хлористый водород. Поместите в пробирку *а* столько поваренной соли, сколько показано на рисунке. Прилейте немного концентрированной серной кислоты и, вставив в пробирку пробку с трубкой, собирайте газ в пробирку *б*, осторожно нагревая пробирку *а*.

Через некоторое время вы заметите выделение из пробирки *б* белого „дыма“. Дым получается оттого, что выделяющийся хлористый водород притягивает влагу из воздуха и образует мельчайшие капельки раствора хлористого водорода в воде — соляной кислоты.

Когда начнётся сильное выделение белого дыма, — медленно поднимите одной рукой штатив с пробиркой *а* и сейчас же закройте пробирку *б* большим пальцем другой руки. Переверните пробирку, опу-

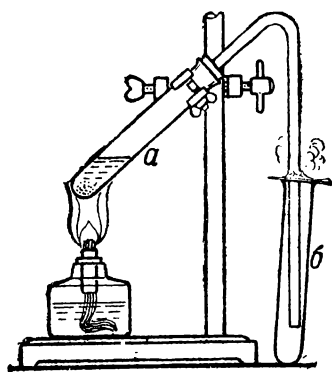


Рис. 3. Получение хлористого водорода.

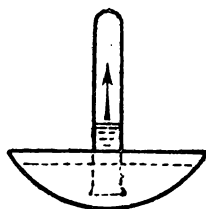


Рис. 4. Хлористый водород растворяется в воде.

стите в чашку с водой и отнимите палец. Наблюдайте поднятие воды в пробирке (рис. 4). Закройте пробирку пальцем под водой, переверните и полученный раствор хлористого водорода испытайте *лакмусом*. Покраснение лакмуса показывает, что это — кислота.

Подействуйте соляной кислотой на металлы магний и цинк.

Напишите равенства реакций. ■

Хлористый водород *бесцветен*, в полтора раза тяжелее воздуха, имеет *резкий едкий запах*. Очень *хорошо растворяется в воде*: при обыкновенной температуре в 1 *мл* воды растворяется около 500 *мл* хлористого водорода.

Насколько велика растворимость хлористого водорода в воде, легко убедиться на проделанном опыте. Если пробирка была хорошо заполнена хлористым водородом, то вода в ней быстро поднимается почти доверху.

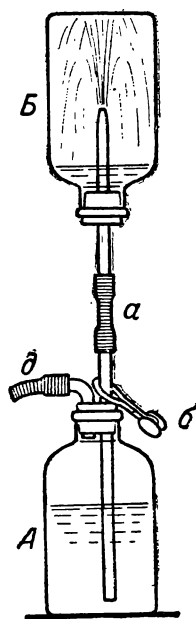


Рис. 5. Растворение хлористого водорода в воде.

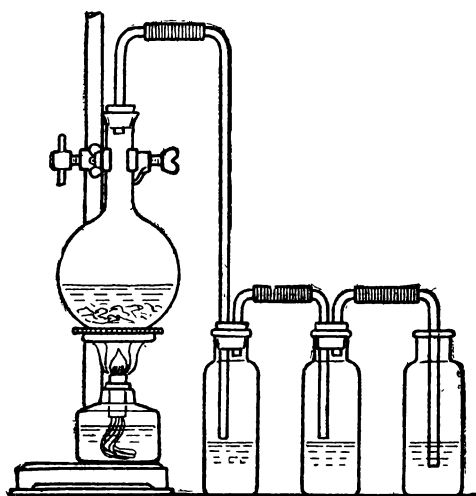


Рис. 6. Прибор для получения хлористого водорода и поглощения его водой (получение соляной кислоты).

Ещё показательнее следующий опыт. Если склянку *Б* (рис. 5) наполнить хлористым водородом, соединить её со склянкой *А* с подкрашенной синим лакмусом водой, открыть зажим *б* на соединяющем склянки каучуке *а* и, вдвывая в трубку *в* воздух, ввести в склянку *Б* несколько миллилитров воды, то эта вода сразу же поглощает в склянке *Б* весь хлористый водород. В склянке *Б* получается сильно разреженное пространство; давлением атмосферы вода вгоняется в склянку *Б* и бьёт в ней *фонтаном*. Лакмус краснеет.

Для получения более значительного количества соляной кислоты можно воспользоваться прибором, изображённым на рис. 6. В колбе получается хлористый водород. Он проходит через три банки, в которые налита вода. Газоотводная трубка опущена в воду только в последней банке, в первых же двух — не доходит до воды. Благодаря большой растворимости хлористого водорода в воде он поглощается главным образом в первой банке. Раствор хлористого водорода в воде

тяжелее воды, и в банках ясно видны струйки раствора, бегущие от концов трубок вниз.

3. Заводское получение соляной кислоты. Указанный способ получения хлористого водорода применяется на производстве. На рис. 7 дана упрощённая схема современного завода для производства соляной кислоты и сульфата. На производстве вместо колбы, применяемой в лаборатории (рис. 6), пользуются громадным сосудом, сложенным из обожжённых глиняных плит, — муфелем, имеющим вид плоской круглой коробки. Муфель вмазан в печь, в которой и нагревается. На

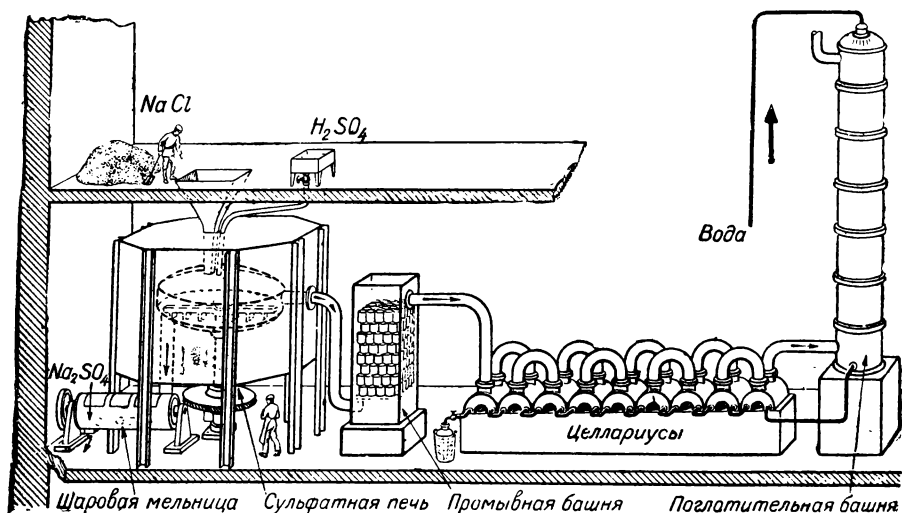
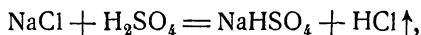


Рис. 7. Схема завода для производства соляной кислоты и сульфата.

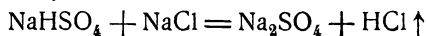
рис. 7 дан внешний вид печи, муфель же, находящийся внутри печи и гребки внутри муфеля показаны пунктиром.

В муфеле происходит реакция между поваренной солью и серной кислотой. Было бы очень неудобно, если бы по окончании реакции между загруженными в печь веществами приходилось делать перерыв в работе для удаления образовавшегося Na_2SO_4 , снова загружать NaCl , приливать H_2SO_4 и затем опять нагревать муфель и т. д. В производстве стремятся к тому, чтобы процесс шёл непрерывно. Поэтому в середину муфеля из помещённой над печью воронки непрерывно всыпается поваренная соль и через трубку из бака вливается серная кислота.

При помощи особых граблей (гребков) реагирующие вещества непрерывно перемешиваются и передвигаются от середины муфеля к его краям. У краёв муфеля держится более высокая температура, чем в середине. Поэтому, по мере передвижения массы, сначала происходит первая стадия реакции:



а затем ближе к краям происходит вторая стадия:



и, наконец, из бокового отверстия муфеля высыпается сульфат Na_2SO_4 .

Сульфат поступает в шаровую мельницу. Это железный цилиндр, внутри которого вращаются рамки, перекачивающие тяжёлые стальные шары. Шары разбивают и растирают сульфат, который выходит из мельницы в виде порошка и в вагонетке откатывается на склад.

Выделяющийся хлористый водород направляется в сложенную из кислотоупорных плит очистительную башню и проходит через неё снизу вверх, медленно поднимаясь между наполняющими башню кусками кокса или глиняными цилиндриками („кольцами“). Благодаря большой поверхности соприкосновения газа с „насадкой“ башни, газ очищается от брызг серной кислоты, от увлечённой им из печи пыли и т. п. Очищенный и охлаждённый газ поступает для растворения в ряд кислотоупорных керамиковых (из обожжённой глины) сосудов, расположенных с небольшим уклоном в сторону печи. На рисунке показано 9 таких сосудов, на заводе же их бывает до 50 и больше. Эти сосуды называются по фамилии изобретателя — целлариусы.

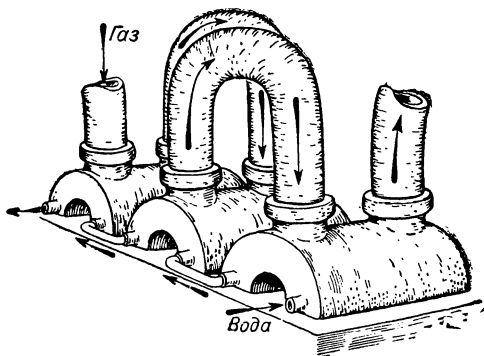


Рис. 8. Соединение целлариусов.

Газ проходит по изогнутым трубам из целлариуса в целлариус над поверхностью воды, протекающей через них навстречу газу. Вода впускается сверху в стоящую в конце системы поглотительную башню, стекает вниз по наполняющим башню керамиковым шарам или цилиндрам, а затем поступает в систему целлариусов, соединённых между собою внизу стеклянными трубками (рис. 8).

Газ проходит по изогнутым трубам из целлариуса в целлариус над поверхностью воды, протекающей через них навстречу газу. Вода впускается сверху в стоящую в конце системы поглотительную башню, стекает вниз по наполняющим башню керамиковым шарам или цилиндрам, а затем поступает в систему целлариусов, соединённых между собою внизу стеклянными трубками (рис. 8).

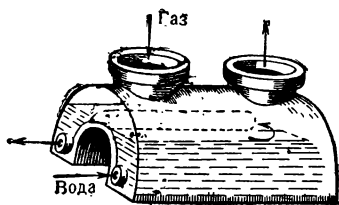


Рис. 9. Устройство целлариуса.

Таким образом в целлариусах движение газа и жидкости всё время совершается *навстречу друг другу*. Чем дальше от печи, т. е. чем меньше газообразного HCl в движущейся массе газов, тем труднее он поглощается водой, но зато движущаяся навстречу почти чистая вода может удержать и эти незначительные количества газообразного HCl . Продвигаясь дальше навстречу газам, вода всё больше и больше насыщается хлористым водородом. Но так как жидкость встречает возрастающие количества газообразного HCl в движущихся газах, HCl ещё продолжает растворяться в уже достаточно крепкой кислоте, которая таким образом и доводится до полного насыщения. Из последнего

целлариуса вытекает уже концентрированная кислота. Это даёт возможность получить достаточно концентрированную кислоту без потери HCl . Передвижение реагирующих веществ навстречу друг другу или **противоток** и указанная выше **непрерывность** процесса являются **основными принципами большинства химических производств**.

4. Свойства и применения соляной кислоты. В воде может раствориться до 39% HCl .¹ Концентрированная соляная кислота *дымит* на воздухе, так как из неё выделяется газообразный HCl , дающий с влагою воздуха мельчайшие капельки соляной кислоты. В совершенно сухом воздухе концентрированная кислота не дымит. Разбавленные растворы не выделяют газообразного HCl и не дымят ни в сухом, ни во влажном воздухе.

Для того чтобы познакомиться с *химическими свойствами* соляной кислоты, проделайте следующие опыты.

■ **Опыт 1.** Налейте в отдельные пробирки понемногу разбавленные растворы кислот: соляной HCl , серной H_2SO_4 , уксусной $\text{H}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$ и других. Во все пробирки прилейте понемногу раствора азотносеребряной соли AgNO_3 . Напишите равенство реакции, при которой получился осадок. ■

Азотносеребряная соль AgNO_3 даёт осадок только с HCl , а с остальными кислотами осадка не даёт.

■ **Опыт 2.** Прилейте раствор азотносеребряной соли к выданным преподавателем растворам различных солей. Напишите равенства реакций. Ко всем полученным осадкам прилейте азотной кислоты. Все осадки растворяются (равенства реакций!), за исключением осадка хлористого серебра AgCl . ■

Образование нерастворимого в азотной кислоте осадка хлористого серебра есть характерный признак соляной кислоты и её солей.

Азотносеребряную соль называют *реактивом на соляную кислоту и её соли*.

Задача. Напишите равенства реакций между серной кислотой и следующими солями: хлористым барием, хлорным хромом, хлористым кальцием и хлористым магнием.

Соляная кислота содержится в небольших количествах (около 0,5%) в желудочном соке.

Соляную кислоту можно было бы получать, исходя из различных хлористых металлов, но поваренная соль является самым распространённым, самым дешёвым и доступным из хлористых металлов, почему ею и пользуются на практике.

Соляная кислота имеет *применение в производстве*. Она применяется для получения хлора, белильной извести и для приготовления различных хлористых металлов: хлористого бария BaCl_2 , применяемого для уничтожения паразитов на сахарной свекловице, хлористого цинка ZnCl_2 , который идёт на пропитку железнодорожных шпал с целью предохранения их от гниения, и других. Раствор хлористого цинка применяется также в паяльном деле под названием „паяльной жидкости“. Этот раствор получают обыкновенно при реакции между цинком и соляной кислотой, что называется „травлением“ соляной кислоты цинком. Полученный раствор хлористого цинка часто называется „травленая кислота“. При нагревании паяльником вода, в которой растворён хлористый цинк,

¹ Удельный вес такой кислоты — 1,2.

улетучивается, хлористый цинк плавится и покрывает поверхность спаиваемых металлов. При этом расплавленный хлористый цинк растворяет окислы металла и предохраняет металл от окисления кислородом воздуха. Чистая поверхность металла как бы смачивается расплавленным припоем, который хорошо пристаёт к металлу.

5. Хлор. Из хлористого водорода HCl можно получить как водород, легко вытесняемый металлами, так и второй элемент, входящий в состав хлористого водорода, — *хлор*. Для этого надо заместить хлор в хлористом водороде каким-нибудь другим элементом. Таким элементом является *кислород*, который легко соединяется с водородом, но не соединяется непосредственно с хлором.

Для получения хлора из хлористого водорода можно воспользоваться *кислородом воздуха*, пропуская смесь хлористого водорода и кислорода через накалившую трубку (реакция лучше идёт в присутствии катализаторов), но гораздо удобнее взять какой-нибудь *окислитель*, т. е. вещество, легко отдающее свой кислород. В качестве окислителя можно воспользоваться *бертолетовой солью* KClO_3 ¹ или *марганцовокалиевой солью* KMnO_4 , которые, как известно, легко разлагаются с выделением кислорода. Часто пользуются также *двуокисью марганца* MnO_2 , которая хотя и с трудом разлагается при нагревании, но всё же является окислителем и может отдавать свой кислород.

■ **Опыт 1.** Возьмите в пробирку несколько кристалликов бертолетовой соли и прилейте несколько капель соляной кислоты. Берите соляную кислоту трубочкой (рис. 10 и 11). Опустите трубочку в соляную кислоту и, заткнув пальцем, выньте. Опустите трубочку в пробирку с бертолетовой солью и отнимите палец.

Обратите внимание на цвет выделяющегося газа и на его запах. Нюхая газ, не подносите пробирку к носу и не втягивайте в себя выделяющийся газ, а направляйте к себе воздух от пробирки движением руки (рис. 12). Пользуйтесь всегда этим приёмом и в дальнейшем, когда будете нюхать неизвестные вещества. ■

Между соляной кислотой и бертолетовой солью происходит следующая реакция:



¹ При реакции между соляной кислотой и бертолетовой солью хлор получается с примесью двуокиси хлора ClO_2 . Это вещество может разлагаться со взрывом. Поэтому никогда не следует производить опыты с большими количествами бертолетовой соли и соляной кислоты. При небольших количествах веществ опыт совершенно безопасен.

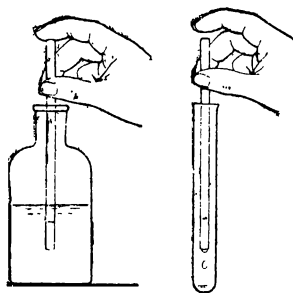


Рис. 10 и 11. Рисунки показывают, как брать жидкость из склянки при помощи трубочки.

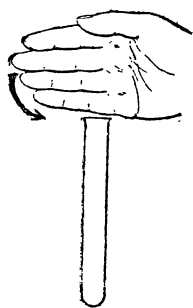


Рис. 12. Приём при нюхании неизвестного газа.

Расставляя коэффициенты в этом равенстве, мы исходим из того, что при реакции 3 атома кислорода бертолетовой соли с водородом соляной кислоты образуют воду. Следовательно, получается 3 молекулы H_2O и в реакции участвуют 6 молекул HCl .

По своим свойствам хлор резко отличается от знакомых нам газообразных простых веществ.

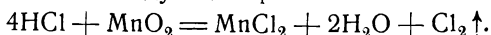
Название „хлор“ происходит от греческого слова *хлорос*, что означает *жёлтый*. Хлор представляет собою газ *зеленовато-жёлтого цвета*, с пронзительным удушающим запахом. Хлор — *ядовитый газ*.

В небольших концентрациях он сильно *раздражает слизистые оболочки* дыхательных путей и вызывает кашель. При вдыхании значительных количеств хлора можно отравиться на смерть. Хлор в $2\frac{1}{2}$ *раза тяжелее воздуха*. В одном объёме воды *растворяется около $2\frac{1}{2}$ объёмов хлора*.

В свободном виде хлор в природе не встречается.

Чтобы познакомиться с *химическими свойствами* хлора, его можно собрать в банку по способу вытеснения воздуха. Для получения хлора обыкновенно пользуются реакцией между *соляной кислотой и двуокисью марганца* MnO_2 , которая, как природный материал, является наиболее дешёвым из окислителей, пригодных для получения хлора.

Реакция выражается следующим равенством:



Чтобы при составлении этого равенства сообразить, сколько молекул хлористого водорода надо взять, следует обратить внимание на то, что весь кислород молекулы MnO_2 переходит в молекулы воды. Следовательно, воды получается две молекулы. А отсюда в левой части равенства должно быть четыре атома водорода. Следовательно, нужно взять четыре молекулы HCl .

Все опыты с хлором, вследствие его ядовитости, проделывают в *вытяжном шкафу*; в школе без хорошо действующего вытяжного шкафа хлор можно получать лишь в самых незначительных количествах.

■ **Опыт 2.** Соберите прибор, как показано на рисунке 13. Поместите в пробирку немного *двуокиси марганца* в виде крупинок и прилейте *концентрированной соляной кислоты*. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревайте. Выделяющийся хлор соберите в стеклянную баночку. За баночкой держите листок белой бумаги, чтобы лучше видеть цвет хлора и следить за тем, как хлор наполняет баночку.

Когда баночка наполнится хлором, поднимите штатив и подставьте под газоотводную трубку другую стеклянную баночку, а первую закройте куском картона. Набрав четыре баночки хлора, проделайте следующие опыты.

В баночку с хлором всыпайте порошок металла *сурьмы* Sb , для чего возьмите немного порошка двумя пальцами и „растирайте“ его между пальцами над баночкой.

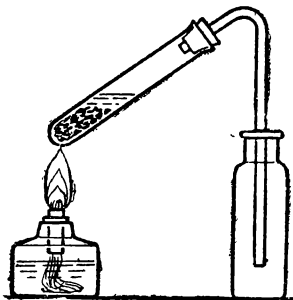


Рис. 13. Прибор для получения хлора.



Рис. 14. Всыпание порошка железа в банку с хлором.

Сурьма энергично соединяется с хлором. Она сама собой загорается в хлоре и горит беловатым пламенем. Образуется пятихлористая сурьма $SbCl_5$ в виде белого дыма.

Нагретый порошок *железа* также загорается в хлоре, Насыпьте немного порошка железа на конец полоски жести, нагрейте железо и, когда оно начнёт тлеть, всыпайте его в баночку с хлором, постукивая по жестяной полоске пальцем (рис. 14). Получаются яркие искры горящего в хлоре железа. Образуется хлорное железо $FeCl_3$ бурого цвета.

В третью баночку с хлором внесите на ложечке для сжигания веществ в кислороде или на загнутой крючком жестяной полоске (рис. 15) очень немного *красного фосфора*. Фосфор сам собою загорается в хлоре и горит слабым пламенем, образуя трёххлористый фосфор PCl_3 .

В четвёртой баночке наблюдайте горение *водорода*. Для этого возьмите приборчик для получения водорода (рис. 16). *Испытайте чистоту водорода!* Зажгите водород и опустите газоотводную трубку в баночку с хлором. Водород горит беловатым пламенем. Цвет хлора постепенно пропадает. Получается хлористый водород HCl . Влейте в баночку воды и испытайте лакмусом. Он краснеет от получившейся соляной кислоты, а затем обесцвечивается (при избытке хлора). ■

С хлором могут непосредственно соединяться *все металлы* (включая золото и платину) и *почти все неметаллы*. Одни из них горят в хлоре, другие соединяются более спокойно. *Исключением* является *кислород*, который, будучи очень активным элементом, тем не менее, с хлором *непосредственно не соединяется*. Косвенным же образом окислы хлора могут быть получены. Эти вещества очень непрочные.

По своим химическим свойствам хлор является *одним из самых активных элементов*.

Следует отметить, что мы должны теперь расширить наше понятие о *горении*. До сих пор мы применяли слово „горение“ только к быстро протекающей реакции между различными простыми или сложными веществами и кислородом. Теперь же мы знаем, что некоторые вещества могут гореть и в хлоре. Вообще *горением* мы можем назвать *реакцию с выделением тепла и света, происходящую между каким-либо веществом и газом, как кислород, хлор и некоторые другие газы*.

Смесь равных объёмов хлора и водорода представляет *взрывчатую смесь*, подобную гремучему газу. Взрыв можно вызвать нагреванием тем или иным способом, как и взрыв гремучего газа.

Хлор и водород могут соединяться между собой постепенно и без нагревания, образуя хлористый водород. Для этого смесь должна находиться на *рассеянном свете*. В темноте реакция идёт крайне медленно. *Прямой солнечный свет*, яркий свет магния, электрический свет действуют подобно нагреванию, вызывая взрыв смеси. С влиянием света на химические реакции мы уже встречались при изучении свойств перекиси водорода, которая на свету разлагается гораздо быстрее, чем в темноте.



Рис. 15. Горение фосфора в хлоре.

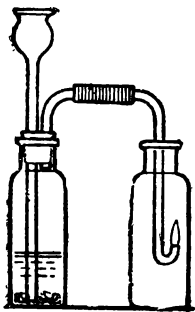


Рис. 16. Горение водорода в хлоре.

Хлор не только активно реагирует со свободным водородом, но может также и *отнимать* водород от различных водородных соединений. Если раствор хлора в воде, имеющий жёлтый цвет (*хлорная вода*), оставить *на свету*, то жёлтый цвет хлора постепенно пропадает, раствор *обесцвечивается* и из него *выделяется кислород*. В растворе же образуется вместо хлора соляная кислота:

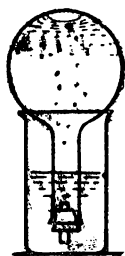
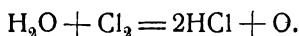


Рис. 17. Действие хлора на воду.

Для опыта можно воспользоваться прибором, изображённым на рис. 17. В колбу наливается раствор хлора в воде, и колба опрокидывается в банку с водой. Через несколько десятков дней, а при ярком освещении значительно скорее, в колбе собирается достаточное количество кислорода, который можно испытать.



Рис. 18. Обесцвечивание мате-рии хлором.

Кислород, выделяемый из воды хлором, в *момент выделения* (часто применяется латинское выражение „*in statu nascendi*“ — *in statu nascendi* — в момент рождения) обладает гораздо более сильной окислительной способностью, чем кислород воздуха, кислород, полученный из бертолетовой соли, или тот же самый кислород, полученный из хлорной воды, но уже выделившийся из раствора. Если в хлорную воду поместить какое-либо легко окисляющееся вещество, то оно *быстро окисляется* выделяющимся кислородом. Например, если хлорную воду прилить к раствору синей краски индиго, то краска сейчас же обесцвечивается: образуются бесцветные продукты окисления. Если взять кусок цветной, например, синей материи и, смочив часть его водой, опустить в хлор, то материя, в том месте, где она влажна, быстро обесцвечивается. Краска окисляется, материя делается белой (рис. 18).

Быстрое окисление выделяемым из хлорной воды кислородом объясняется тем, что при реакции в *первый момент* получаются сначала *отдельные атомы* кислорода, которые реагируют гораздо энергичнее, чем после того как они соединятся в молекулы O_2 . Чтобы отметить это, в вышеприведённом равенстве реакции мы пишем O , а не O_2 .

Хлор применяется на практике *для белия тканей* из растительных волокон, бумаги и т. п. Белие состоит в том, что посторонние окрашенные вещества, покрывающие с поверхности растительные волокна, окисляются кислородом, освобождающимся при действии хлора на воду.

Сами по себе растительные волокна, состоящие из клетчатки, имеют белый цвет. Поэтому после окисления, разрушения покрывающих их посторонних веществ, волокна приобретают свой естественный белый цвет. Белие нужно производить с большой осторожностью, так как окисляться, разрушаться может и само волокно.

Хлор может *отнимать водород* не только от воды, но и от некоторых других водородных соединений. Так, например, если в сосуд



Рис. 19. Горение свечи в хлоре.

с хлором опустить зажжённую *стеариновую свечу* (рис. 19), то свеча продолжает гореть в хлоре тусклым красноватым пламенем, выделяя большое количество дыма. Напомним, что стеарин, или стеариновая кислота (стр. 5), есть одноосновная кислота состава $H(H_{33}C_{18}O_2)$. Хлор при этой реакции соединяется только с водородом стеарина, углерод же с хлором не соединяется и выделяется в виде угля, копоти. Кислород даёт с углеродом углекислый газ CO_2 .

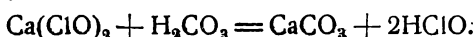
Если в банку с хлором опустить бумажку, смоченную *скипидаром*, то скипидар сам собою воспламеняется в хлоре и даёт большое количество копоти.

Задача. Напишите равенства реакций горения в хлоре стеарина и скипидара. Скипидар — это смесь, состоящая, главным образом, из соединения углевода с водородом $C_{10}H_{16}$. Считайте скипидар чистым $C_{10}H_{16}$.

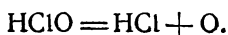
Для хлора известно несколько кислородных кислот, соли которых имеют большое значение в военном деле. Это соли *хлорноватистой* кислоты $HClO$ или гипохлориты, соли *хлорноватой* кислоты $HClO_3$ или хлораты и соли *хлорной* кислоты $HClO_4$ или перхлораты.

Гипохлорит кальция $Ca(ClO)_2$ имеет важное значение как окислитель для *дегазации*, т. е. для разрушения боевых отравляющих веществ (см. следующий параграф).

Применение этой соли основано на том, что при действии на неё кислот, даже слабой угольной кислоты, выделяется свободная хлорноватистая кислота:



Хлорноватистая кислота — вещество очень *непрочное* и сейчас же начинает разлагаться, выделяя свободный кислород:

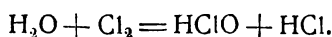


Кислород в момент выделения энергично *окисляет* и таким образом разрушает отравляющее вещество. Угольная же кислота, необходимая для реакции, всегда образуется при растворении в природной воде и влаге углекислого газа воздуха.

На практике для дегазации, помимо гипохлорита кальция, обычно пользуются также более дешёвым продуктом — *хлорной известью*. Хлорная известь получается действием хлора на сухую гашеную известь и представляет собою тот же гипохлорит кальция, но с примесью других сложных продуктов реакции, на которых мы останавливаться не будем.

Хлорная известь находит применение и в мирной жизни — для дезинфекции, а также для беления тканей вместо хлора, почему её часто называют белильной известью.

Следует отметить, что беление хлором по существу не отличается от беления хлорной известью, так как при действии хлора на воду не сразу выделяется кислород, как мы это для простоты изобразили выше (стр. 30), а сначала образуется хлорноватистая кислота:

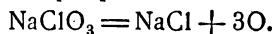


Хлорноватистая же кислота затем разлагается на HCl и O , как при действии кислот на гипохлорит кальция.

Соли хлорноватой кислоты $HClO_3$ — *хлораты*, как известная уже

нам бертолетова соль KClO_3 и особенно более дешёвый хлорат натрия NaClO_3 , а также *перхлораты*, как KClO_4 , имеют громадное значение в военном деле как основа сильно взрывчатых веществ — хлоратитов и перхлоратитов.

Хлоратиты представляют собою смесь 60—80% хлората натрия (или калия) с различными горючими веществами, как древесная мука, смола, масло, парафин, вазелин, керосин и др., сгорающими при взрыве за счёт кислорода, выделяющегося при разложении хлората:



Кроме того, к этим смесям иногда добавляются небольшие количества других взрывчатых веществ.

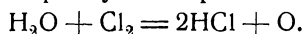
Подобными же смесями являются и перхлоратиты.

Хлоратиты и перхлоратиты производятся в громадных количествах и применяются как в горном деле, так и на войне — для снаряжения (наравне с другими взрывчатыми веществами) различных боеприпасов — фугасов, мин, бомб, ручных гранат и т. д.

Напомним, что при обращении с бертолетовой солью требуется *большая осторожность*, как было указано в 1-й части (стр. 23). Смеси её даже с очень небольшими количествами горючих веществ очень опасны.

6. Хлор и отравляющие вещества. Хлор был первым боевым *отравляющим веществом* (ОВ), которое было применено германскими войсками в 1915 г. во время первой мировой войны в качестве *химического оружия*.

Хлор действует главным образом на *слизистые оболочки* и особенно — на дыхательные органы человека и животных. Вдыхание хлора даже в малых дозах вызывает сильное воспаление дыхательных путей, кашель и чувство удушья. Приходя в соприкосновение со слизистыми оболочками организма, хлор вступает в реакцию с влагой этих оболочек:



Кислород *в момент выделения* действует на ткани оболочек разрушающе. Кроме того, их раздражает образующаяся при реакции соляная кислота. Начинается слюнотечение, слёзотечение, поражение лёгочных пузырьков и в результате, при серьёзных отравлениях, отёк лёгких и смерть от удушья. Поэтому хлор относится к числу *удушающих* ОВ.

Во время мировой войны 1914—1917 г. хлор применялся для так называемых *газовых атак*: он выпускался при благоприятном ветре в сторону противника из нескольких тысяч стальных баллонов одновременно. Будучи тяжелее воздуха, хлор стелется по земле и продвигается вместе с ветром в виде „газового облака“, покрывающего большие пространства и губящего все попадающиеся навстречу живые существа, поскольку они не сумеют укрыться или защититься от губительного действия хлора.

Хлор как отравляющее вещество после войны нашёл себе применение и в *мирной жизни*, а именно для борьбы с нашими невидимыми врагами — *болезнетворными микроорганизмами*, находящимися в воде. Питьевую воду в настоящее время во многих местах обезвреживают при помощи хлора (хлорируют). Хлор из баллонов поступает в особые аппараты, где он растворяется в воде, а оттуда полученный раствор впускается тонкой струйкой непосредственно в водопроводную магистраль с таким расчётом, чтобы на литр воды приходилось около 0,002 г хлора. Этого количества вполне достаточно, чтобы убить кислородом в момент выделения имеющиеся в воде бактерии. Вступая

в реакцию с водой, хлор, кроме кислорода, даёт соляную кислоту, ничтожная примесь которой совершенно незаметна на вкус и безвредна.

Запасы хлора, оставшиеся от первой мировой войны, были отчасти использованы для борьбы с вредителями полей — сусликами, поедающими громадные количества хлеба, но в настоящее время с ними борются более дешёвым и удобным средством — хлорпикрином (ОВ). Хлорпикрин¹ при обыкновенной температуре — жидкость. Этой жидкостью пропитывают опилки, которые и вводят в норку суслика. Носить жестянку с пропитанными хлорпикрином опилками гораздо удобнее, чем тяжёлый баллон с хлором.

Хлор как боевое ОВ после войны 1914—1917 гг. потерял своё значение, так как выработан целый ряд других ОВ, более ядовитых и легче применяемых. Но в состав большинства этих ОВ, однако, входит хлор как элемент. Хлор, например, входит в состав двух наиболее сильных ОВ — иприта и льюисита.²

Это — высококипящие и медленно испаряющиеся жидкости: иприт с запахом не то горчицы, не то жжёной резины и льюисит с запахом герани. Из них наиболее опасен иприт, или „горчичный газ“, так как он особенно „стойк“ и может надолго — на десятки дней и более — „заражать“ местность и отравлять с ним соприкасающихся.

Иприт действует не только на органы дыхания, но и на всё тело: на теле появляются нарывы и язвы.

Современными негазообразными ОВ могут начинаться авиабомбы, сбрасываемые с самолётов, и артиллерийские снаряды. При взрыве снарядов и бомб ОВ распыляется, садится на землю и заражает покрываемую им площадь.

Ещё более губительно заражение местности путём поливания ОВ из помещённых на автомобиле баков, а также рассеивание больших количеств ОВ с самолётов и заражение в течение нескольких минут громадных пространств во много гектаров.

Кроме иприта и льюисита, относящихся к нарывным ОВ, известно ещё большое число других ОВ — ядовитых, удушающих, слезоточивых, чихательных и т. д., которые также могут применяться на войне.

Большинство ОВ действуют не только на живые существа, но и на металлы, вызывая их ржавление, а следовательно, порчу оружия, машин, приборов; ОВ заражают воду и запасы пищевых веществ, которые становятся источниками отравления.

7. Защита от отравляющих веществ. Советское правительство неоднократно и категорически высказывалось против применения ОВ с военными целями. Однако возможность химического нападения на наше государство, несмотря на то, что во время Великой Отечественной войны ОВ не применялись, заставляет нас быть особенно бдительными. Мы должны быть готовы к самообороне во всякое время.

В настоящее время мы располагаем целым рядом средств защиты от воздушно-химической опасности.

Мы не будем касаться целого ряда активных мер защиты военного характера, стремящихся не допустить противника воспользоваться химическим оружием (бдительное наблюдение за горизонтом, обстрел зенит-

¹ CCl_2NO_2 .

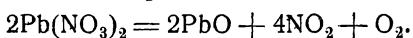
² Состав иприта — $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$, состав льюисита, или льюизита, — $\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{As}$ (As — мышьяк). Формулы приводятся не для запоминания.

ными орудиями, работа самолётов-истребителей и т. д.). Мы остановимся, главным образом, на мерах защиты химического характера.

Прежде всего, для защиты наиболее уязвимых для ОВ частей тела — органов дыхания, ушей и глаз — придуманы *противогазы*. Устройство противогазов основано на поглощении газообразных ОВ углём, на удержании распыленных ОВ фильтрами и на окислении, разрушении некоторых веществ окислителями.

Поглотительную способность угля легко наблюдать на опыте.

■ **Опыт.** Нагрейте в пробирке 1—2 кристаллика азотносвинцовой соли $Pb(NO_3)_2$. Она разлагается, выделяя бурый газ NO_2 :



Когда пробирка наполнится этим газом, бросьте в неё несколько кусочков древесного угля, закройте пальцем и встряхните. Бурый цвет газа быстро пропадает — газ поглощается углём. ■

Способность поглощать газы и пары, сгущая их на своей поверхности, или способность к так называемой **адсорбции**, не есть особенность только одного древесного угля. Это свойство большинства твёрдых тел. В угле

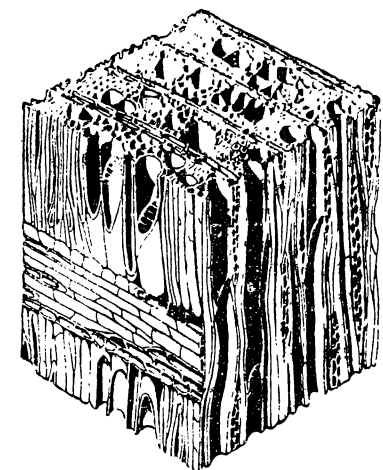


Рис. 20. Микроскопическое строение дерева.

же эта способность особенно ярко проявляется, благодаря его большой пористости.

* Рассматривая кусок древесного угля, мы видим, что уголь более или менее сохраняет строение дерева, из которого он получен. На рис. 20 изображено микроскопическое строение дерева. Рисунок сделан на основании рассматривания под микроскопом древесины в различных продольных и поперечных разрезах. Древесина пронизывается многочисленными микроскопическими ходами и канальцами. Так же порист и уголь.

Благодаря пористости уголь имеет громадную поверхность, которой он адсорбирует газообразные вещества.

Путём прокаливания угля без доступа воздуха, например, в токе водяных паров, из угля удаляются, по возможности, все остающиеся в нём продукты сухой перегонки дерева, чем ещё больше увеличивается пористость угля и повышается его активность. Получается *активированный уголь*. Один кубический сантиметр активированного угля может поглотить около 500 мл хлора при обыкновенных условиях.

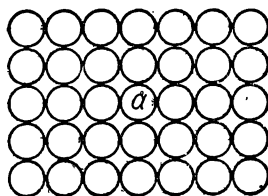


Рис. 21. Схема строения твёрдого вещества.

Объяснить явление адсорбции можно следующим образом. Твёрдое состояние вещества зависит от того, что молекулы вещества притягивают и удерживают друг друга. Если мы изобразим условно молекулы в виде шариков, то каждый

шарик, находящийся внутри твёрдого вещества, хотя бы шарик *a* (рис. 21), испытывает со всех сторон притяжение соседних шариков и сам их притягивает. У шариков же — молекул, расположенных на поверхности твёрдого вещества, остаётся неиспользованный запас энергии. Поэтому они могут притягивать и удерживать молекулы газа, пришедшие в соприкосновение с поверхностью твёрдого вещества.

Хорошо поглощая газы и пары, уголь не может поглощать и удерживать распылённых жидких и твёрдых ОВ. Для их удержания прибегают к *фильтрации воздуха* через войлок, вату и т. п.

На рис. 22 изображён *противогаз*, состоящий из резиновой маски со стеклянными очками и жестяной коробки, соединённой с маской широкой трубкой. В коробке имеются слои из кусочков угля, из химически действующих крупинок и фильтрующие слои, задерживающие распылённые вещества. Вдыхаемый воздух проходит через нижний клапан коробки. Выдыхаемый воздух не идёт обратно через коробку, а выходит через верхний клапан.

В противогазе при не очень большой концентрации¹ ОВ можно дышать 6—7 часов, без опасности отравиться.

Противогазы делают не только для людей, но и для лошадей и собак, обслуживающих армию.

Для предохранения от нарывных ОВ, которые действуют на всю поверхность тела, приходится прибегать к *непропускающей ОВ обуви и одежде, прорезиненной или пропитанной маслянистыми веществами*, как, например, варёное льняное масло (олифа). Человек, одетый в такую одежду и снабжённый противогазом, может ходить по заражённой ОВ местности и принимать меры к удалению ОВ.

Для *удаления ОВ* пользуются различного рода *окислителями* и, в частности, *хлорной известью*, которую рассеивают по заражённой местности.

Некоторые ОВ разрушаются водой, известковым молоком, нагреванием (например, заражённое место поливается керосином, который загорается) и т. д.

Помимо индивидуальной защиты от ОВ, применяется *коллективная защита* в виде *газоубежищ* — плотно закрываемых помещений, устраиваемых под землёй, в подвалах и т. д. Воздух в эти помещения накачивается *через фильтры* — ящики, наполненные теми же поглощающими и *фильтрующими* веществами, которые применяются в противогазах. В качестве фильтрующего материала может применяться также *рыхлая богатая перегноем земля*.

От ОВ необходимо оберегать запасы пищи во избежание её *заражения*. Пищу хранят в плотно закрытых ящиках, завёртывают в промасленную бумагу и т. д.

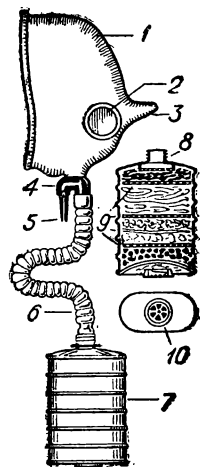


Рис. 22. Противогаз.

1 — маска. 2 — стекла (очки). 3 — отросток, выворачиваемый пальцем внутрь для протирания стёкол. 4 — тройник. 5 — клапан для выдыхания. 6 — трубка. 7 — коробка. 8 — разрез коробки. 9 — решётки, разделяющие слои поглощающих веществ. 10 — коробка связи, клапан для вдыхания.

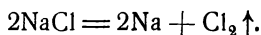
¹ Концентрация — количество вещества в единице объёма, например, 0,02 г в 1 м³.

Металлические предметы смазываются маслом, на машины надеваются чехлы из непроницаемой для ОВ материи и т. д.

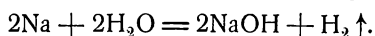
Не только красноармейцы, но и всё мирное население должно быть знакомо со *средствами защиты* от ОВ и должно быть подготовлено на случай внезапного нападения. Химическое оружие особенно страшно в условиях паники, отсутствия организации и предварительной подготовки. Этой подготовкой населения занимается Осоавиахим. Каждый учащийся должен быть членом Осоавиахима и сдать нормы ПВХО.

8. Получение хлора в больших количествах. Для получения больших количеств хлора обыкновенно пользуются разложением раствора поваренной соли при помощи электрического тока, или *электролизом* раствора поваренной соли NaCl.

Если через раствор NaCl пропускать электрический ток, то на положительном электроде выделяется хлор, а на отрицательном — натрий:



Натрий при этом сейчас же вступает в реакцию с водой, выделяя из неё водород и образуя едкий натр:



Все три полученных продукта электролиза — Cl₂, NaOH и H₂ — имеют промышленное значение.

На рис. 23 изображён прибор, показывающий, каким образом этот способ разложения раствора поваренной соли может применяться на практике.

В жестяную коробку А с раствором NaCl погружён стеклянный колокол Б. В колокол вставлен угольный стержень Д, служащий положительным электродом. Коробка служит отрицательным электродом. Если замкнуть ток и через воронку В приливать понемногу раствор поваренной соли, то из жестянки будет вытекать в стаканчик Е раствор, содержащий едкий натр (лакмус в стаканчике синее). В колоколе же

собирается хлор, который по трубке а может быть отведён и собран в склянку. По стенкам жестянки поднимаются пузырьки водорода. Ясно, что если бы сделать у жестянки плотную крышку с отводной трубкой, то можно было бы собрать и выделяющийся при реакции между натрием и водой водород.

В *мирное время* из получаемых при электролизе NaCl продуктов наибольшее значение имеет *едкий натр*, который в громадных количествах применяется под названием каустической соды или мыльного камня в мыловаренном производстве, а также в производстве искусственного шёлка, для очистки керосина и смазочных масел на нефтеперегонных заводах, в производстве многих органических веществ и, особенно, красителей для тканей.

Находит применение и водород (см. ч. I, стр. 30).

Что же касается *хлора*, то, несмотря на разнообразие его мирных применений, он всё же получается в избытке. Поэтому часть хлора соединяют с получающимся при электролизе раствора поваренной соли водородом (сжигают водород в хлоре). Растворяя образующийся хлористый водород HCl в воде, получают очень чистую соляную кислоту.

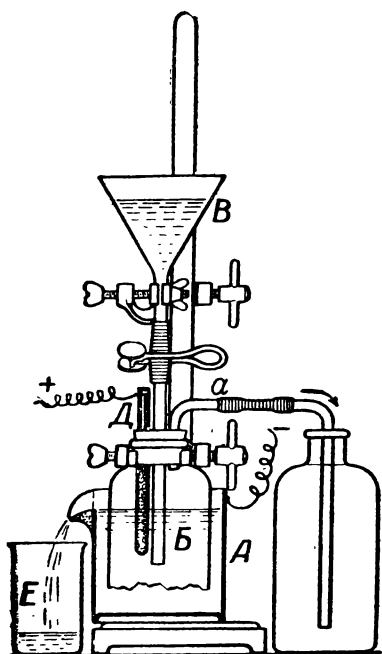
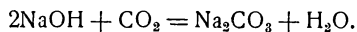


Рис. 23. Прибор для получения хлора и едкого натра.

В случае войны роли меняются: хлор может потребоваться в очень больших количествах, и приходится придумывать применение едкому натру. Его можно перерабатывать, например, на соду Na_2CO_3 пропусканием в раствор едкого натра углекислого газа:



ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Где и в каком виде встречается поваренная соль?
2. Что такое хлористый водород и что такое соляная кислота?
3. Какие продукты получаются одновременно с соляной кислотой? Напишите равенства реакций.
4. Какова растворимость хлористого водорода в воде?
5. Почему хлористый водород дымит на воздухе?
6. Что является реактивом на соляную кислоту и её соли?
7. Почему хлор не встречается в природе в свободном состоянии?
8. Какую роль играет двуокись марганца при получении хлора из соляной кислоты? Напишите равенство реакции.
9. Что такое горение?
10. Как действует свет на хлорную воду?
11. Почему хлор обесцвечивает только влажную материю?
12. С каким элементом хлор непосредственно не соединяется?
13. Какие кислородные кислоты известны для хлора?
14. Какие содержащие хлор соли применяются для дегазации?
15. Какие содержащие хлор соли применяются как взрывчатые вещества?
16. Перечислите применения хлора.
17. Что такое ОВ?
18. Укажите меры защиты от ОВ.
19. Какие продукты получаются при электролизе поваренной соли?

9. Бром. Большое химическое сходство с хлором имеют элементы: *бром, йод и фтор*, к изучению которых мы теперь переходим.

Бром (Br, атомный вес 80) в виде простого вещества представляет в обычных условиях *тяжёлую жидкость красно-бурого цвета*.

Бром сильно летуч и уже при обыкновенной температуре даёт *красно-бурые пары*, имеющие резкий, очень неприятный запах, ¹ похожий на запах хлора, и действующие на слизистые оболочки подобно хлору.

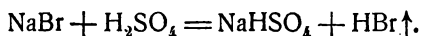
Состав молекулы брома в газообразном состоянии и в растворе — Br_2 . Состав молекулы жидкого брома мы не знаем.

Жидкий бром производит сильные, долго не заживающие *ожоги*.

Бром, так же как и хлор, в свободном виде в природе не встречается.

В виде соединений (NaBr , MgBr_2) бром находится в ничтожных количествах в морской воде (около 0,06 г в 1 л воды), в несколько больших количествах — в воде некоторых озёр, как озёра Сакское и Старое в Крыму, в воде, вытекающей из буровых скважин вместе с нефтью (около 0,2—0,3 г в 1 л), и, наконец, как примесь, — в залежах солей натрия и калия, как, например, в соликамских залежах калийных солей.

При действии на бромистый натрий NaBr концентрированной серной кислоты получается *бромистый водород* HBr (аналогично получению HCl):



Бромистый водород — бесцветный газ, дымит на воздухе; растворяясь в воде, даёт сильную *бромистоводородную кислоту*, похожую по свойствам на соляную кислоту.

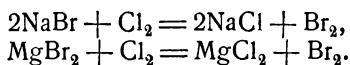
Из бромистоводородной кислоты можно *получить бром* тем же способом, каким получается хлор из хлористого водорода, т. е. дей-

¹ Название „бром“ происходит от греческого слова „бромос“ — зловонный.

ствием двуокиси марганца на HBr. Бром выделяется в виде бурых паров:



В производстве, кроме этого способа, применяют ещё реакцию замещения брома хлором:



■ **Опыт 1.** Прилейте к раствору бромистого натрия немного раствора хлора в воде (хлорной воды). Жидкость буреет вследствие выделения брома. ■

Бром довольно хорошо растворяется в воде.

Бром вступает в те же реакции с металлами и неметаллами, что и хлор, но он значительно *менее активен*.

Бром является ОВ, но мало применим по своей дороговизне. Бром входит также в состав некоторых ОВ (слезоточивых).

Бром широко применяется при синтезе многих органических веществ и, в частности, при приготовлении некоторых красителей и лекарственных веществ (как ксероформ, применяемый при лечении ран).

Из соединений брома большое значение имеет *бромистое серебро* AgBr. Оно легко разлагается под влиянием света с выделением металлического серебра.

■ **Опыт 2.** Прилейте к раствору NaBr немного раствора AgNO₃, отфильтруйте полученный светложёлтый осадок, промойте его водой, приливая воду несколько раз на фильтр и давая стечь. Выньте фильтр, разровняйте осадок тонким слоем на фильтре и, прикрыв часть чем-нибудь непрозрачным, оставьте на свету. Через некоторое время освещённая часть начнёт темнеть.

Напишите равенство реакции. ■

Бромистое серебро применяется для приготовления *фотографических* пластинок, плёнок, кинолент, бумаги.

Бромистый натрий NaBr и бромистый калий KBr применяются как *лекарства*, успокаивающие нервную систему.

В царской России бром не добывался. В СССР бром добывается из воды озёр Сакского и Старого, из соликамских соляных отложений, а также из воды буровых скважин в нефтеносных местностях на Кавказе.

10. Йод (J, атомный вес 127). В свободном состоянии йод в природе обычно не встречается.

Соединения йода находятся в природе ещё в меньших количествах, чем соединения брома: в морской воде (около 0,002 г в 1 л), в воде некоторых минеральных источников, как Боржом и др., в воде буровых скважин (0,03—0,05 г в 1 л), как и бром.

Следует отметить, что некоторые *морские водоросли*, как „морская капуста“, усваивают йод, содержащийся в морской воде. Йод входит в состав их тканей.

Йод необходим и человеческому организму. Небольшие количества йода всегда содержатся в щитовидной железе.

В свободном состоянии йод — *твёрдое кристаллическое вещество* тёмного цвета с металлическим отливом.

Йод легко испаряется при обыкновенной температуре, образуя фиолетовые пары. При нагревании выделение паров усиливается.

Состав молекулы газообразного и растворённого йода J_2 . Состав молекулы твёрдого йода неизвестен.

■ **Опыт 1.** Осторожно нагрейте несколько кристалликов йода в пробирке. Пробирка наполняется фиолетовыми парами йода ещё до его плавления. Из паров на холодных стенках пробирки садятся кристаллы. ■

Испарение твёрдого вещества, а также образование кристаллов непосредственно из паров, минуя жидкое состояние, называется — возгонка или **сублимация**. Сублимацией пользуются для очистки легко возгоняющихся веществ, как йод, нафталин и др.

В воде йод мало растворим, но хорошо *растворяется в спирте*, бензине, керосине, сероуглероде и в некоторых других жидкостях.

■ **Опыт 2.** Влейте в пробирку с кристалликами йода, получившимися в предыдущем опыте, немного воды и сильно взболтайте. Вода едва окрашивается в жёлтый цвет.

Слейте раствор в другую пробирку и прилейте в первую спирта (можно денатурата). Получается бурый раствор.

В пробирку с раствором йода в воде прилейте очень немного бензина или керосина и сильно взболтайте. Всплывший слой бензина или керосина делается красным, водный раствор светлеет. Большая часть йода переходит к растворителю, в котором он растворяется лучше. ■

Спиртовой раствор йода применяется в *медицине* для дезинфекции поранений, при операциях и т. п. Этот раствор называется *йодная настойка* (tinctura jodi — тинктура йоди), в общежитии же просто — „йод“.

Йод непосредственно соединяется как со многими *металлами*, так и с *неметаллами*. Эти реакции соединения с йодом идут *не так легко, как с бромом*.

Йодистый водород — бесцветный газ с запахом, напоминающим запах бромистого и хлористого водорода; на воздухе он дымит, подобно HCl и HBr. Сильно поглощается водой. Водный раствор йодистого водорода — кислота, весьма похожая на соляную и бромистоводородную кислоты.

Большинство *солей* йодистоводородной кислоты, т. е. *йодистых металлов*, растворимы в воде. Серебряная соль AgJ в воде не растворяется, подобно $AgCl$ и $AgBr$.

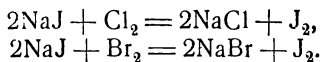
Йод можно получить из его *солей* тем же способом, как хлор и бром.

■ **Опыт 3.** Смешайте в пробирке несколько кристалликов NaJ с небольшим количеством порошка MnO_2 , прилейте несколько капель концентрированной H_2SO_4 и слегка нагрейте. Пробирка наполняется парами йода.

Напишите равенство реакции. ■

Разбавленный раствор *крахмального клейстера* окрашивается от небольших количеств йода в красивый интенсивный („густой“) *синий цвет*. Эта реакция позволяет открывать присутствие даже самых незначительных количеств („следов“) свободного йода. Крахмальный клейстер является чувствительным *реактивом* на свободный йод (соединения йода не дают такой реакции с крахмалом). Раствор йода, в свою очередь, служит реактивом на крахмал (часто применяется при работах по ботанике).

Йод вытесняется из йодистых металлов хлором и бромом:



■ **Опыт 4.** Приготовьте немного крахмального клейстера. Для этого щепотку картофельной муки разотрите в чашке пальцем с одним-двумя миллилитрами воды так, чтобы не было комков. Несколько капель полученной мутной жидкости влейте в пробирку с кипящей водой и прокипятите.

Растворите в пробирке кристаллик йодистого натрия или калия, прилейте несколько миллилитров приготовленного раствора крахмала и несколько капель хлорной воды. Раствор синее. ■

Вытеснение йода хлором применяется в *производстве йода*.

Йод требуется в больших количествах для *медицинских целей*, йодистый калий применяется в медицине и в фотографии.

Йод, как и бром, в царской России не добывался. В СССР йод добывается из *зола морских водорослей*. В СССР имеется несколько йодных заводов — на Белом море, на Баренцовом море, Тихом океане (Японском море, близ Владивостока) и на Чёрном море, близ Одессы.

Кроме того, СССР является первой страной, которая использовала для добывания йода новый способ. У нас уже работает (с 1931 г.) йодный завод, добывающий йод из воды *буровых скважин* нефтеносных районов (в Нефте-Чала близ Баку). Этот йод обходится значительно дешевле, чем йод из зола водорослей. Намечается постройка ещё нескольких заводов в других местах, которые вполне обеспечат нас йодом и освободят от импортного йода.

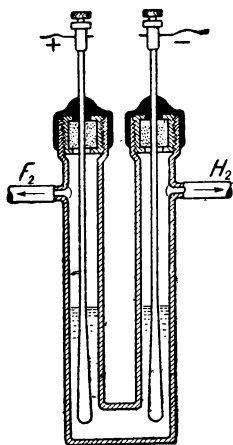


Рис. 24. Прибор Муассана.

11. Фтор (F, атомный вес 19). В виде простого вещества фтор представляет газ, очень сходный с хлором. Подобно хлору, бром и йоду, фтор в виде простого вещества в природе не встречается.

Важнейшим природным соединением фтора является довольно распространённый минерал — *плавиковый шпат* — фтористый кальций CaF_2 .

Соединения фтора были известны уже давно, но очень долгое время не удавалось получить из них свободный фтор. Дело в том, что фтор — *самый активный из неметаллов*. Поэтому все попытки вытеснить его кислородом, подобно тому как вытесняется хлор, ни к чему не вели.

Получить чистый фтор и изучить его свойства удалось только в 1886 г. французскому учёному Муассану (Moissan, 1852—1907). Муассан разлагал при помощи электрического тока безводный жидкий фтористый водород. Свои опыты Муассан производил в U-образном платиновом сосуде (рис. 24).

При пропускании электрического тока фтористый водород разлагается на фтор и водород; водород выделяется на отрицательном электроде, а фтор — на положительном.

В настоящее время фтор получают в медном сосуде, служащем отрицательным электродом, причём пользуются в качестве положительного электрода никелем, а электролитом служит расплавленная соль KHF_2 (кислая соль фтористоводо-

родной кислоты H_2F_2). Медь и никкель покрываются слоем фтористых соединений, которые предохраняют металлы от дальнейшего разрушения.

Фтор немного *тяжелее воздуха*, окрашен, как и хлор, в *зеленовато-жёлтый цвет*, но гораздо менее интенсивный, чем у хлора. Имеет весьма *резкий запах*.

Вдыхание воздуха, содержащего самое незначительное количество фтора, вызывает *сильное раздражение дыхательных путей*. Действуя на кожу, он вызывает ощущение *ожога*. Фтор весьма сильно разъедает кожу.

В воде фтор растворяться не может, так как с нею бурно реагирует.

С *водородом* фтор соединяется со взрывом, даже при обыкновенной температуре и в темноте.

Все *металлы*, даже золото и платина (последние при нагревании), непосредственно соединяются со фтором.

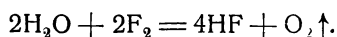
Большинство *неметаллов* также легко соединяются со фтором.

Фтор сильно действует на стекло и на большинство *сложных веществ*.

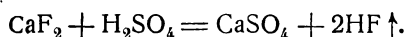
Название „фтор“ происходит от греческого слова „фториос“, что значит разрушающий.

Латинское название фтора „флуор“ происходит от латинского названия плавикового шпата — „спатум флуорикум“. Глагол „флуере“ значит течь. Плавиковый шпат употребляется в качестве флюса при выплавке руд: он делает примеси руд более „текучими“, плавкими (откуда название — „плавиковый шпат“, „плавик“).

Сильно действуя на воду (при обыкновенной температуре и в темноте), фтор вытесняет из неё кислород, образуя фтористый водород:



Фтористый водород *получается* действием концентрированной серной кислоты на фтористый кальций:



Реакция производится в свинцовых сосудах. Фтористый водород, как и фтор, сильно разъедает стекло, и потому в стеклянных сосудах с ним работать нельзя.

В отличие от HCl , HBr , HI фтористый водород при обыкновенной температуре — очень летучая жидкость, кипящая уже при 20° . Пары фтористого водорода имеют *резкий запах*, напоминающий запах хлористого водорода. Пары HF *дымят на воздухе*, подобно HCl , HBr и HI .

Раствор фтористого водорода в воде — *кислота*. Она носит название *плавиковой кислоты* и имеет много общего с соляной, бромистоводородной и йодистоводородной кислотами, но значительно слабее их и отличается ядовитостью и едкостью. Ожоги от плавиковой кислоты долго не заживают.

Плавиковая кислота употребляется на практике для *травления рисунков и надписей на стекле* и вообще для разъедания стекла. Для хранения плавиковой кислоты пользуются обыкновенно сосудами из каучука или из парафина.

Соли плавиковой кислоты, или фтористые металлы, напоминают соли кислот: соляной, бромистоводородной и йодистоводородной.

Плавиковая кислота в отличие от HCl , HBr и HI даёт кислые соли, как NaHF_2 . Поэтому молекулу фтористого водорода в растворе обозначают обычно H_2F_2 .

В отличие от нерастворимых в воде AgCl , AgBr , AgI , фтористое серебро AgF в воде растворяется.

Фтористый натрий NaF последнее время начали применять как *ядовитое вещество* в борьбе с насекомыми, *вредителями* сельского хозяйства — саранчой, долгоносиком и т. д.

Фтористый водород получается как *отход* при выработке фосфорных минеральных удобрений из апатитов и фосфоритов (см. ниже) и применяется для получения фтористых соединений.

12. Группа галогенов. Как мы видели, по химическим свойствам бром, йод и фтор очень сходны с хлором. Все они *неметаллы*, легко вступающие в реакции с целым рядом веществ.

Все они дают соединения с водородом, имеющие весьма *близкие свойства*. Эти соединения — газы (фтористый водород — низко кипящая жидкость), дымящие на воздухе, обладающие резким запахом. Все эти водородные соединения растворяются в воде, образуя кислоты. Водород всех этих кислот легко может быть замещён различными металлами, причём образуются *соли*. Те же самые соли могут быть получены и непосредственным соединением соответствующих металлов с этими неметаллами.

Ввиду того, что хлор, бром, йод и фтор легко образуют соли непосредственным соединением с металлами, их называют **галогенами** (солеродами, от греческого слова „гальс“ — соль) или *галоидами*.

Сходство галогенов далеко не исчерпывается перечисленными соединениями, оно распространяется и на другие их соединения: с серой, фосфором и т. д.

Таким образом галогены составляют совершенно определённую *группу сходных элементов*.

При сопоставлении свойств галогенов наблюдается ещё следующая замечательная правильность: если расположить все галогены в некоторой последовательности на основании одного какого-либо свойства, например — атомного веса, величины удельного веса, температуры кипения, по более или менее сильному действию на воду и т. д., — то оказывается, что и целый ряд других свойств будет также изменяться в том или другом направлении *последовательно*, от одного галогена к другому.

Так, например, самым лёгким галогеном является фтор, за ним следуют хлор, бром и йод. Оказывается, что в то же время фтор является наименее интенсивно окрашенным, наиболее легко кипящим, наиболее сильно реагирующим с водородом и с другими веществами, имеющим наименьший атомный вес и т. д. При этом у хлора, брома и йода все эти свойства изменяются в соответствующей последовательности (см. таблицу ниже).

В связи с этой последовательностью стоит способность галогенов *вытеснять друг друга* из соединений их с водородом и с металлами (при обыкновенной температуре): хлор вытесняется только фтором, сам же может вытеснять как бром, так и йод; бром вытесняется хлором и фтором и может вытеснять йод; йод вытесняется фтором, хлором и бромом, сам же других галогенов из их соединений с водородом и металлами не вытесняет.

У галогенов отчётливо видно их **химическое сходство**.

Химическое сходство в большей или меньшей степени можно найти и между другими элементами.

Элементы образуют ряд **естественных групп**. Классификация элементов по группам лежит в основе современной химии.

Будучи сходными, элементы каждой группы имеют в то же время и ряд **отличий**. На основании этих отличий элементы в группах можно располагать в определённом порядке, как мы расположили галогены. Этот порядок находится в связи с атомным весом элементов.

Знак	Атомный вес	Удельный вес	Температура плавления	Температура кипения	Цвет вещества в газообразном состоянии	Реакция с водородом
F	19	1,108 (жидк.) при -187°	-223°	-187°	Светлый, зеленовато-жёлтый	Соединяется со взрывом в темноте без нагревания
Cl	35,5	1,56 (жидк.) при -34°	-101°	-34°	Зеленовато-жёлтый	Соединяется только на свету или при нагревании
Br	80	3,14 (жидк.) при 0°	$-7,3^{\circ}$	$+59^{\circ}$	Красно-бурый	Соединяется только при нагревании, соединение прочное
I	127	4,94 (твёрд.) при $+4^{\circ}$	$+113,5^{\circ}$	$+184^{\circ}$	Тёмнофиолетовый	Соединяется только при нагревании, соединение непрочное

В дальнейшем мы будем изучать не отдельные сложные вещества, а *элементы по группам*, причём с важнейшими элементами и их соединениями будем знакомиться подробно, а для остальных элементов данной группы — отмечать лишь их сходства и отличия.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Сравните свойства брома со свойствами хлора.
2. Назовите важнейшие применения соединений брома.
3. В чём хорошо растворим йод?
4. Назовите самый активный неметалл.
5. Напишите равенство реакции получения фтористого водорода.
6. Укажите применения соединений фтора.
7. Перечислите галогены в порядке их атомных весов.
8. Какими галогенами можно вытеснить йод из йодистых металлов?
9. Характеризуйте группу галогенов.

III. СЕРА.

1. Свойства серы. В лаборатории мы встречаем обычно два сорта серы — сера в виде жёлтого порошка, или так называемый „серный цвет“, и сера, отлитая в виде „черенков“ — палок, легко разбивающихся на отдельные куски, или „черенковая сера“. Наиболее чистая сера продаётся под названием кристаллической серы — жёлтые полупрозрачные кристаллы. Правильно образованные кристаллы имеют форму восьмигранников, представляющих собою как бы две четырёхгранные пирамиды, сложенные основаниями (рис. 25). Эти кристаллы получают при кристаллизации серы из раствора в сернистом углероде CS_2 . Если такой раствор на-

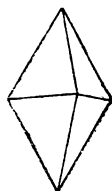


Рис. 25.
Кристалл ромбической серы.

лить в чашку или на часовое стекло, дать сероуглероду медленно испариться и затем слить раствор с образовавшихся кристаллов, то среди них всегда найдётся несколько, имеющих правильную форму. Кристаллики хорошо видны в лупу или через наполненную водой колбу, которая играет роль увеличительного стекла (рис. 26).

И сера в порошке и сера в кусках имеют то же самое кристаллическое строение. Это так называемая *ромбическая сера*.

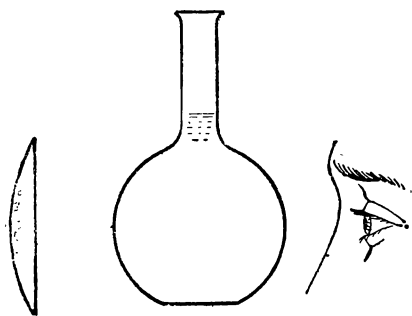


Рис. 26. Рассматривание кристаллов серы через колбу с водой вместо увеличительного стекла.

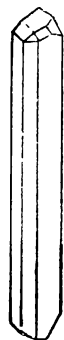


Рис. 27. Кристалл призматической серы.

Название „ромбическая сера“ связано с тем, что её кристаллы относятся к так называемой ромбической системе кристаллов.

Ромбическая сера — это лишь одно из многих **аллотропных видоизменений** серы. Другое аллотропное видоизменение серы, также кристаллическое, образуется при медленном остывании расплавленной серы. Кристаллы получаются совершенно иной формы. Они имеют форму тонких длинных призм (рис. 27).

Это так называемая *призматическая сера*.

Её также называют „моноклиномерной серой“, так как эти призмы относятся к так называемой моноклиномерной системе кристаллов.

Для получения призматической серы обыкновенную серу плавят в тигле и затем, когда сера начинает застывать, сливают не успевшую застыть серу. Тогда хорошо видны призматические кристаллы в виде длинных игл, выросших на стенках тигля (рис. 28). Если бы расплавленную серу не слить, то иглы срослись бы в сплошную массу.

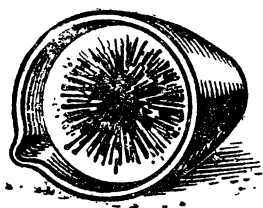


Рис. 28. Кристаллы призматической серы.

Призматическая сера — тёмножёлтого цвета, полупрозрачная. При обыкновенной температуре она постепенно теряет свой цвет — светлеет и делается непросвечивающей. При этом сера вполне *превращается* в ромбическую серу. Кристаллы сохраняют внешнюю форму призм, но состоят теперь из мельчайших кристалликов ромбической серы.

Наоборот, если ромбическую серу нагреть до температуры немного выше 96° , полупрозрачные кристаллы постепенно темнеют. Происходит

превращение ромбической серы в призматическую. Ниже 96° постоянно ромбическая сера, выше — призматическая.

Оба видоизменения, помимо цвета, отличаются и по другим физическим свойствам — удельному весу, температуре плавления.

Удельный вес ромбической серы — 2,07, призматической — 1,96.

Температура плавления ромбической серы — около 113° , призматической — около 119° .

Другие видоизменения серы получают при её нагревании.

■ **Опыт.** Возьмите около $\frac{1}{3}$ пробирки кусочков черенковой серы и, держа пробирку при помощи зажима, отвинченного от штатива, нагревайте серу и наблюдайте происходящие с нею изменения.

Побалтывайте нагреваемую пробирку и обратите внимание на плавление и затем застывание серы.

Когда сера закипит, вылейте большую часть, но не всю серу, тонкой струёй в стакан с холодной водой.

Если сера при этом вспыхнет, не отдёргивайте руки, чтобы не облить расплавленной серой себя или товарищей, а продолжайте спокойно лить. Чтобы загасить серу, прикройте пробирку куском картона и т. п.

Укрепите пробирку в зажиме штатива, чтобы наблюдать постепенное остывание серы. Быстро охлаждённую выливанием в воду серу выньте и познакомьтесь с её свойствами. ■

При нагревании серы она сначала плавится в светложёлтую подвижную жидкость, которая по мере повышения температуры изменяет свой цвет в более тёмный и понемногу всё более и более густеет. Около 200° вся сера становится настолько густой, вязкой, что сосуд, в котором она находится, можно перевернуть, и сера не выливается.

Загустевшая сера при дальнейшем нагревании, оставаясь тёмной и непрозрачной, опять становится всё более и более жидкой и около 445° начинает кипеть, образуя буровато-красные пары.

Если серу, нагретую до кипения, охлаждать постепенно, то описанные явления повторяются в обратном порядке: сера густеет, затем делается легко-подвижной и, наконец, застывает в кристаллическую массу призматической серы.

Если же нагретую близко к температуре кипения серу охладить, быстро вылив в холодную воду, то получается *пластическая сера* (рис. 29), имеющая вид прозрачной, мягкой, упругой, тянущейся в нити массы светложёлтого цвета. Пластическая сера постепенно теряет свою прозрачность и через несколько дней превращается в ромбическую серу.

Таким образом *наиболее устойчивым* при обыкновенной температуре видоизменением серы является *ромбическая сера*. Все другие видоизменения переходят в неё, подобно тому, как озон переходит в кислород.

Найдено, что состав молекул ромбической и призматической серы один и тот же — S_8 , но в ромбических кристаллах молекулы S_8 расположены иначе, чем в призматических, почему эти два изменения являются качественно различными. Этот вид аллотропии является част-



Рис. 29. Пластическая сера.

ным случаем явления полиморфизма. **Полиморфизмом** называется способность некоторых веществ, простых и сложных, образовывать видоизменения различной кристаллической формы.

Тёмная сера, густая и пластическая сера являются, повидному, смесями в различных пропорциях двух видоизменений серы — серы с молекулами S_8 и серы с молекулами S_6 .

2. Применения серы. Одно из важных применений серы, особенно для СССР с быстро растущими колхозами и совхозами, — это применение её для борьбы с вредителями сельского хозяйства, особенно на виноградниках и на хлопковых полях. Растения опыляются порошком серы. Спрос на серу для колхозов и совхозов ширится и растёт в небывалых размерах.

Другое важное применение серы, которое у нас особенно быстро возрастает в связи с постройкой ряда заводов искусственного каучука и с культурой наших каучуконосов, — это для вулканизации каучука. Природный каучук, получаемый из млечного сока некоторых растений, а также и искусственный каучук в чистом виде почти не применяются, так как под влиянием изменений температуры каучук легко делается либо липким при высокой температуре, либо ломким при низких температурах. Все каучуковые или резиновые изделия — шины, галоши, трубки, мячи и т. д. — готовятся из вулканизированного каучука. Для вулканизации каучука его смешивают с серой (или с некоторыми её соединениями) и затем нагревают. При взаимодействии между серой и каучуком получается вулканизированный каучук, обладающий всеми известными ценными свойствами.

Из других применений серы следует упомянуть о применении её для изготовления *дымного*, или *чёрного*, пороха (см. ниже), некоторых ОВ (иприт) и сероуглерода CS_2 .

В США главное применение серы — для приготовления серной кислоты. У нас же для этой цели она не применяется; мы пользуемся природными соединениями серы — колчеданами.

3. Сера в природе. Сера встречается в природе в свободном состоянии — в виде ромбической серы и в виде соединений.

Самородная сера встречается во многих местах, но значительных залежей серы, годных для разработки, сравнительно немного. Наиболее мощные залежи находятся в Италии, на острове Сицилии, и в Северной Америке, в штате Луизиана.

Мировая добыча серы — около 3 000 000 т в год.

В СССР самородная сера встречается в незначительных количествах во многих местах — в Поволжье, в Крыму, на Кавказе, в Средней Азии.

Первые, хотя и не очень значительные, но годные для разработки залежи открыты при советской власти — в 1925 г. Эти залежи находятся в мало доступной местности Туркменской ССР — в Каракумской пустыне.

Другие залежи находятся в более доступной местности — в Узбекской ССР, близ г. Коканда. Эксплуатация их затрудняется ядовитыми газами, выделяющимися там из земли.

Эксплуатируются также более значительные залежи в Поволжье, близ г. Куйбышева.

В настоящее время ведутся усиленные поиски более мощных залежей серы.

Природная сера встречается в смеси с горными породами, среди которых она залегает. Для отделения серы её плавят нагреванием либо в печах, либо при помощи перегретого пара или перегретой воды.

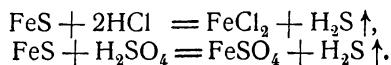
Выплавленную серу счищают перегонкой. При быстром охлаждении паров серы она получается в виде серного цвета. Расплавленную серу отливают в деревянные формы в виде „черенков“.

Кроме самородной серы, в природе встречается целый ряд *соединений* серы с металлами, сульфидов: железный, или *серный, колчедан* FeS_2 , называемый также „пирит“, медный колчедан, представляющий соединение сернистой меди и серного железа $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$, свинцовый блеск PbS , цинковая обманка ZnS , киноварь HgS и другие.

Кроме того, встречаются соли серной кислоты — гипс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, барит, или тяжёлый шпат, BaSO_4 и др.

В небольших количествах сера входит в состав *белковых веществ* (животных и растительных).

4. Сернистый водород и сернистые металлы. Сера при нагревании может непосредственно соединяться с водородом, образуя сернистый водород, или *сероводород* H_2S , но для получения сероводорода обыкновенно пользуются реакцией между сернистым железом FeS и разбавленной соляной или серной кислотой:



■ **Опыт.** Поместите в пробирку несколько мелких кусочков сернистого железа и прилейте разбавленной серной кислоты. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Подержите в пробирке конец смоченной водой лакмусной бумажки — она краснеет. Прodelайте то же с полоской бумаги, смоченной раствором медного купороса. Бумажка чернеет. ■

Сероводород — *бесцветный* газ, немного тяжелее воздуха, с характерным противным запахом тухлых яиц. Сходство этого запаха с запахом тухлых яиц объясняется тем, что при гниении яичного белка, как и вообще при гниении белковых веществ, образуется сероводород.

Сероводород *ядовит*. Вдыхание воздуха, содержащего сероводород, вызывает головокружение, головную боль, обмороки, а при большой концентрации — смерть. Запах сероводорода при продолжительном вдыхании человек перестаёт ощущать. Это первый признак отравления, очень опасный, так как отравившийся перестаёт замечать опасность. Поэтому на заводах сероводорода опасаются больше, чем других ядовитых газов.

Сероводород *растворяется в воде*. В одном объёме воды растворяется около 2,5 объёма сероводорода. Раствор сероводорода в воде обладает *свойствами кислоты*. От него фиолетовый лакмус краснеет. Сероводородная кислота принадлежит к числу *слабых* кислот.

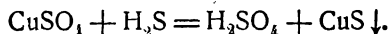
Соли сероводородной кислоты носят название сернистых металлов или сульфидов: FeS — сернистое железо, CuS — сернистая медь, Na_2S — сернистый натрий.

При химическом анализе сероводород применяется для отделения одних металлических элементов от других в виде осадков, так как одни сернистые металлы растворимы в воде, как Na_2S , K_2S , CaS , другие, как FeS , ZnS , CuS , PbS — нерастворимы. Одни из нерастворимых в воде, как FeS , ZnS — реагируют

с кислотами, давая растворимые соединения, другие, как CuS , PbS — не реагируют.

Сернистые металлы часто ярко и характерно окрашены, так что по одному их виду иногда можно узнать, с каким металлом имеешь дело.

Раствор медного купороса CuSO_4 даёт с сероводородом чёрный осадок сернистой меди CuS (почернение бумажки при вышеуказанном опыте):



В растворе кадмиевой соли, например CdSO_4 , получается яркожёлтый осадок сернистого кадмия CdS (жёлтая краска). Сернистый цинк — ZnS — белого цвета, сернистый марганец MnS — красноватого и т. д.

Сернистый водород *встречается в природе*. В воде так называемых „серных источников“ — в Пятигорске и Мацесте на Кавказе и в других местах — содержится сероводород. Эта вода сильно пахнет сероводородом и имеет целебные свойства.

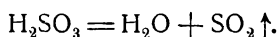
5. Сернистый газ и сернистая кислота. Уже известно, что сернистый газ, или сернистый ангидрид, SO_2 , получается при горении серы в кислороде и в воздухе. Газ этот бесцветный с характерным резким запахом. При горении серы сернистый газ получается не в чистом виде. При сжигании серы в кислороде всегда образуется лёгкий белый дымок. Этот дымок даёт серный ангидрид SO_3 , незначительные количества которого получаются одновременно с сернистым газом.

Для получения чистого сернистого газа в лаборатории можно воспользоваться действием серной кислоты на соли сернистой кислоты H_2SO_3 — сернистонатриевую соль Na_2SO_3 или сернистокалиевую K_2SO_3 .

При этом сначала происходит реакция обмена, и получается сернистая кислота H_2SO_3 :

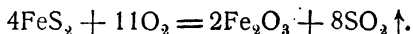


Сернистая кислота — вещество крайне *непрочное* и сразу же распадается на воду и сернистый газ, который и выделяется:

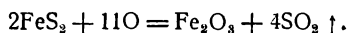


■ **Опыт 1.** Облейте в пробирке несколько кристалликов сернистонатриевой соли концентрированной серной кислотой. Обратите внимание на запах выделяющегося газа и на то, что этот газ совершенно бесцветен. Никакого дымка вы не замечаете. ■

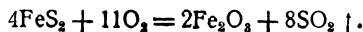
Сернистый газ получается также при „обжигании“ серного колчедана FeS_2 , который может гореть. Железо при этом образует окись Fe_2O_3 :



При уравнивании коэффициентов подобных равенств удобен следующий приём: пишем сначала не O_2 , а O ; уравнивать коэффициенты начинаем с формулы Fe_2O_3 как наиболее сложной и уравниваем сначала число атомов железа — 2FeS_2 , затем число атомов серы — 4SO_2 и, наконец, число атомов кислорода — 11O :



Так как молекула кислорода состоит из двух атомов, то, чтобы написать молекулярное равенство, пишем O_2 и коэффициенты при остальных формулах множим на 2:



■ **Опыт 2.** Если в школе есть серный колчедан, положите кусочек его на конец жестяной пластинки и нагрейте в пламени лампочки. Наблюдайте пламя горящего колчедана. ■

Сернистый газ почти в 2 раза тяжелее воздуха. Он вызывает сильное раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных органов. Продолжительное вдыхание даже небольших количеств сернистого газа вредно для здоровья. Но сернистый газ всё же не настолько ядовит, чтобы служить в качестве ОВ.

Сернистый газ особенно губительно действует на растения. Около заводов, на которых при каких-либо процессах выделяется на воздух сернистый газ, гибнет вся растительность.

Сернистый газ применяется на практике для уничтожения плесени.

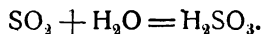
Горящей серой „окуривают“ подвалы, амбары, винные бочки перед разливом вина и т. п. Серой окуривают также животных, заболевших чесоткой.

Сернистый газ легко обращается в жидкость при атмосферном давлении. Для этого достаточно охлаждения ниже -10° . Такая температура легко получается при помощи смеси снега с солью. Поэтому на сернистом газе легко наблюдать сжижение газа.

На рис. 30 изображён прибор, при помощи которого можно получить сжиженный сернистый газ. В колбу *A* помещается сернистонатриевая соль Na_2SO_3 , к которой через воронку приливается понемногу разбавленная серная кислота. Выделяющийся сернистый газ для осушения пропускают через концентрированную серную кислоту, налитую в банку *B*. Газ проходит через серную кислоту пузырьками. Концентрированная серная кислота обладает способностью поглощать из влажных газов пары воды и таким образом осушает газы. Сухой сернистый газ пропускается в пробирку, погружённую в стакан *B* со смесью снега с солью. Через 5—10 минут в пробирке собирается несколько миллилитров жидкости, кипящей при -10° . Достаточно поставить пробирку доньшком на ладонь руки, как жидкость начинает кипеть.

Под давлением в 2,5 атмосферы сернистый газ при обыкновенной температуре может сохраняться в виде жидкости.

Пропуская сернистый газ в воду, мы получаем *раствор сернистой кислоты*:



Сернистая кислота известна *только в растворе*. При попытках выделить её в чистом виде, она разлагается на воду и сернистый газ.

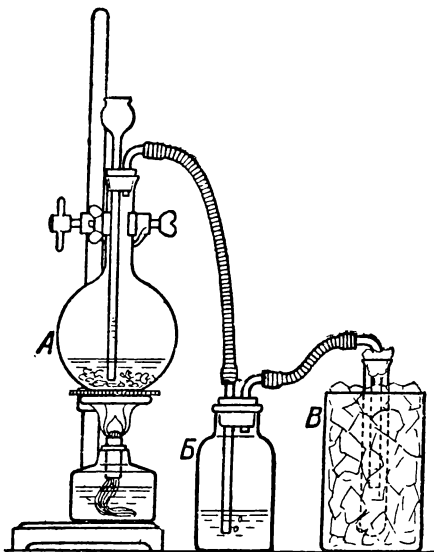


Рис. 30. Сжижение сернистого газа.

Сернистая кислота, как уже было сказано, вещество *крайне непрочное*.

Сернистая кислота, будучи непрочной, не является кислотой слабой. Она слабее таких сильных кислот, как соляная, азотная и серная, но значительно сильнее уксусной и угольной.

Сернистая кислота даёт ряд солей, являющихся веществами прочными.

Задача. Напишите равенство реакции между сернистой кислотой и едким натром.

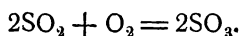
Сернистая кислота *обесцвечивает* некоторые окрашенные вещества (органические). Если над горячей серой держать смоченную водой красную розу, то её окраска почти совсем пропадает: роза делается белой. Так же обесцвечиваются фиалки и некоторые другие цветы. Сернистой кислотой обесцвечивается раствор краски *фуксина*. Сернистым газом пользуются для белины шерсти, шёлка и соломы, так как при белины хлором (стр. 30 и 31) эти материалы портятся, делаются ломкими.

При белины сернистым газом происходит совершенно другой химический процесс, чем при белины хлором, перекисью водорода, озоном. Сернистый газ не окисляет и не разрушает красящего вещества. Он даёт с красящим веществом *бесцветные соединения*, которые могут опять разлагаться. Поэтому, например, соломенные шляпы, выбеленные сернистым газом, постепенно снова желтеют.

Если обесцвеченный сернистым газом раствор фуксина нагреть до кипения — бесцветное соединение разрушается и снова появляется красный цвет.

6. Серный ангидрид и серная кислота. При непосредственном соединении серы с кислородом получается только сернистый газ SO_2 лишь с небольшой примесью серного ангидрида SO_3 (белый дымок).

Для того чтобы получить серный ангидрид, нужно присоединить к молекуле сернистого ангидрида один атом кислорода:



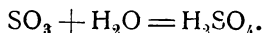
Эта реакция при обыкновенных условиях, и даже при нагревании, идёт крайне медленно. Поэтому для получения серного ангидрида приходится прибегать к *катализаторам*.

Рис. 31.
Окисление сернистого газа в присутствии катализатора — окисла железа.

В качестве катализатора можно воспользоваться *окислами железа*. Если в банку налить немного крепкого раствора сернистой кислоты H_2SO_3 , то этот раствор выделяет сернистый газ, особенно при взбалтывании. Таким образом над раствором в открытой банке получается смесь сернистого газа с воздухом и с парами воды. Если

в эту смесь внести сильно накалившую тонкую железную проволоку, которая при накаливании покрывается слоем окисла железа, то вокруг проволоки через некоторое время получается белое облачко (рис. 31). Благодаря каталитическому действию окисла железа, при реакции между SO_2 и кислородом воздуха образуется заметное количество серного ангидрида SO_3 , который сейчас же вступает в реакцию с содержащимися

в воздухе парами воды и образует *мельчайшие капельки серной кислоты*:



Капельки серной кислоты и образуют наблюдаемое нами облачко.

Ещё более сильное каталитическое действие производят металл *платина* Pt и окисел металла ванадия V_2O_5 , применяемые при получении серного ангидрида в производстве.

Для получения серного ангидрида в лаборатории чистый SO_2 смешивается с кислородом, и смесь пропускается через нагретую трубку с платиной.

Платина берётся в виде мелкого порошка, чтобы катализатор имел возможно большую поверхность. Порошок платины получается путём разложения нагреванием ка-

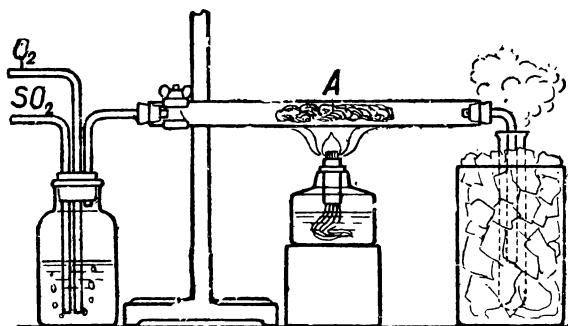


Рис. 32. Получение серного ангидрида.

кого-нибудь соединения платины, которым пропитывается вата из волокнистого минерала — *асбеста*. На вате платина остаётся в виде мельчайшего порошка — так называемой „губчатой платины“.

На рис. 32 изображён прибор для получения серного ангидрида. Платинированный асбест находится в трубке А. Серный ангидрид собирается в охлаждаемой льдом с солью пробирке в виде бесцветной *жидкости*, которая очень *дымит* на *воздухе*, так как пары серного ангидрида образуют с влагой воздуха мельчайшие капельки серной кислоты.

При хранении серного ангидрида происходит новое для нас явление — усложнение молекул вещества, или **полимеризация**.

Две молекулы серного ангидрида соединяются между собой, образуя более сложную молекулу S_2O_6 :

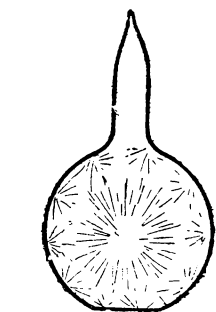
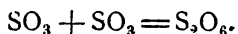


Рис. 33. Колба с серным ангидридом.

Полученное вещество S_2O_6 при обыкновенной температуре твёрдо и состоит из тонких, как нити, длинных кристаллов, которые в массе имеют красивый шелковистый вид. Кристаллы легко испаряются, не плавясь.

В лабораториях серный ангидрид хранят обыкновенно в запаянной колбе (рис. 33), так как он быстро разрушает пробки и **каучук**.

Если немного серного ангидрида бросить в воду, происходит бурная реакция и получается раствор серной кислоты.

Если же прилить воду к серному ангидриду, то, благодаря необыкновенно бурной реакции, сопровождающейся выделением большого количества тепла, может произойти опасный взрыв.

При производстве серной кислоты серный ангидрид растворяется не в воде, а в серной кислоте, содержащей лишь небольшое количество (2—4%) воды.

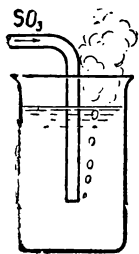


Рис. 34. Серный ангидрид не поглощается водой.

Получение из серного ангидрида серной кислоты долгое время представляло большие технические трудности. На практике для получения серного ангидрида пользуются не кислородом, а воздухом. Получающиеся пары серного ангидрида бывают смешаны с азотом воздуха. Казалось бы, что при пропускании газовой смеси через сосуд с водой пары серного ангидрида будут энергично реагировать с водой, образуя серную кислоту, а азот будет уходить. На самом же деле происходит следующее: когда пузырёк газа проходит через воду, то пары серного ангидрида образуют с парами воды знакомый уже нам густой туман мельчайших капелек серной кислоты, который уходит из сосуда вместе с газом, а не поглощается водой (рис. 34). Почему же при пропускании влажного газа через концентрированную серную кислоту она почти моментально поглощает молекулы воды и осушает газ, а при пропускании паров серного ангидрида в воду образовавшаяся в виде капелек серная кислота поглощается очень плохо? Почему „дым“ серной кислоты

вместе с каждым проходящим через воду пузырьком газа поднимается вверх и распространяется в воздухе?

Для того чтобы понять это, нужно вспомнить, что молекулы газа находятся в непрерывном движении. Поэтому в первом случае каждая молекула газообразной воды (паров воды), находящаяся в пузырьке газа, проходящего через слой серной кислоты, успевает за время, пока пузырёк поднимается вверх, встретиться с внутренней поверхностью пузырька и поглотиться кислотой (рис. 35; пузырёк на рисунке увеличен, молекулы условно обозначены точками; стрелки показывают движение молекул).

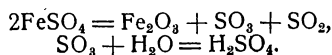
Совершенно иная картина получается во втором случае, когда в пузырьке газа, поднимающемся в воде, образуются мельчайшие капельки — туман. Это уже не молекулы. Они самостоятельно не движутся, а благодаря своей лёгкости, висят в газе (рис. 36) и потому вместе с пузырьком газа поднимаются вверх.

Вопрос о том, как уловить из смеси газов серный ангидрид, был разрешён таким образом: серный ангидрид поглощают не водой, а содержащей лишь 2—4% воды *серной кислотой*, над которой не может быть паров воды (кислота их поглощает). При прохождении пузырьков газа через кислоту молекулы серного ангидрида не встречаются паров воды и не образуют капелек кислоты, а остаются молекулами. Молекулы же, благодаря их быстрому движению, поглощаются серной кислотой. Кислота делается всё более и более концентрированной. Часть полученной безводной кислоты разбавляется водой и снова идёт на поглощение серного ангидрида и т. д. Таким образом, исходя из научного понимания происходящих явлений, был разрешён технический вопрос о получении серной кислоты из серного ангидрида.

С производственным процессом получения серной кислоты мы познакомимся ниже, а сначала рассмотрим свойства серной кислоты.

7. Свойства серной кислоты. Чистая серная кислота — бесцветная жидкость — почти вдвое тяжелее воды. По внешнему виду, по своей густоте, серная кислота несколько напоминает масло. Её прежде называли *купоросное масло*, так как по старинному способу серная кислота получалась накаливанием железного купороса.

Реакция может быть изображена следующими равенствами:



Продажная чистая серная кислота содержит около 96% H_2SO_4 и около 4% воды. Она имеет удельный вес 1,84.

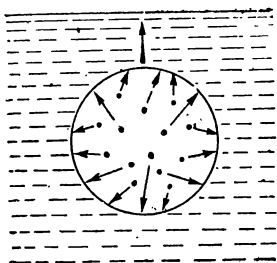


Рис. 35. Молекулы в пузырьке воздуха, поднимающемся в жидкости (схема).

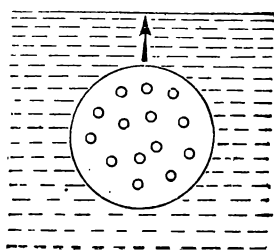
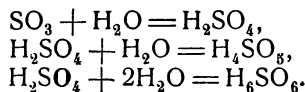


Рис. 36. Туман в пузырьке воздуха, поднимающемся в жидкости (схема).

При растворении серной кислоты в воде происходит сильное разогревание. Это объясняется тем, что серная кислота вступает с водою в реакцию, сопровождающуюся выделением тепла. Происходит присоединение молекул воды к молекулам серной кислоты подобно тому, как молекулы воды присоединяются к молекулам серного ангидрида:



Образующиеся сложные соединения называются *гидратами* серной кислоты. Их состав изображают обыкновенно формулами, показывающими число молекул воды, присоединившихся к молекуле серной кислоты. Между формулами кислоты и воды ставится точка:



Указанные два гидрата могут быть выделены в чистом виде. Возможны и другие гидраты.

Таким образом, растворы серной кислоты являются растворами её гидратов.

Безводная серная кислота, представляющая собой продукт присоединения одной молекулы воды к молекуле серного ангидрида, в технике обычно называется *моногидрат* (что означает „одногидрат“).

Соответственно, $H_2SO_4 \cdot H_2O$ или $SO_3 + 2H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ или $SO_3 + 3H_2O$ можно было бы называть дигидратом и тригидратом серного ангидрида, но эти названия не применяются.

Так как при растворении серной кислоты в воде происходит очень сильное разогревание, то при вливании воды в серную кислоту вода может нагреваться до кипения и разбрызгивать серную кислоту. Поэтому

необходимо помнить, что при разбавлении серной кислоты водой нужно вливать кислоту в воду тонкой струёй, всё время взбалтывая раствор, но ни в коем случае нельзя вливать воду в кислоту, во избежание взрыва.

Способность серной кислоты соединяться с водой делает её хорошим осушителем для газов.

Для сушения газов в лабораториях пользуются промывными склянками — приборами, в которых газ проходит через серную кислоту пузырьками — „булькает“, или, как говорят в технике, „барботирует“ (рис. 37).

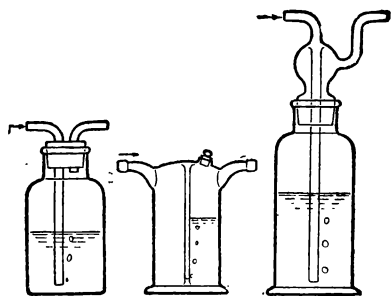


Рис. 37. Склянки для сушения газов.

Для лучшего соприкосновения газа с серной кислотой иногда пользуются колонками, которые наполняют кусками стекла или пемзы, смоченными серной кислотой (рис. 38). Для высушивания над серной кислотой различных веществ пользуются эксикаторами (рис. 39), сосудами с крышкой, в которые наливается серная кислота, а над нею помещается тигель или чашка с высушиваемым веществом. Влага из вещества испаряется и поглощается серной кислотой.

Серная кислота очень часто применяется в химических производствах в качестве отнимающего воду вещества.

Кусок *дерева*, опущенный в концентрированную серную кислоту, быстро чернеет, *обугливается*. Точно так же действует концентрированная серная кислота на сахар и некоторые другие органические вещества. Дерево состоит, главным образом, из клетчатки $C_6H_{10}O_5$; формула сахара: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Оба вещества относятся к классу так называемых углеводов. Углеводы — соединения углерода с водородом и кислородом. В молекулах углеводов отношение водорода к кислороду

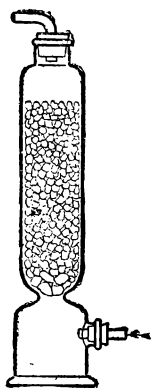


Рис. 38. Колонка для сушения газов.

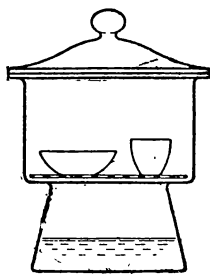


Рис. 39. Эксикатор.

то же, что в молекулах воды, т. е. на два атома водорода один атом кислорода. При действии на подобные вещества серной кислоты происходит как бы разложение их на углерод и на воду. Вода поглощается серной кислотой, углерод же выделяется в виде угля.

Попадая на кожу, серная кислота вызывает *сильные ожоги*, почему обращение с нею требует *большой осторожности*.

Серная кислота не летуча. При нагревании раствора серной кислоты из неё выделяется сначала почти вся вода, и уже только после этого кислота начинает кипеть (около 340°). При этом она отчасти разлагается на серный ангидрид и воду. Над кипящей серной кислотой поднимается душливый белый туман.

■ **Опыт 1.** Каплю раствора серной кислоты поместите на крышку фарфорового тигля или в фарфоровую чашку и нагрейте. Вы заметите,

что сначала будут выделяться пары воды, а под концом появится белый дым. ■

Задача 1. Смочите раствором серной кислоты 1:5 (один объем кислоты на пять объемов воды) конец лучинки и держите её высоко над пламенем лампочки, чтобы лучинка просыхала, но не могла загореться. Объясните наблюдаемые явления.

Задача 2. Обмакните лучинку в раствор серной кислоты 1:5 и на обыкновенной писчей бумаге сделайте какую-нибудь надпись или рисунок, которые почти не будут заметны.

Просушите бумагу, держа её высоко над пламенем лампочки. Вы заметите появление надписи или рисунка. Объясните почему.

Разведённая серная кислота, как известно, легко реагирует с большинством металлов, выделяя водород. Она не действует только на медь, ртуть, свинец и на так называемые благородные металлы (серебро, золото, платину).

Отношение к металлам *концентрированной* серной кислоты совершенно иное.

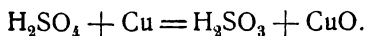
■ **Опыт 2.** Опустите в пробирку с концентрированной серной кислотой уд. в. 1,84 (не больше $\frac{1}{4}$ пробирки) вычищенные кусочки железа, меди и цинка. ■

Концентрированная серная кислота при обыкновенной температуре *на металлы совсем не действует*. Поэтому её хранят в железных баках и при работе с нею в производстве пользуются железной аппаратурой.

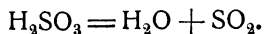
При *нагревании* концентрированная серная кислота начинает *реагировать* с металлами, но иначе, чем разведённая.

■ **Опыт 3.** Нагрейте пробирку с серной кислотой и медью (от опыта 2), держа в зажиме от штатива, и наблюдайте происходящие явления. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Нагревайте осторожно и, как только начнётся сильная реакция, прекратите нагревание. Дайте пробирке остыть и сохраните её для опыта 3 (в следующем параграфе). ■

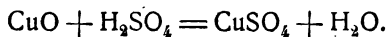
При реакции концентрированной серной кислоты с металлами выделяется не водород, а сернистый газ SO_2 . В данном случае серная кислота действует как *окислитель*, отдавая свой кислород металлу и восстанавливаясь в сернистую кислоту:



Мы замечаем, что медь чернеет, превращаясь в окись. Сернистая кислота при этом, конечно, разлагается:

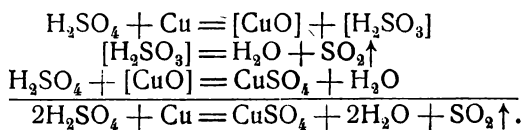


Образовавшаяся окись меди затем начинает реагировать с избытком серной кислоты, образуя соль:



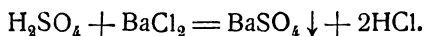
Таким образом, *происходящая реакция — сложная*, и её можно рассматривать как три последовательно идущие реакции. С подобными

реакциями мы будем встречаться и в дальнейшем. Суммируя все три равенства (формулы промежуточных продуктов заключены в квадратные скобки), мы можем написать одно итоговое равенство:



Следует обратить внимание на то, что продукт данной реакции не имеет характерного синего цвета медного купороса. Объяснение этому дано в следующем параграфе.

Реактивом (стр. 26) *на серную кислоту* и её соли служит хлористый барий BaCl_2 :



Сернобариевая соль отличается от других нерастворимых в воде солей бария тем, что она не реагирует с кислотами.

■ **Опыт 4.** Получите осадки углebarиевой, сернистобариевой и сернобариевой солей и убедитесь, что первые две реагируют с соляной и азотной кислотами, или, как говорят, „растворяются“ в соляной и азотной кислотах, сернобариевая же не растворяется. ■

8. Кристаллогидраты. Подобно серной кислоте многие соли её при растворении в воде вступают с водою в реакции, образуя *гидраты*. Эти соли выделяются из раствора в виде кристаллов, содержащих в своём составе воду. Так, например, синие кристаллы медного купороса не представляют собою соединения CuSO_4 , как мы до сих пор для простоты принимали, а содержат ещё воду. Если синие кристаллы медного купороса нагревать, то они постепенно белеют и из них выделяются пары воды. В конце концов остаётся белый порошок безводного медного купороса, который имеет состав CuSO_4 .

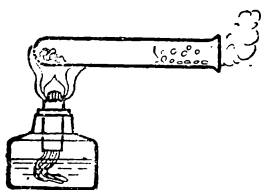


Рис. 40. Обезвоживание медного купороса.

Если порошок безводного медного купороса облить водой, то происходит очень сильная реакция, выделяется тепло, порошок синее: получается синий медный купорос. Выделенный из раствора кристаллогидрат имеет состав $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

■ **Опыт 1.** Нагрейте несколько кристалликов медного купороса в пробирке, держа её почти горизонтально, но так, чтобы доньшко было немного выше отверстия (рис. 40), чтобы капли выделяющейся воды не могли стечь на горячие стенки пробирки.

Вы заметите побеление кристаллов и образование капель воды на холодных стенках пробирки. Дайте пробирке остыть, держа её так, чтобы вода не стекала на горячие стенки пробирки. ■

■ **Опыт 2.** Для того чтобы довести обезвоживание медного купороса до конца, нагрейте его в фарфоровой чашке. Дайте остыть и, поставив чашку на ладонь, прилейте к обезвоженной соли немного воды. Соль сейчас же синее, и дно чашки становится горячим. ■

Теперь мы можем найти объяснение тому, что при взаимодействии меди с концентрированной серной кислотой получающаяся серномедная соль не имеет синего цвета. В условиях опыта при высокой температуре образующаяся при реакции вода улетает, и серномедная соль получается безводная — CuSO_4 . Если удалить избыток кислоты и прилить в сосуд воды, то появляется характерный синий цвет раствора медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

■ **Опыт 3.** Слейте жидкость из остывшей пробирки, в которой проделывался опыт 3 (предыдущий параграф), прилейте в неё немного воды и раствор профильтруйте. Фильтрат будет синий, так как образовавшийся при предыдущей реакции безводный медный купорос соединяется с водой, образуя $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. ■

Вода, входящая в состав кристаллов, носит название — **кристаллизационная вода**. Есть целый ряд других солей серной кислоты, содержащих кристаллизационную воду. Так, например, состав кристаллов серномагнезевой (горькой) соли — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, глауберовой соли — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, железного купороса — $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, природной сернокальциевой соли, гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и т. д.

Природный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании (до 170°) теряет часть кристаллизационной воды и рассыпается в порошок. Будучи смешан с водой, он постепенно её присоединяет, образуя мелкие кристаллы, срастающиеся друг с другом в плотную массу. Этим пользуются для отливки различных гипсовых изделий, статуи и т. п.

■ **Опыт 4.** Смешайте в чашке порошок гипса с небольшим количеством воды, чтобы получилась каша густоты сметаны, вылейте её на бумажку, а чашку сейчас же вымойте.

Через некоторое время вылитая масса затвердевает. ■

Кроме солей серной кислоты, кристаллизационную воду содержат также соли и многих других кислот. Так, например, кристаллическая угленатриевая соль или сода имеет состав $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, кристаллический хлористый кальций $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. На способности безводного хлористого кальция CaCl_2 присоединять кристаллизационную воду основано применение его для сушения газов.

Соли, содержащие кристаллизационную воду, носят название **кристаллогидратов**.

9. Производство серной кислоты по контактному способу.

Разобранная нами выше реакция окисления сернистого газа в серный ангидрид и растворение серного ангидрида в 96—98% серной кислоте применяются при заводском производстве серной кислоты.

Этот способ называется **контактным способом**.

Явления катализа, происходящие на поверхности твёрдого катализатора, в месте **соприкосновения** „контакта“ между катализатором и реагирующими веществами, иногда называют **контактными явлениями**. Отсюда происходит название „контактный способ“.

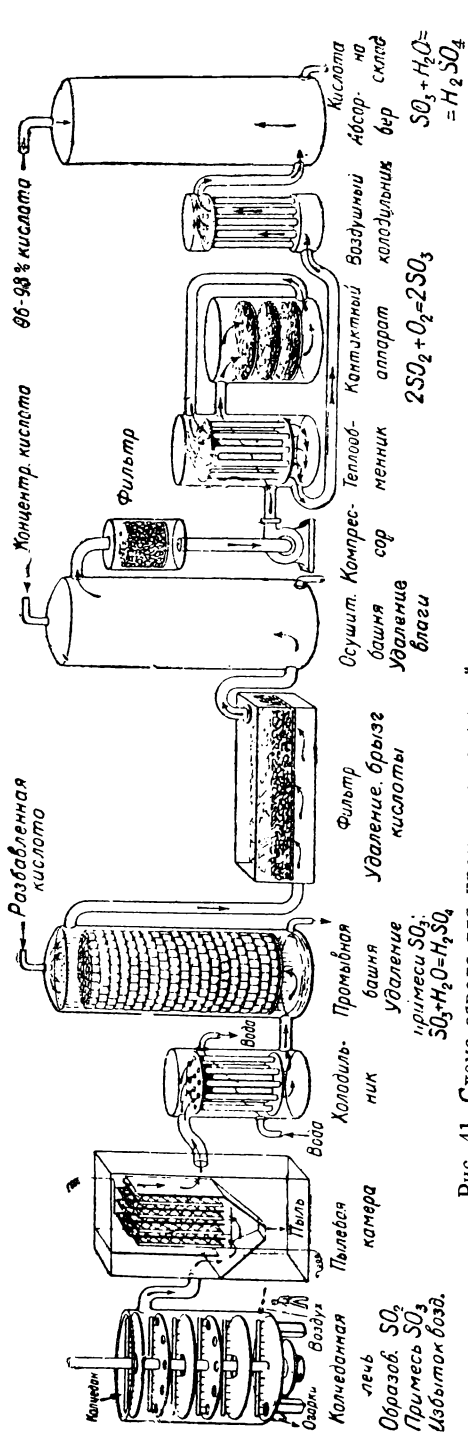
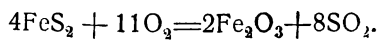


Рис. 41. Схема завода для производства серной кислоты по контактному способу.

Сернистый газ на наших заводах получается обжиганием серного колчедана в токе воздуха:



При производстве серной кислоты по контактному способу газы должны быть совершенно чистые и сухие, так как посторонние примеси вредно действуют на катализатор, как говорят, отравляют его. Поэтому газы, получающиеся при обжиге колчедана, должны быть тщательно очищены от пыли, промыты для удаления вредных растворимых примесей и высушены при помощи концентрированной серной кислоты.

Существует несколько систем аппаратов для производства серной кислоты контактным способом. Мы познакомимся со схемой системы Герре-гофа — Байера, которая в настоящее время считается наиболее выгодной и которая в СССР применяется на вновь построенных и строящихся заводах.

Мы здесь в первый раз встречаемся с крупным заводским химическим производством. Поэтому будет полезно внимательно разобраться в схеме этого производства, чтобы понять, как на основании изучения данного химического процесса в лаборатории строится производственный процесс, какова должна быть аппаратура, как сделать производство наиболее экономичным.

На рис. 41 изображена упрощенная схема заводской аппаратуры и её расположение. На схеме аппараты показаны как бы прозрачными, чтобы можно было увидеть их внутреннее устройство.

Для того чтобы колчедан хорошо горел и полностью сгорал в SO_2 и Fe_2O_3 , он должен быть измельчён. Кроме того, колчедан при обжиге необходимо перемешивать. Иначе сверху он будет гореть, а внутри слоя получится недожог.

Полное сгорание колчедана достигается в механической *колчеданной печи*, разделенной горизонтальными перегородками на ряд отделений (рис. 41). *Непрерывно* поступающий в печь колчедан всё время перемешивается насаженными на центральную ось гребками, зубья которых поставлены наискосок.

Гребки одного отделения гонят колчедан к центру. Колчедан пересыпается в имеющийся около оси зазор в следующее отделение. Там зубья гребков повернуты так, что колчедан передвигается в обратном направлении и проваливается через ряд отверстий в следующее отделение и т. д.

Навстречу колчедану через печь всё время движется *воздух*, входящий в печь через ряд отверстий в нижней части печи. Если при начале действия печи колчедан разжечь, то он будет во время движения непрерывно гореть, пока из него не выгорит вся сера. Таким образом, из нижнего этажа выходит уже почти не содержащая серы окись железа — „огарки“, которые сыплются через имеющееся в нижнем этаже отверстие в подставленную тележку.

Передвижение колчедана навстречу воздуху по **принципу противотока** (стр. 26) способствует наиболее полному выгоранию серы, так как свежий воздух с наибольшим содержанием кислорода встречает уже почти прогоревший колчедан. Наоборот, воздух, часть кислорода которого уже израсходована, встречает в верхних этажах свежий колчедан, который хорошо горит и при пониженном количестве кислорода в воздухе. Благодаря этому процесс значительно ускоряется и доходит до конца наиболее экономным образом.

Получившийся в печи сернистый газ в смеси с избытком воздуха поступает в *пылевую камеру*, где освободится от пыли (распыленные колчедан и огарки).

На схеме изображена пылевая камера системы Коттрелля. В пылевой камере газ с пылью проходит мимо ряда подвешенных к изоляторам проволок, помещённых между металлическими сетками. Проволоки соединены с отрицательным полюсом источника постоянного тока высокого напряжения и заряжаются отрицательно, сетки соединены с землёй. Между проволоками и сетками происходит тихий электрический разряд.

Пылинки, проходя между проволоками, заряжаются отрицательно и притягиваются к положительно заряженным сеткам, с которых от времени до времени стряхиваются вниз; очищенный же от пыли газ выходит из аппарата. Электрическое улавливание пыли применяется в настоящее время на многих производствах как для очистки газов, так и для улавливания ценных продуктов, удаляющихся в виде пыли.

Очищенные от пыли газы охлаждаются в свинцовом *холодильнике*, в котором газы идут по трубам, охлаждаемым снаружи током воды.

Здесь также применяется принцип противотока. Газы идут сверху вниз, а вода движется снизу вверх. Опускаясь вниз, газы охлаждаются всё больше и больше, так как вода, омывающая трубы, по которым идут газы, чем ниже, тем холоднее. Этим достигается большая экономия воды и ускоряется охлаждение.

Далее газы промываются разбавленным раствором серной кислоты в трёх последовательно расположенных *башнях* (на схеме — одна). Башни сделаны из свинца (на который разбавленная кислота не действует) и наполнены поставленными друг на друга пустотелыми цилиндриками — „кольцами“ — из кислотоупорной глины, по которым навстречу току газов течёт проходящая дождиком через дырчатую перегородку разбавленная серная кислота (опять принцип противотока). Назначение колец в башне — замедлить стекание кислоты, увеличить поверхность её соприкосновения с газами, чтобы газы отдали кислоте все содержащиеся в них примеси.

Промытые газы затем освобождаются от мелких брызг кислоты. Для этого они проходят через *три фильтра* (на схеме — один), имеющие вид больших ящиков; покрытых внутри свинцом. В них на решётках насыпан слой мелкого кокса. Благодаря большой поверхности сечения ящиков ток газов замедляется, и все мелкие брызги успевают осесть на кусочках кокса.

Затем газы осушаются в башне такого же устройства, как промывная, но с орошением концентрированной серной кислотой. Осушенный газ проходит через фильтр, удерживающий брызги серной кислоты.

Дальше идёт центробежный насос — *компрессор*, который продвигает газы через всю систему аппаратов.

После этого газы проходят через *теплообменник* — аппарат, применяемый в очень многих химических производствах.

Для того чтобы понятна была роль теплообменника, следует сказать, что реакция между сернистым газом и кислородом, требующая высокой температуры, сама по себе идёт с выделением тепла (припомните, что сера с железом начинают реагировать только после нагревания до определённой температуры, но при реакции происходит самораскалывание массы, т. е. выделение тепла).

Выделяющегося при реакции тепла совершенно достаточно, чтобы при помощи этого тепла нагреть поступающие в контактный аппарат газы до необходимой температуры. Поэтому только при пуске системы в ход газы предварительно нагреваются в особой печи (на схеме не показана), а затем нагревание поступающих в контактный аппарат газов идёт за счёт горячих газов, выходящих из контактного аппарата. При этом отходящие газы сами охлаждаются, что также представляет выгоду.

Теплообменник построен примерно так же, как холодильник (после пылевой камеры). Идущие из контактного аппарата горячие газы проходят по трубкам, поступающие же холодные газы омывают эти трубки снаружи. Это — **принцип теплообмена**, который, так же как и принцип противотока, постоянно применяется в технике.

В *контактном аппарате* катализатор расположен на ряде решётчатых перегородок (как показано на схеме).

Поступающие из контактного аппарата в теплообменник газы вместо SO_2 содержат уже SO_3 . В теплообменнике они, как уже сказано, несколько охлаждаются и затем для окончательного охлаждения проходят через *трубчатый холодильник*, охлаждаемый наружным воздухом.

На схеме показан один контактный аппарат и один теплообменник, на самом же деле в установке Герресгофа — Байера их ставят по два последовательно, для того чтобы реакция проходила полнее.

Из холодильника газы идут в абсорбер — последнюю *башню* (или несколько башен) того же устройства, что и предыдущие. Здесь на-

встречу току газов течёт содержащая немного воды серная кислота (96—98%), которая насыщается серным ангидридом и превращается в безводную 100% серную кислоту. Последняя частью отправляется как готовая кислота на склад, частью идёт на осушение газов, частью же разбавляется водой и идёт на орошение абсорбера и промывных башен. Таким образом завершается процесс получения серной кислоты.

В производстве серной кислоты, как это ясно из описания, соблюдается ещё один основной принцип современного производства—**принцип непрерывности**. В первый по порядку расположения аппараты непрерывно поступают колчедан и воздух, из последних непрерывно вытекает готовый продукт. Непрерывно же работают и все промежуточные аппараты.

Работа во всех аппаратах идёт автоматически. **Принцип автоматизма** есть также основной принцип современного производства.

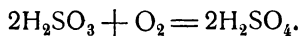
Следует отметить, что та часть аппаратуры, где движутся *влажные газы* и где возможно присутствие разбавленной серной кислоты, делается из *свинца*, на который разбавленная кислота не действует. Там же, где имеются *сухие газы* или концентрированная серная кислота, применяется более дешёвый материал—*железо*, на которое не действует концентрированная кислота.

Безводная 100% серная кислота H_2SO_4 , или **моногидрат** (т. е. „одногидрат“, соединение SO_3 с одной молекулой воды), способна ещё растворять в себе избыток серного ангидрида SO_3 , образуя густую дымящуюся жидкость, носящую название **олеум**. При большом избытке серного ангидрида (40—80%) олеум при обыкновенной температуре представляет кристаллическую массу. Олеум хранится в железных бочках и баках. Разбавлением олеума можно получить кислоту любой концентрации.

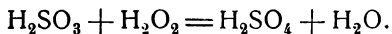
Олеум имеет преимущество в тех случаях, когда серную кислоту приходится перевозить по железной дороге. Получается большая экономия на перевозке, так как не приходится платить за перевозку воды, которой можно разбавить олеум на месте. Кроме того, олеум требуется для некоторых производств. Поэтому обычным продуктом сернокислотных заводов, работающих по контактному способу, является не моногидрат, а олеум.

10. Окисление сернистой кислоты в серную. Серная кислота может быть получена не только путём окисления сухого сернистого газа SO_2 в серный ангидрид SO_3 , но и окислением сернистой кислоты H_2SO_3 непосредственно в серную кислоту H_2SO_4 .

Раствор сернистой кислоты в неплотно закрытом сосуде постепенно окисляется кислородом воздуха:

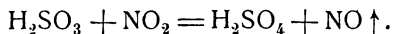


Но этот процесс идёт очень медленно. Значительно быстрее идёт окисление при помощи *окислителей*. Если, например, прилить к раствору сернистой кислоты перекиси водорода, получается серная кислота:



Задача. Если к раствору сернистой кислоты прилить хлорной или бромной воды, то сернистая кислота окисляется в серную, а цвет хлора или брома пропадает. Объясните—почему. Для этого припомните свойства хлорной воды и напишите равенство происходящей реакции.

Сернистая кислота является хорошим *восстановителем* и легко окисляется целым рядом веществ. Так, окислителем для сернистой кислоты может служить двуокись азота NO_2 , которая при этом превращается в окись азота NO :



Это легко можно наблюдать на опыте. Бурый газ двуокись азота — можно получить разложением азотно-свинцовой соли нагреванием:

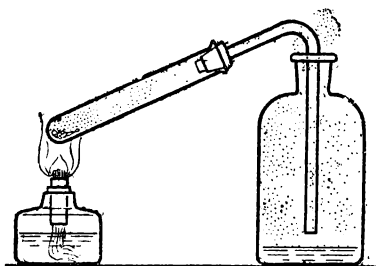
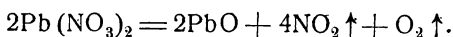


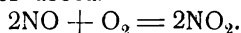
Рис. 42. Наполнение склянки с раствором сернистой кислоты двуокисью азота.

Азотносвинцовая соль нагревается в пробирке, а двуокись азота (с кислородом) пропускается в склянку с небольшим количеством раствора сернистой кислоты (рис. 42). Если склянку закрыть и раствор сильно взболтать, то бурый цвет двуокиси азота быстро пропадает, так как образующаяся окись азота бесцветна.

Повторив впускание двуокиси азота и взбалтывание несколько раз, мы можем нацело окислить сернистую кислоту в серную.

Для того чтобы убедиться, что у нас действительно получился раствор серной кислоты, можно воспользоваться способностью её обугливать дерево (стр. 54). Если смочить полученным раствором лучинку и подержать её высоко над пламенем лампочки, то вода испаряется, а остающаяся серная кислота обугливает лучинку. При одновременном нагревании лучинки, смоченной первоначальным раствором сернистой кислоты, никаких изменений незаметно (рис. 43).

Образовавшаяся при реакции окись азота NO легко соединяется с кислородом воздуха и снова превращается в двуокись азота:



Двуокись азота может опять окислить сернистую кислоту и т. д.

Таким образом, при достаточном притоке воздуха одним и тем же количеством двуокиси азота можно окислить любое количество сернистой кислоты в серную. Двуокись азота служит как бы передатчиком кислорода воздуха сернистой кислоте.

Кроме двуокиси азота, в процессе окисления сернистой кислоты в серную может принимать участие и другой окисел азота N_2O_3 (азотистый ангидрид), а также и азотная кислота, которая при разложении даёт окислы азота и кислород. Но эти реакции — более сложные, и мы их разбирать не будем.

11. Камерный и башенный способы производства серной кислоты. Окислами азота пользуются при получении серной кислоты на заводах по так называемому *камерному способу*, возникшему ещё в середине XVIII в. Этот способ постепенно совершенствовался и долгое время был единственным способом получения серной кислоты.

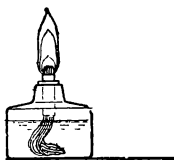
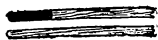


Рис. 43. Обугливание лучинки, смоченной раствором серной кислоты.

В настоящее время в СССР ещё работает несколько камерных заводов, но на всех новых заводах применяется *башенный способ*. По этому способу будут работать и все вновь строящиеся заводы. Этот способ основан на тех же реакциях и является дальнейшим развитием камерного способа. Поэтому производство кислоты по этому способу можно будет легче понять, если познакомиться предварительно с историческим камерным способом.

При этом способе сернистый газ получается обжиганием колчедана, как и при контактном способе, но очищаются газы только в пылевой камере. Большой очистки не требуется.

При камерном производстве серной кислоты не готовят раствора сернистой кислоты и, конечно, не взбалтывают его с окислами азота, как мы это делали при нашем опыте. Сернистый газ направляется вместе с избытком воздуха и окислами азота в громадные свинцовые вместилища — *камеры* (рис. 44, схема).

Туда же сверху вводится в виде мельчайших брызг вода. В камерах таким образом происходит перемешивание газообразных веществ между собою и со взвешенными в виде тумана каплями воды. При этом и идёт реакция окисления сернистой кислоты в серную при помощи окислов азота, а также обратное образование тех же окислов. Так как реакция идёт здесь между газами, то для этого процесса и необходимы большие вместилища. С объёмом камер связано количество получаемой серной кислоты.

Образующаяся серная кислота собирается на дне камер, азот же воздуха вместе с непрореагировавшими газами выходит наружу. При этом частично удаляются и окислы азота.

Последнее обстоятельство является крайне нежелательным. Окислы азота получаются из дорогой азотной кислоты (она примерно в 10 раз дороже серной) и, как уже было сказано, могут окислять неопределённо большое количество сернистой кислоты. Поэтому потеря их очень невыгодна. Кроме того, они ядовиты для людей и губят окружающую растительность.

Удержание окислов азота и возвращение их обратно в камеры было достигнуто при помощи двух аппаратов, один из которых был изобретён (в 1827 г.) известным уже нам французским учёным Гей-Люссакком, другой же (в 1859 г.) — англичанином, сыном рабочего, Гловером (Glover). Это так называемые *башни* Гей-Люссака и Гловера. Эти башни показаны на схеме (рис. 45), изображающей разрез камерного завода серной кислоты.

В *башне Гей-Люссака* (на схеме, для сокращения места, показана одна башня Гей-Люссака, обычно же их бывает две, одна за другой)

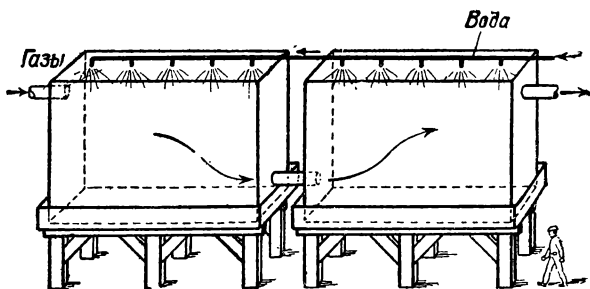


Рис. 44. Камеры для получения серной кислоты (схема).

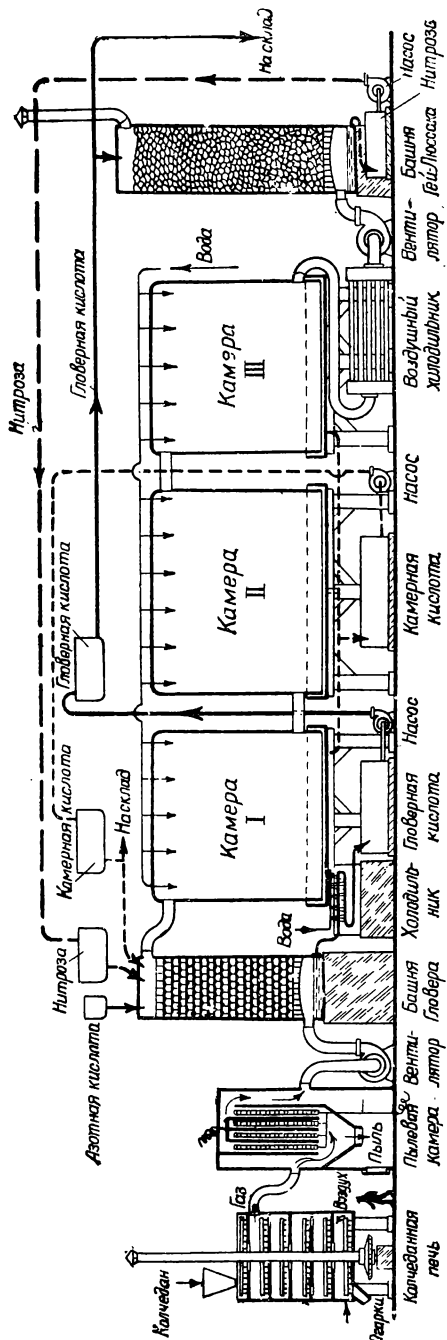


Рис. 45. Схема завода для производства серной кислоты по камерному способу.

выходящие из последней камеры газы направляются снизу вверх между наполняющими башню кусками кокса. Навстречу газам стекает впускаемая в башню сверху концентрированная серная кислота, которая обладает способностью растворить окислы азота. Полученный раствор в технике носит название — нитроза. Нитроза, вытекающая из башни Гей-Люссака, перекачивается в башню Гловера, помещаемую перед первой камерой. Здесь нитроза течёт вниз по наполняющим башню кольцам из обожжённой кислотоупорной глины, а навстречу нитрозе поднимаются идущие из колчеданной печи горячие газы. Благодаря нагреванию окислы азота выделяются из нитрозы и таким образом поступают обратно в камеру. Окислы азота хорошо растворяются только в концентрированной серной кислоте. Поэтому для лучшего выделения окислов азота нитроза в Gloverовой башне, как показано на схеме, разбавляется менее концентрированной кислотой из камер (к этой кислоте иногда ещё добавляется вода). Теряя окислы азота, нитроза превращается в серную кислоту.

В башне Гловера получается около 20—25% кислоты, вырабатываемой всей камерной системой.

Кислота в башне Гловера получается крепче, чем в камерах, поэтому Gloverовая кислота идёт на орошение башни Гей-Люссака.

Итак, окислы азота в камерной системе всё время совершают кругооборот — от камер в башню Гей-Люссака, отсюда в башню Гловера и из башни

Гловера обратно в камеры. Однако небольшая часть окислов азота неизбежно теряется: они уходят, не поглотившись в башне Гей-Люссака. Поэтому в башню Гловера всегда приходится добавлять некоторое количество азотной кислоты.

На схеме (рис. 45) показаны все остальные части камерной системы, в назначении которых легко разобраться, усвоив суть производственного процесса.

Образование значительных количеств кислоты в башне Гловера привело к тому, что вместо камер начали устраивать несколько башен Гловера, соединённых с несколькими башнями Гей-Люссака, и таким образом возник *башенный способ* получения серной кислоты. Этот способ

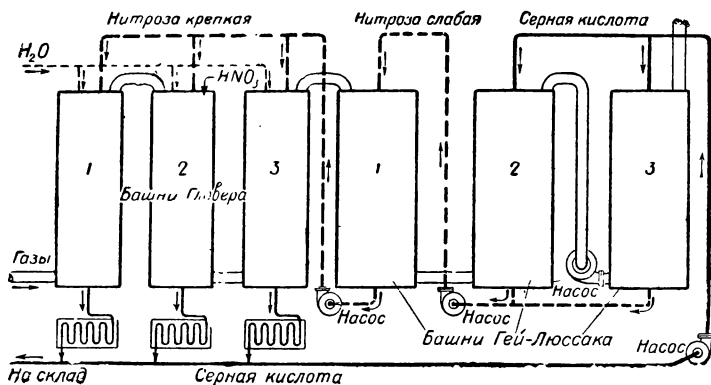


Рис. 46. Схема башенного завода серной кислоты.

имеет большие преимущества перед камерным, так как, благодаря насадкам, в башнях Гловера газы лучше перемешиваются и создаётся большая поверхность соприкосновения газов с жидкостью. Вследствие этого увеличивается интенсивность процесса. С кубометра башенной системы получается больший выход кислоты, чем с кубометра камерной системы. Кроме того, получается экономия на дорогом материале — свинце.

На рис. 46 дана упрощённая схема башенной системы из 6 башен (бывает и больше). В башни Гловера поступает нитроза из первой башни Гей-Люссака. Во все башни Гловера добавляется вода и во вторую башню кроме того — азотная кислота.

Охлаждённая в холодильниках серная кислота из башен Гловера идёт на склад, частью же перекачивается на орошение 2-й и 3-й башен Гей-Люссака. Слабая нитроза из 2-й и 3-й башен Гей-Люссака перекачивается на 1-ю башню, где превращается в крепкую нитрозу и поступает на башни Гловера.

На рис. 47 показан общий вид башенного завода. С башенного завода выпускается кислота крепостью около 78⁰/₁₀ H₂SO₄.

Для получения концентрированной кислоты башенную кислоту приходится „уваривать“, испарять из неё воду, что сопряжено с расходами на топливо и на особую кислотоупорную аппаратуру.

Мы познакомились с двумя основными способами получения серной кислоты—контактным и башенным. Который же из них выгоднее? Какой системы заводы намечаются к постройке на будущее время? На последний вопрос отвечаем: и *тот* и *другой*. Дело в том, что для тех производств, которые требуют концентрированной серной кислоты—моногидрата или олеума, —выгоднее контактный способ, для тех же, где требуется более слабая кислота и где не требуется особенно чистой кислоты, выгоднее башенный способ.

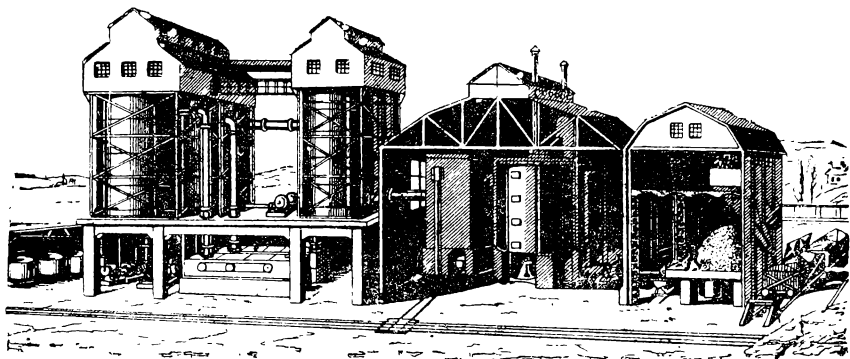


Рис. 47. Общий вид башенного завода серной кислоты.

12. Серная кислота и химическая промышленность. С серной кислотой мы редко встречаемся в повседневной жизни, но производственное значение её огромно. Серная кислота является *основой химической промышленности* и применяется почти во всех химических производствах.

Для того чтобы показать громадное значение серной кислоты в производстве, достаточно перечислить следующие области её применения.

Серная кислота применяется: в производстве искусственных минеральных удобрений, имеющих колоссальное значение для социалистического сельского хозяйства; в производстве взрывчатых веществ, необходимых для обороны страны; в производстве ряда кислот, солей, минеральных красок; в металлургии; в производстве каменноугольных красителей для текстильной промышленности; в производстве искусственного волокна, целлулоида; для очистки нефтяных продуктов; при переработке жиров; в сахарном производстве; в кожевенном производстве и т. д.

Зная способы получения и свойства серной кислоты, легко понять, почему она имеет такое большое значение в производстве.

Серная кислота получается непосредственно из доступного природного сырья, без применения искусственных химических материалов (полупродуктов), если не считать небольших количеств азотной кислоты (при башенном способе), и без значительной затраты тепловой энергии. Поэтому серная кислота является *самой дешёвой из кислот*. Будучи сильной и мало летучей кислотой, серная кислота легко вытесняет из солей другие кислоты, как соляную, азотную, уксусную, угольную, фосфорную и др. На этом основано применение её для получения кислот и гидросолей, в частности—гидросолей фосфорной кислоты, употребляемых в качестве искусственных удобрений (см. ниже главу „Фосфор“).

На способности серной кислоты жадно поглощать воду основано применение её для сушения газов, и также — при реакциях, требующих отнятия воды. Так, например, при производстве многих взрывчатых веществ, целлюлоида, красителей применяется смесь концентрированных азотной и серной кислот. В реакции участвует азотная кислота, серная же кислота служит для поглощения выделяющейся при реакции воды, чем поддерживается необходимая концентрация азотной кислоты.

Разрушающее действие серной кислоты на некоторые органические вещества объясняет применение её для очистки нефтяных продуктов.

Действие на металлы объясняет применение серной кислоты при получении её солей и т. д.

Серная кислота занимает первое место в **основной химической промышленности**.

Кроме производства серной кислоты, к основной химической промышленности относятся производства других кислот, оснований, солей, минеральных удобрений.

В период социалистического строительства, индустриализации сельского хозяйства и мощного развития всей промышленности основная химическая промышленность играет в СССР особо важную роль. Это было подчеркнуто в постановлении XVII партконференции. Относительно химической промышленности в постановлении сказано: „...полностью ликвидировать отставания от темпов развития народного хозяйства в целом. Особое внимание обратить на развитие основной химии и, прежде всего, на производство удобрений, для чего обеспечить переоборудование заводов и всемерное развёртывание нового строительства“.

Уже в первой пятилетке были достигнуты громадные успехи, и товарищ Сталин, подводя итоги первой пятилетки, мог сказать: „У нас не было серьёзной и современной химической промышленности. У нас она есть теперь“.

Основная химическая промышленность за годы сталинских пятилеток вышла в первую шеренгу ведущих отраслей социалистического хозяйства. Показателем развития основной химической промышленности является увеличение производства серной кислоты.

Рост сернокислотной промышленности не только обеспечивает производство минеральных удобрений и надобности всех других видов промышленности, потребляющих серную кислоту, но также и производство взрывчатых веществ, обуславливающих боевую мощь нашего Союза. В годы Великой Отечественной войны химическая промышленность обеспечила Красную Армию всем необходимым для победы над Германией.

Серная кислота вообще является одним из важнейших продуктов в химизации промышленности СССР.

Химизация — это внедрение химии и химических методов в различные отрасли промышленности и народного хозяйства. Химия может и должна играть крупнейшую роль в целом ряде производств.

Химия разрабатывает способы применения **новых видов сырья**, как, например, апатиты Кольского полуострова, перерабатываемые на минеральные удобрения, титано-магнетиты Урала, которые раньше не применялись и из которых теперь получают железо и ценные элементы — титан, ванадий и т. д.

Синтетическая химия дала целый ряд **новых материалов**, как

искусственное волокно, синтетический каучук, получаемый из спирта, искусственные красители для тканей, превосходящие разнообразием и яркостью цветов естественные растительные краски, твёрдые жиры, получаемые из менее ценных растительных масел.

Искусственно получаемые *пластические массы* (пластмассы), как целлулоид, бакелит, карболит и другие, с успехом заменяют ценные природные материалы и даже во многих случаях—металлы.

Химия дала целый ряд самых разнообразных *сплавов* металлов, отличающихся ценными качествами, как сверхтвёрдые сплавы (при помощи которых можно обрабатывать самые твёрдые сорта стали), нержавеющая сталь, кислотоупорные и жароупорные сплавы и т. д.

Химия дала разнообразные *яды* для борьбы с вредителями сельского хозяйства, истреблявшими раньше продукты сельского хозяйства на многие миллионы рублей ежегодно.

В применениях химии мы получаем новые методы углубления и расширения воздействия человека на природу. Химия, таким образом, оказывает *огромное влияние на развитие производительных сил страны*. Под влиянием достижений химии *рационализируются* и видоизменяются целые отрасли производств, например, производство тканей в связи с выработкой искусственного волокна, машиностроение в связи с новыми сортами „качественных“ сталей и новыми сплавами и т. д. Поэтому и возник вопрос о всё большем и большем внедрении достижений химии во все производства, о *химизации промышленности и сельского хозяйства*.

В законе о пятилетнем плане восстановления и развития народного хозяйства СССР на 1946 — 1950 гг., утверждённом Первой сессией Верховного Совета СССР 15—18 марта 1946 г., сказано (раздел II, пункт 12):

„В химической промышленности превзойти в 1950 году довоенный уровень производства в полтора раза. Восстановить химическую промышленность в районах, подвергавшихся оккупации, и прежде всего азотную, фосфорных удобрений, содопродуктов и красителей. Восстановить производство минеральных удобрений, превзойдя довоенный уровень выпуска их в 1950 году по фосфатным удобрениям в 2 раза, азотным в 1,8 раза и по калийным в 1,3 раза.

Создать новые отрасли органического синтеза на базе переработки углей и побочных продуктов нефтепереработки“.

13. Комбинирование производств. Химия играет важную роль в вопросе об утилизации *отходов и отбросов* производств. Химия находит им всё новые и новые применения.

Очень часто то, что раньше считалось отбросом, делается ценнейшим материалом. Так было, например, когда-то с каменноугольной смолой, которую вывозили с завода и выбрасывали. Теперь же она является незаменимым материалом для производства громадного числа разнообразных каменноугольных красителей, взрывчатых веществ, лекарственных веществ и т. д.

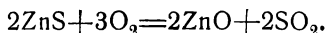
Отходы металлов используются для получения солей.

Из *шлаков* доменных печей теперь готовят хороший цемент.

Из *огарков* сернокислотных заводов извлекают медь и другие ценные металлы. Кроме того, огарки могут служить для выплавки чугуна.

В свою очередь, для производства самой серной кислоты могут быть использованы *отходы других производств*. Так, при выплавке меди, цинка, свинца обычно пользуются различными сернистыми соединениями,

как медный колчедан $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$, цинковая обманка ZnS и другие. Эти соединения подвергаются предварительному обжигу при доступе воздуха, причём получают окисел металла и сернистый газ SO_2 . Например:



Металлургические заводы долгое время выпускали получающийся сернистый газ на воздух. Он отравлял окружающую местность. На больших пространствах вокруг заводов гибла вся растительность.

В настоящее время этот газ *используется для получения серной кислоты*. Это не только спасает окрестности заводов от отравления сернистым газом, но представляет огромную выгоду. Так, из одной тонны относительно богатого медью колчедана, с содержанием 2,5% меди и 45% серы, получается около 22 кг меди и около 1,25 т серной кислоты.

За последние годы у нас установлено несколько заводов серной кислоты, работающих на отходящих газах металлургических печей, и строится ряд новых заводов.

Помимо того, большое количество сырья, годного для получения сернистого газа, получается при так называемом *предварительном обогащении* медных руд, т. е. при отделении от руды посторонних, „пустых“ пород. Обогащением получается более концентрированная руда, содержащая иногда до 75% металла, вместо нескольких процентов в первоначальной, необогащённой руде, что значительно облегчает и удешевляет плавку.

Обогащение теперь обычно производится при помощи нового, выработанного за последние 20 лет, способа флотации.

Флотация основана на следующих явлениях.

Мелкие крупинки веществ, хорошо смачиваемых водой, как мел, глина, песок, порошки металлов, легко тонут в воде, крупинки же веществ, плохо смачиваемых водой, как порошок серы, графит, после встряхивания с водой поднимаются вместе с пузырьками воздуха на поверхность воды, хотя они и тяжелее воды.

К числу веществ, плохо смачиваемых водой, принадлежит медный колчедан $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$, из которого выплавляется медь. Медные руды обычно содержат небольшой процент медного колчедана (руды с 4% меди считаются богатыми), и их приходится обогащать. Примесями медного колчедана являются различные породы, хорошо смачиваемые водой, и в частности железный колчедан, который смачивается водой значительно лучше, чем медный колчедан. Этими свойствами медного колчедана и сопровождающих его минералов и пользуются для обогащения руды по методу флотации (от латинского слова флотаре — плавать).

Руду измельчают в порошок, порошок вводят в баки с водой, через которую продувают мелкими пузырьками воздух (рис. 48). Чтобы вода лучше пенилась, к ней добавляют сосновое масло (род скипидара), а чтобы увеличить смачиваемость железного колчедана — известь и другие вещества.

Медный колчедан с пузырьками воздуха поднимается кверху и собирается в образующейся на поверхности жидкости пене. Пена вместе с медным колчеданом вращающимися лопатками (рис. 48) сбрасывается через края бака или самотёком переливается в желоба и собирается в отстойные чаны, примеси же остаются на дне бака, откуда спускаются вместе с водой на фильтры.

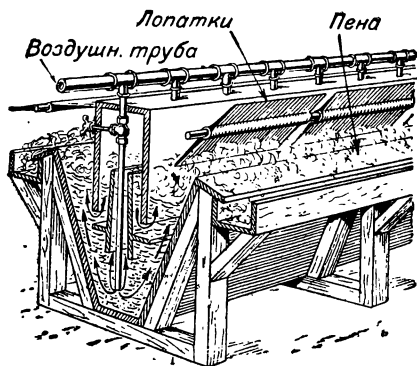


Рис. 48. Схема флотационной установки.

Обогащённая руда называется **концентрат**, отделённые же примеси, содержащие значительное количество серного колчедана,—**флотационные хвосты**.

Высушенные флотационные хвосты при обжигании могут давать значительные количества сернистого газа, и их в настоящее время у нас используют на нескольких заводах для получения серной кислоты. Это совершенно новый источник сырья для производства серной кислоты, сберегающий наши запасы колчеданов.

Мы здесь познакомились с очень ярким примером использования отходов производства для другого производства, а также и с тем, как можно рационализировать и удешевлять различные производства, комбинируя их между собой. В данном случае мы имеем пример **комбината** из металлургического завода и чисто химического серноокислотного завода.

Такое *комбинирование производств* имеет колоссальное экономическое значение. В настоящее время при планировании промышленности в СССР всегда стараются создавать не просто заводы, а *комбинаты*. Для этого при социалистическом строе открываются громадные возможности.

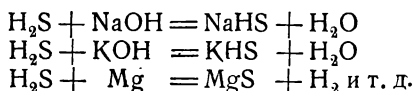
С комбинатами мы ещё встретимся дальше.

14. Сходство серы с кислородом и с другими элементами.

Если сопоставить химические свойства серы с химическими свойствами кислорода, тонетрудно подметить существующее между этими элементами химическое сходство.

1. Сера, как и кислород, обладает способностью образовывать в свободном состоянии различные аллотропные видоизменения.

2. Состав водородного соединения серы H_2S сходен с составом водородного соединения кислорода H_2O . Водород воды замещается металлами с образованием окислов и гидратов окислов. Водород сероводорода также может замещаться металлами с образованием гидросолей и нормальных солей:



3. Состав других сернистых соединений также большею частью сходен с составом соответствующих кислородных соединений:

Окиси натрия	Na_2O	соответствует	Na_2S	— сернистый натрий
Едкому натру	$NaOH$	„	$NaHS$	— гидросернистый натрий
Окиси цинка	ZnO	„	ZnS	— сернистый цинк
Пятиокиси сурьмы	Sb_2O_5	„	Sb_2S_5	— пятисернистая сурьма
Углекислому газу	CO_2	„	CS_2	— сероуглерод

Есть ещё два элемента, сходные с серой и с кислородом: **селен** Se (атомный вес 79) и **теллур** Te (атомный вес 127,6). Они также образуют аллотропные видоизменения, с водородом дают газообразные соединения: H_2Se —селенистый водород и H_2Te —теллуристый водород. И тот и другой обладают отвратительным запахом и ядовиты. Растворы их в воде—

кислоты, которым соответствуют соли—селенистые и теллуристые металлы.

С кислородом селен и теллур дают ангидриды SeO_3 и TeO_3 , которым соответствуют селенистая и теллуристая кислоты H_2SeO_3 и H_2TeO_3 , сходные по составу с сернистой кислотой. Известны также селеновая кислота H_2SeO_4 и теллуровая кислота H_2TeO_4 , сходные по составу с серной кислотой (соответственный ангидрид получен только для теллура).

Для всех этих кислот известны соли.

Кислород, сера, селен и теллур составляют, подобно галогенам, *группу сходных элементов*.

Элементы группы кислорода и группы галогенов имеют между собою *некоторое сходство*: соединяясь с водородом, и те и другие образуют *кислоты*; их кислородные соединения—*ангидриды кислот*; все они непосредственно соединяются с металлами, образуя *соли*.

Но в то же время между группой галогенов и группой кислорода есть и *существенные различия*: элементы группы кислорода в водородных соединениях двувалентны (H_2O и H_2S), галогены же—одновалентны (HCl).

Сероводород H_2S и другие водородные соединения группы кислорода—слабые кислоты, галогеноводородные кислоты (как HCl), наоборот,—сильные кислоты. Существенные различия наблюдаются также и в кислородных соединениях и в солях этих двух групп элементов.

Следует отметить, что взаимное сходство элементов группы кислорода менее ярко выражено, чем элементов группы галогенов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Какие аллотропные видоизменения серы вы знаете и чем они различаются? Которое из видоизменений серы самое устойчивое?
2. Что такое полиморфизм?
3. Перечислите важнейшие месторождения серы.
4. Как получается сернистый водород? Напишите равенство реакции.
5. Каковы физические и химические свойства сероводорода?
6. Как получается сернистый газ и каковы его свойства?
7. Какие особенности имеет сернистая кислота?
8. Как получается серный ангидрид и каковы его свойства?
9. Какие свойства имеет серная кислота? Напишите равенство реакции концентрированной серной кислоты с медью.
10. Перечислите важнейшие применения серной кислоты.
11. Что служит реактивом на серную кислоту и её соли?
12. Что такое кристаллогидрат?
13. Напишите формулы нескольких солей, являющихся кристаллогидратами.
14. Рассчитайте процентное содержание воды в кристаллической соде.
15. Какие способы производства серной кислоты вы знаете? Опишите схемы процессов. Напишите равенства реакций.
16. Какие сырые материалы нужны для производства серной кислоты по контактному и какие по башенному способам?
17. Назовите и разъясните четыре принципа, лежащие в основе химических производств.
18. Что называется основной химической промышленностью и каковы перспективы её развития в СССР? Что такое химизация?
19. Укажите важнейшие применения серы.
20. Какое значение имеют комбинаты в химической промышленности?
21. Назовите элементы, сходные с серой, и перечислите их свойства.
22. Сравните группу кислорода с группой галогенов.
23. Сколько тонн серного колчедана нужно обжечь для получения 392 т безводной серной кислоты?

IV. АЗОТ.

Мы уже знаем, что азот встречается в природе в свободном состоянии. Он составляет по объёму около $\frac{4}{8}$ воздуха. Но, помимо того, азот встречается и в „связанном виде“, т. е. в виде химических соединений. Важнейшими из них являются соли азотной кислоты, или так называемые селитры: азотнокалиевая соль KNO_3 , азотнатриевая $NaNO_3$, или „чилийская селитра“, большие залежи которой находятся в Южной Америке, в Чили, азотнокальциевая соль $Ca(NO_3)_2$. Все эти соли обычно содержатся в большем или меньшем количестве в *почве*. Кроме того, азот входит в состав многих веществ растительного и животного происхождения (органических веществ), главным образом белков.

1. Свойства азота и его значение для растений и животных. Азот в свободном состоянии—газ без цвета, без вкуса и без запаха. Он немного легче воздуха. В воде растворяется в ничтожных количествах.

Один литр воздуха при нормальных условиях весит около 1,29 г, один литр азота—около 1,25 г.

В 100 мл воды при 20° и нормальном давлении растворяется 1,7 мл азота. Название „азот“ происходит от греческого слова „азотос“, что означает „непригодный для жизни“. Это название дано было Л а в у а з ь е вследствие того, что животные, помещённые в атмосферу азота, быстро умирали. Латинское название азота „нитрогениум“ означает „образующий селитры“. Во французских книгах в формулах вместо знака азота N часто принимают: знак Az.

Азот—необходимая составная часть живых организмов как растительных, так и животных. Он входит, как уже сказано, в состав белковых веществ, содержащихся в каждой живой клетке. Однако, несмотря на то, что в атмосфере имеется неисчерпаемый запас азота, *большинство животных и растений не могут ассимилировать (усваивать) непосредственно свободный азот из воздуха*. Они могут ассимилировать только азот связанный, т. е. азот в соединениях, которые уже в самих организмах перерабатываются далее в белковые и другие азотистые вещества.

Зелёные (хлорофильные) растения берут азот только из почвы, в которой азот содержится в виде селитр: KNO_3 , $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$.

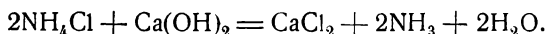
Если выращивать растения на почве, совершенно лишённой соединений азота, то растения получают чахлые и даже совсем погибают, несмотря на свободный доступ азота воздуха.

Наоборот, прибавление селитры к почве, содержащей мало соединений азота, весьма способствует росту растений.

Животные не могут усваивать азот ни в свободном виде, ни в виде солей. Для питания *животных* необходима *азотистая пища* растительного или животного происхождения. Существование животного мира, таким образом, неразрывно связано с существованием растительного мира: растения берут азот из почвы, животные—от растений.

2. Аммиак. Азот с водородом образует несколько соединений. Мы остановимся на важнейшем соединении — аммиаке NH_3 .

В лабораториях аммиак получают из *нашатыря*, кристаллического вещества, имеющего состав NH_4Cl , нагреванием его с известью $Ca(OH)_2$:



Аммиак — газ, легче воздуха, с характерным резким запахом.

■ **Опыт.** Приготовьте смесь нашатыря NH_4Cl и гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в порошок. Возьмите приблизительно ложку нашатыря и ложку сухой гашёной извести, но лучше взять по весу: взвесить ложку нашатыря и затем по разёнству реакции рассчитать, сколько извести нужно взять на данное количество нашатыря.

Смешайте порошки в ступке или, за неимением ступки, в фарфоровой чашке ложкой или лучинкой и обратите внимание на издаваемый смесью резкий запах — это запах аммиака.

Соберите аммиак в пробирку. Аммиак немного легче воздуха; поэтому его можно собирать, как водород, вытеснением воздуха. Для этого поместите смесь в пробирку *a*, закройте её пробкой с трубкой, как на рис. 49, и укрепите в зажиме штатива так, чтобы доньшко пробирки было чуть выше отверстия (при реакции образуется вода, которая не должна стекать на горячие стенки пробирки).

На трубку наденьте бумажку, проткнув в ней отверстие, и затем сухую пробирку *b*, как показано на рисунке; бумажка должна прикрывать отверстие пробирки. Нагревайте смесь не слишком сильно.

Когда заметите по запаху, что из пробирки выходит много аммиака, медленно поднимите пробирку; не перевёртывая её, заткните пальцем и перенесите в чашку или стакан с водой, чтобы наблюдать *растворение аммиака в воде*.

При покачивании пробирки аммиак растворяется в воде, и если в пробирке не осталось воздуха, то вода заполняет всю пробирку.

Если пробирку не покачивать, то растворение идёт медленнее. Раствор аммиака в воде легче воды, и вода с поверхности быстро насыщается аммиаком, который лишь постепенно распространяется книзу.

Заткните пробирку под водой пальцем, переверните и прибавьте раствора лакмуса. *Лакмус синеет*. ■

Аммиак весьма хорошо растворяется в воде. Он значительно более растворим, чем даже хлористый водород (стр. 23). При обыкновенной температуре в одном объёме воды растворяется более 700 объёмов аммиака.

Обыденное название раствора аммиака в воде — *нашатырный спирт*.¹

Растворимость в воде аммиака, как и всякого газа, уменьшается с повышением температуры. Поэтому аммиак выделяется при нагревании крепкого раствора его в воде. Этим иногда пользуются в лабораториях для получения небольших количеств газообразного аммиака.

¹ Нашатырный спирт часто неправильно называют „нашатырём“.

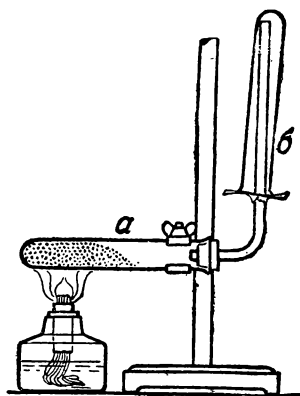


Рис. 49. Получение аммиака.

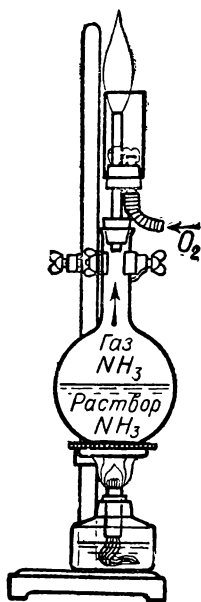


Рис. 50. Горение аммиака в кислороде.

В кислороде аммиак *горит* (рис. 50) бледным зеленоватым пламенем. В воздухе аммиак гореть не может, так как выделяющегося при горении тепла не хватает для нагревания смеси газов до температуры воспламенения аммиака.

При горении аммиака в кислороде получаются вода и азот:



(частично образуется также немного окислов азота).

С заводскими способами получения аммиака мы встретимся ниже.

3. Соли аммония. Раствор аммиака в воде, как показывает опыт, имеет *щелочную реакцию*. Это для нас является совершенно неожиданным, так как до сих пор мы встречались со щелочной реакцией только гидратов окислов металлов (едких щелочей) и некоторых солей (стр. 14).

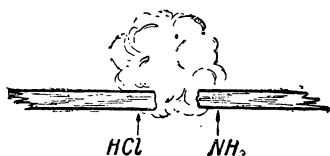
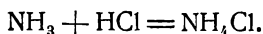


Рис. 51. Образование нашатыря из газов — аммиака и хлористого водорода.

Для того чтобы понять, почему раствор аммиака, в состав которого не входит металл, имеет тем не менее щелочную реакцию, остановимся сначала ещё на одном свойстве аммиака. Аммиак *легко соединяется с кислотами*, причём по-

лучаются твёрдые кристаллические вещества.

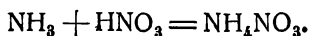
При соединении аммиака NH_3 с хлористым водородом HCl образуется в виде белого дыма тот самый нашатырь NH_4Cl , из которого мы получали аммиак:



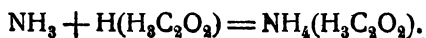
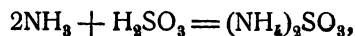
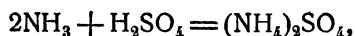
■ **Опыт.** Обмакните лучинку в концентрированный раствор соляной кислоты и другую лучинку — в концентрированный раствор аммиака и сблизьте их между собой. Вы замечаете образование густого белого дыма (рис. 51). Это — мельчайшие кристаллики нашатыря, образующиеся в воздухе при реакции между газообразными HCl и NH_3 .

Тот же опыт можно повторить с аммиаком и концентрированной азотной кислотой. ■

С азотной кислотой HNO_3 аммиак даёт NH_4NO_3 — твёрдое бесцветное кристаллическое вещество, похожее на нашатырь:

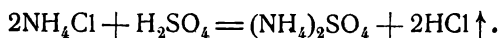


Если приливать нашатырный спирт к растворам кислот: серной H_2SO_4 , сернистой $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, уксусной $\text{H}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$ и др., то после выпаривания получаются подобные же твёрдые вещества:

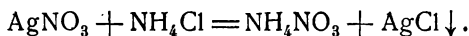


Получающиеся при соединении аммиака с кислотами вещества по своему виду и свойствам весьма *напоминают соли*. Все эти вещества кристаллические, почти все растворяются в воде, легко вступают в *реакции обмена* с кислотами и солями.

Если, например, облить нашатырь концентрированной серной кислотой, то происходит реакция обмена: так же, как и при действии H_2SO_4 на NaCl , выделяется хлористый водород HCl , и получается то же похожее на соль вещество, что и при соединении аммиака с серной кислотой — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Если к раствору азотносеребряной соли AgNO_3 прилить раствора нашатыря NH_4Cl , то так же, как и при реакции AgNO_3 с хлористым натрием NaCl , получается осадок хлористого серебра AgCl (стр. 26):



Как видно из формул, во все соединения аммиака с кислотами, как получаемые непосредственно, так и косвенным образом — при реакциях обмена, входит *одна и та же группа элементов* (NH_4) . Группа (NH_4) при образовании этих соединений как бы замещает в соответствующих кислотах водород совершенно так же, как одновалентные металлы K и Na . Это ясно при сопоставлении соответствующих формул:

Кислота	Натриевая соль	Соединение кислоты с аммиаком
HCl	NaCl	NH_4Cl
HNO_3	NaNO_3	NH_4NO_3
H_2S	Na_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$
H_2SO_4	Na_2SO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
H_3PO_4	Na_3PO_4	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и т. д.

Ввиду сходства получаемых соединений с солями, группу NH_4 считают как бы металлом и называют — **аммоний**. Соединения, получаемые при реакции между кислотами и аммиаком, называют *солями аммония*: NH_4Cl есть хлористый аммоний, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ — сернистый аммоний, NH_4NO_3 — азотно-аммониевая соль, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — серноаммониевая соль и т. д.

Аммоний в свободном виде неизвестен. При попытках вытеснить аммоний из его солей каким-нибудь металлом получают аммиак и водород.

Раствор аммиака в воде содержит раствор гидрата окиси аммония $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$, подобного едкому натру NaOH и едкому кали KOH . Теперь понятно, почему нашатырный спирт обладает свойствами щёлочи и на лакмус показывает щелочную реакцию. Гидрат окиси аммония NH_4OH можно назвать — *едкий аммоний*.

В природе аммиак образуется при гниении содержащих азот органических веществ, особенно в присутствии влаги; например, гниющие навоз, моча всегда пахнут аммиаком. Аммониевые соли содержатся в почве. В воздухе аммиак находится обычно в ничтожных количествах.

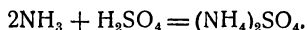
Аммиак и соли аммония образуются *при сухой перегонке каменного угля*. При сухой перегонке каменного угля получают кокс, газы, смола

и вода, содержащая раствор аммиака и соли аммония. От этой воды лакмусная бумажка синееет. В технике эта вода носит название *аммиачной воды*. В ней имеется около 15% аммиака в виде раствора и примерно столько же „связанного“ аммиака в виде солей аммония, главным образом, в виде углеаммониевой соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Аммиачная вода служит материалом для получения чистого аммиака и солей аммония.

Соли аммония так же, как и селитры, могут доставлять растениям необходимый им связанный азот и потому применяются в качестве *искусственных азотных удобрений*. Самой дешёвой аммонийной солью является серноаммониевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, или *сульфат аммония*, обычное азотное удобрение.

Для получения сульфата аммония аммиак из аммиачной воды выделяют нагреванием с известью и поглощают серной кислотой:



После сгущения раствора выпариванием сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ выделяется в виде кристаллов.

Задача 1. Напишите равенства реакций: 1) между хлористым аммонием и едким натром, 2) между серноаммониевой солью и едким кали, 3) между ортофосфорноаммониевой солью и едким баритом.

Задача 2. Получите от преподавателя несколько солей и узнайте, которая из них является солью аммония.

Некоторые соли аммония легко разлагаются. Так углеаммониевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ постепенно разлагается уже при обыкновенной температуре. Она всегда пахнет аммиаком:



При нагревании соль быстро улетучивается без остатка.

На этом свойстве углеаммониевой соли основано её применение вместо дрожжей при печении пряников и т. п. кондитерских изделий. Примешанная к тесту углеаммониевая соль в печи разлагается, вокруг каждого кристаллика образуется пузырёк газов, тесто подымается и становится рыхлым. Газы затем постепенно удаляются, но свежие пряники нередко ещё имеют запах аммиака.

Хлористый аммоний разлагается на NH_3 и HCl только при нагревании:



Образующиеся аммиак и хлористый водород при понижении температуры снова соединяются между собой, образуя обильный белый дым мельчайших кристалликов хлористого аммония NH_4Cl . Если нагреть немного хлористого аммония в пробирке, то в нагретой части пробирки, над кристаллами хлористого аммония мы ничего не видим, так как здесь находятся бесцветные газы. Выше же, в более холодных частях пробирки появляется белый дым, который выходит из отверстия пробирки и оседает на холодных частях её в виде налёта. Нам кажется, что происходит испарение твёрдого вещества (возгонка или сублимация, см. стр. 39).

На самом же деле идёт разложение и затем обратное соединение продуктов разложения.

Хлористым аммонием пользуются в военном деле в качестве одного из *дымообразующих веществ* (ДВ). Дымообразующие вещества применяются для маскировки своих войск от неприятеля при помощи „дымовых завес“, а также для „ослепления“ неприятеля путём окутывания дымом его огневых точек, что не позволяет ему стрелять прямой наводкой.

Хлористый аммоний применяется в числе других ДВ для снаряжения дымовых шашек. Дымовые шашки—это коробки, наполненные каким-нибудь горючим веществом (например, опилками) в смеси с веществом, легко отдающим кислород, за счёт которого может происходить горение (например, бертолетова соль), с дымообразователем (как хлористый аммоний) и с веществами, замедляющими горение (какой-нибудь негорючий порошок, как тальк). Хлористый аммоний разлагается за счёт тепла, выделяющегося при горении, и выходящие газы образуют дым NH_4Cl .

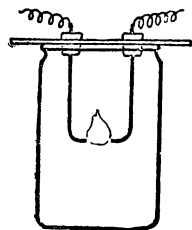


Рис. 52. Горение азота в кислороде.

4. Непосредственное соединение азота с кислородом.

Азот может соединяться с кислородом при пропускании через смесь газов электрических разрядов. Для опыта можно воспользоваться воздухом, представляющим смесь, главным образом, азота и кислорода. Если в большую банку везти проволоки (рис. 52), соединённые с сильной индукционной катушкой (прибор, дающий электрические искры), и пропускать через воздух в банке ряд сильных электрических искр, то между концами проволоки наблюдается желтоватое пламя. Это—пламя азота, горящего в кислороде воздуха. Воздух в банке постепенно буреет вследствие образования окислов азота (те же окислы получаются, если продувать воздух через вольтову дугу).

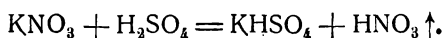
Горение азота не только не распространяется по всей массе газов, как в смеси водорода с кислородом, но, наоборот, сейчас же прекращается, как только прекращается пропускание искр. Это происходит вследствие того, что при горении азота тепло не выделяется, а поглощается. Пламя наблюдается только до тех пор, пока извне, от электрических искр, притекает необходимое для поддержания пламени тепло.

При непосредственном соединении азота с кислородом образуется бесцветная окись азота NO . Соединясь затем с кислородом воздуха, она образует двуокись азота NO_2 бурого цвета: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. В чистом виде окислы азота могут быть получены из азотной кислоты.

5. Азотная кислота.

В лаборатории азотную кислоту легко получить по общему способу получения кислот, а именно—действием на соль азотной кислоты какой-нибудь другой, менее летучей кислотой. Обычно пользуются калийной селитрой KNO_3 и концентрированной серной кислотой.

При слабом нагревании получается гидросернокальневая соль KHSO_4 , или *бисульфат калия*, и азотная кислота.



■ **Опыт 1.** В пробирку *a* приборчика, изображённого на рис. 53, всыпьте селитры, сколько показано на рисунке слева (a_1). Прилейте

(осторожно!) столько концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,84), чтобы вся селитра была смочена кислотой (размешайте палочкой). Вставьте пробку с трубкой и укрепите пробирку на штативе так, чтобы конец трубки был опущен в пробирку б, погружённую в стакан с водой.

Осторожно нагревайте пробирку а, пока в пробирке б не соберётся столько азотной кислоты, сколько показано на рис. 53 или немного больше (1—2 мл).

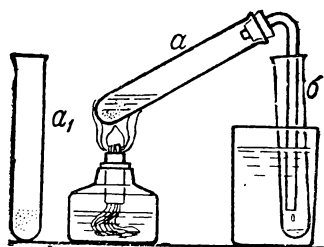


Рис. 53. Получение азотной кислоты в пробирке.

Обратите внимание на разрушающее действие азотной кислоты на пробку. Пробка иногда под конец опыта совсем отваливается.

Поднимите штатив вместе с пробиркой а, отставьте в сторону и под конец трубки подставьте чашку или стакан, чтобы капли кислоты не попали на стол.

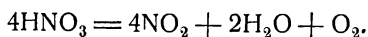
Полученную азотную кислоту сохраните для следующих опытов. ■

При получении более значительных количеств азотной кислоты приборы с корковой или резиновой пробкой не годятся. Поэтому обычно пользуются ретортой со стеклянной пробкой, как на рис. 54, и собирают азотную кислоту в колбу, охлаждаемую водой.

Вместо калийной селитры KNO_3 можно взять природный материал — *чилийскую селитру* $NaNO_3$, которой иногда пользуются для получения азотной кислоты на производстве.

Но в настоящее время этот способ для получения больших количеств азотной кислоты не применяется, и поэтому мы на нём останавливаться не будем; современный же способ получения азотной кислоты описан ниже.

Получаемая в лаборатории азотная кислота бывает окрашена в жёлтый цвет. При реакции мы наблюдаем выделение бурого газа. Это — двуокись азота NO_2 , образующаяся вследствие частичного разложения азотной кислоты при нагревании:



Образующаяся двуокись азота растворяется в азотной кислоте, почему кислота и имеет жёлтый цвет.

Совершенно чистая азотная кислота — бесцветная жидкость, примерно в $1\frac{1}{2}$ раза тяжелее воды, с характерным резким запахом.

Азотная кислота разлагается не только от нагревания, но и от действия света. Поэтому концентрированная азотная кислота всегда бывает более или менее жёлтого цвета. Двуокись азота можно удалить из азотной кислоты продуванием воздуха.

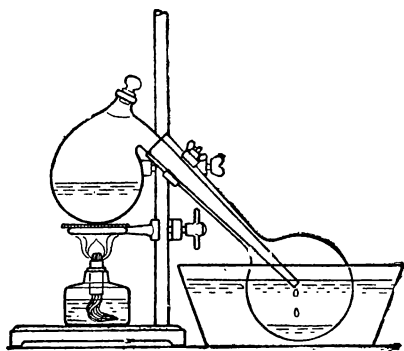


Рис. 54. Получение азотной кислоты в реторте.

Концентрированная азотная кислота *дымит* на воздухе, так как пары азотной кислоты притягивают влагу из воздуха, и получаются мельчайшие капельки раствора — явление, нам знакомое по соляной кислоте.

Концентрированная азотная кислота быстро *разрушает* многие органические вещества. Если капля концентрированной азотной кислоты попадёт на руку, то на коже остаётся жёлтое пятно, даже если руку сейчас же вымыть, а если не вымыть, то на коже получится язва.

На одежде азотная кислота также обыкновенно оставляет пятна, так как разрушает краску, а отчасти и самую ткань, особенно шерстяную.

Если прилить концентрированной азотной кислоты к раствору синей краски индиго, краска обесцвечивается.

Все эти явления объясняются *непрочностью азотной кислоты*, которая легко разлагается с выделением кислорода. Кислород же в *момент выделения* реагирует гораздо энергичнее, чем кислород воздуха (стр. 30). Поэтому *азотная кислота является сильным окислителем*.

Опущенный в нагретую азотную кислоту тлеющий уголь не только не потухает, но ярко горит в кислоте за счёт выделяющегося кислорода (рис. 55). Из стакана вырываются бурные клубы двуокиси азота.

Смесь азотной кислоты с серной действует ещё сильнее, так как серная кислота отнимает от азотной кислоты воду, безводная же кислота разлагается ещё легче. Если в смесь азотной и серной кислот капнуть скипидара, то он настолько сильно окисляется, что происходит вспышка. При этом опыте, для того чтобы не пострадать от брызг кислоты в момент вспышки, чашечка со смесью ставится в большую банку (рис. 56).

Азотная кислота сильно действует *почти на все металлы* (кроме золота, платины и некоторых других редких металлов).

■ **Опыт 2.** Испытайте полученную вами азотную кислоту. Обмакните в кислоту лучинку и капните каплю кислоты на окрашенную материю, например, на голубую бумажную ткань. Получается светлое пятно. Лакмусная бумажка от капли кислоты тоже обесцвечивается.

Дерево лучинки от концентрированной азотной кислоты желтеет.

Внесите каплю концентрированной азотной кислоты в пробирку с несколькими миллилитрами воды и повторите опыт с синей лакмусной бумажкой — она краснеет. Слабый раствор азотной кислоты не действует на краску разрушающе.

Зажгите не очень тонкую лучинку, дайте ей погореть, чтобы на конце образовался уголь, задуйте и тлеющим углём коснитесь повер-

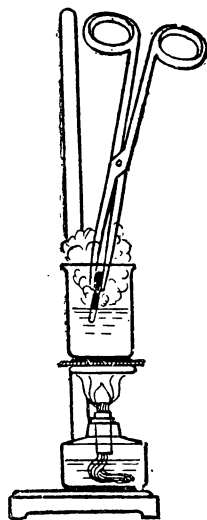


Рис. 55. Горение угля в азотной кислоте.

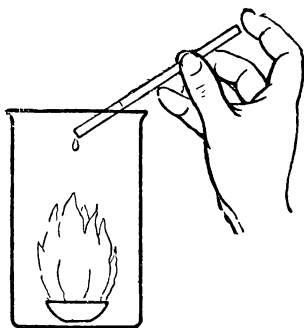


Рис. 56. Вспышка скипидара в азотной кислоте.

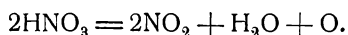
ности полученной вами кислоты, предварительно нагрев её. Уголёк начинает ярко гореть в кислоте.

Бросьте в ту же пробирку комочек медной проволоки или кусочки медной пластинки. Через некоторое время **начинается** сильная реакция с выделением бурых паров двуокиси азота. Жидкость зеленеет. При разбавлении водой получается синий раствор. ■

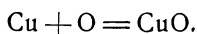
Между концентрированной азотной кислотой и медью происходит реакция:



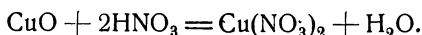
Эту реакцию можно объяснить таким образом. Две молекулы HNO_3 , разлагаясь, дают двуокись азота, воду и кислород:



Кислород в момент выделения окисляет медь:

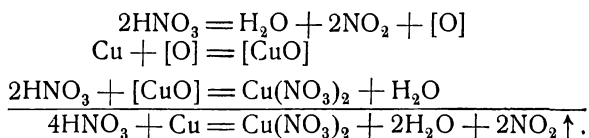


Окись меди вступает в реакцию с азотной кислотой:



В результате мы имеем приведённое выше равенство реакции.

Эту реакцию можно изобразить в виде итога нескольких реакций, как мы это делали, разбирая реакцию между медью и концентрированной серной кислотой (формулы промежуточных продуктов реакции заключены в квадратные скобки):



Азотномедная соль синего цвета, но в смеси с бурой двуокисью азота получается зелёная окраска. При разбавлении же водой двуокись азота вступает с нею в реакцию, образуя бесцветные вещества (см. ниже), и синий цвет азотномедной соли ясно виден.

Взаимодействие азотной кислоты с медью является *окислительно-восстановительным процессом* (см. ч. I). Азотная кислота окисляет медь, медь восстанавливает азотную кислоту до двуокиси азота. В присутствии восстановителя, отдавая ему свой кислород, азотная кислота разлагается гораздо быстрее, чем сама по себе.

На железе концентрированная азотная кислота не действует. Это объясняют тем, что на поверхности металла получается тонкая плёнка окисла, которая препятствует дальнейшему действию кислоты. Говорят, что железо делается в азотной кислоте **пассивным**.

Пассивность железа позволяет применять его при устройстве химической аппаратуры как в производстве самой азотной кислоты, так и при химических процессах с участием азотной кислоты.

Азотная кислота, несколько разбавленная водой, бурно реагирует с железом, выделяя окислы азота.

Кроме железа, по отношению к концентрированной азотной кислоте пассивен также алюминий, который, как и железо, применяется в аппаратуре химических заводов, имеющих дело с концентрированной азотной кислотой. С разбавленной кислотой алюминий начинает бурно реагировать, как и железо.

Азотной кислотой пользуются на практике для получения растворимых солей путём действия кислоты на металлы или, как говорят, для „растворения“ металлов, особенно таких, как медь, серебро, на которые одни кислоты (соляная, уксусная) совсем не действуют, другие (серная) действуют с трудом.

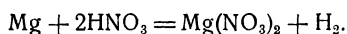
Золото и платина растворяются в смеси соляной и азотной кислот, в так называемой *царской водке*. Действие царской водки на золото и платину объясняется тем, что при реакции между азотной и соляной кислотами выделяется хлор. Хлор в момент выделения действует на названные металлы, образуя $AuCl_3$ и $PtCl_4$.

При реакции, кроме хлора, образуется хлористый нитрозил $NOCl$:



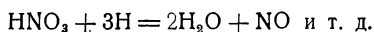
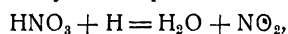
При действии раствора азотной кислоты на *металлы*, легко выделяющие из кислот водород, как магний, кальций, цинк и т. п., происходит ряд сложных реакций. Получаются соли азотной кислоты и продукты восстановления её, различные в зависимости от концентрации кислоты и от того металла, который с нею реагирует.

Эти реакции могут быть объяснены так: металл реагирует с кислотой обычным образом, т. е. получается соль и водород:

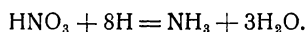


Действительно, при действии магния на очень разбавленные растворы азотной кислоты мы замечаем медленное выделение водорода.

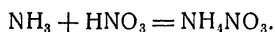
Если же кислота более концентрированная, то водород *не выделяется* в свободном виде, а восстанавливает в момент выделения окружающие молекулы азотной кислоты, причём получаются различные окислы азота — NO_2 , NO , N_2O :



Может происходить даже полное отнятие от HNO_3 кислорода и образование аммиака NH_3 :



Образующийся аммиак даёт с азотной кислотой азотноаммониевую соль:



Так, например, при реакции между азотной кислотой и цинком, кроме $Zn(NO_3)_2$, в растворе получается NH_4NO_3 .

Азотная кислота имеет очень важное применение в *оборонной промышленности*. При действии смеси азотной кислоты с серной кислотой (как воду отнимающим средством) на некоторые органические вещества получаются продукты, обладающие сильными взрывчатыми свойствами и применяемые как боевые взрывчатые вещества (ВВ).

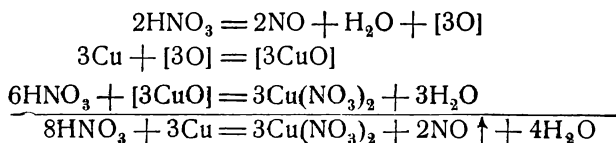
Так, из клетчатки растений (главным образом из хлопка) получается *пироксилин*, из карболовой кислоты — *мелинит*, из толуола (добываемого, как и карболовая кислота, из каменноугольной смолы) — *тротил*, из глицерина (получаемого из животных жиров) — *нитроглицерин*, применяемый для производства *динамита*, и т. д.

Пироксиллин имеет значение и как сильное ВВ дробящего действия и как материал для производства бездымного пороха, применяемого для стрельбы всеми современными армиями.

На производство перечисленных ВВ, а также и ряда других, требуются громадные количества азотной кислоты.

6. Окислы азота. Мы уже встречались с окисью азота NO, которая играет большую роль в камерном производстве серной кислоты.

Получить *окись азота* в чистом виде можно действием немного *разбавленной* азотной кислоты на медь. Происходят следующие реакции, которые затем можно суммировать, как мы это делали раньше:



■ **Опыт.** В пробирку *a* приборчика, как на рис. 57, поместите комочек медной проволоки или обрезки меди и прилейте слегка разбавленной водой азотной кислоты, вставьте пробку с трубкой и, когда из пробирки *a* начнется сильное выделение газа, соберите его в пробирку *b* над водой.

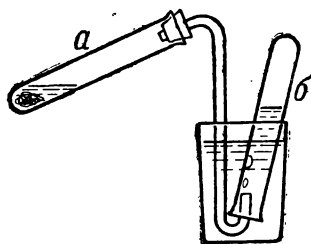


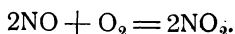
Рис. 57. Получение окиси азота.

Можно собрать 2—3 пробирки газа.

В пробирке *a* газ бурого цвета, в пробирке же *b* собирается совершенно бесцветный газ. Это и есть окись азота NO.

Закройте пробирку с NO под водой пальцем, выньте, переверните и, став перед светом, отнимите палец. Вы заметите, что газ в пробирке начинает буреть, и бурые клубы выходят из пробирки. ■

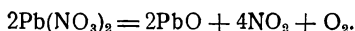
Бесцветная окись азота NO соединяется с кислородом воздуха, образуя бурую двуокись азота, NO₂:



Реакция между NO и кислородом, как уже было выяснено, происходит в камерах при производстве серной кислоты.

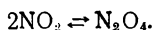
Окись азота NO с водой не реагирует. Она принадлежит к *несолеобразующим окислам*.

Двуокись азота мы уже получали разложением азотносвинцовой соли:



Двуокись азота получается смешанной с кислородом, но легко может быть от него отделена, так как при охлаждении в смеси снега с солью легко превращается в жидкость.

При этом молекула двуокиси азота усложняется, происходит *полимеризация* (стр. 51) и получается N₂O₄.

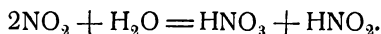


Эта реакция — обратимая, почему здесь вместо знака равенства и поставлены две стрелки. N₂O₄ — желтоватая жидкость, которая при повышении температуры бурет и, испаряясь, постепенно переходит обратно в NO₂.

При получении окиси азота мы заметили, что в пробирке, где шла реакция между медью и азотной кислотой, получался бурый газ. Это был NO_2 , а в пробирке над водой собирался бесцветный газ NO .

Двуокись азота NO_2 образовалась при реакции между окисью азота и находившимся в пробирке воздухом. Но двуокись азота, в противоположность окиси азота, растворима в воде, почему и удаётся собрать над водой чистую окись азота NO .

Двуокись азота имеет свойства ангидрида. Это так называемый *смешанный* ангидрид. При растворении двуокиси азота в воде получаются *две кислоты* — азотная HNO_3 и азотистая HNO_2 :



Кроме перечисленных окислов азота, известно ещё несколько: закись азота N_2O — бесцветный газ, азотистый ангидрид N_2O_3 — синяя жидкость (при -20°), разлагающаяся при обыкновенной температуре на NO и NO_2 , азотный ангидрид N_2O_5 — бесцветные кристаллы.

Этих окислов мы рассматривать не будем. Отметим только, что азотный ангидрид N_2O_5 , в противоположность серному ангидриду, для получения азотной кислоты не применяется и практического значения не имеет.

7. Соли азотной кислоты. Соли азотной кислоты, или *нитраты*, имеют одно общее свойство: *все они хорошо растворимы в воде.*

Наибольшее значение имеют *селитры*: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 , дающие растениям связанный азот. Селитры, как уже сказано, находятся в почве, но обычно в очень небольших количествах. Благодаря их хорошей растворимости в воде, они могут накапливаться только в таких местах, где бывает очень мало атмосферных осадков. Все сколько-нибудь значительные *залежи селитры* встречаются в земле на небольшой глубине, в пустынных жарких местностях, где не бывает, или почти не бывает, дождей. В СССР находятся небольшие скопления калийной селитры KNO_3 в Узбекской ССР и в Казахской ССР, в районах древних покинутых городов и селений.

Подобные же скопления селитры находятся и в других странах с соответствующими климатическими условиями.

Только одно из этих скоплений селитры является исключительно громадным, это залежи натриевой селитры NaNO_3 в Южной Америке, в Чили, в узкой полосе пустыни, где почти никогда не бывает дождей.

Залежи чилийской селитры измеряются сотнями миллионов тонн.

До недавнего времени это был единственный в мире источник связанного азота. Из него ежегодно черпается по несколько миллионов тонн селитры, которая вывозится во многие страны. Чилийская селитра является прекрасным азотным удобрением. Кроме того, она может служить материалом для получения азотной кислоты и её солей — нитратов, в частности азотнокалиевой соли KNO_3 .

Все залежи селитры, включая и залежи в Чили, несомненно, органического происхождения. Селитры образуются в почве при разложении растительных и животных остатков.

Натриевая и калиевая селитры, как вообще соединения K и Na , имеют близкие свойства, но NaNO_3 отличается от KNO_3 своей гигроскопичностью, т. е. способностью поглощать влагу воздуха: она легко отсыревает.

Селитры, как и азотная кислота, — вещества, легко разлагающиеся, и при нагревании выделяют кислород. За счёт этого кислорода

на расплавленной селитре могут гореть различные вещества, например, уголь и сера.

■ **Опыт.** Возьмите в пробирку немного селитры, не больше, чем показано на рис. 58. Укрепите пробирку вертикально на штативе, нагрейте селитру до плавления и, когда начнут появляться пузырьки (начало разложения), бросьте в пробирку накалённый кусочек угля. Он ярко горит на селитре и подбрасывается образующимся при горении углекислым газом.

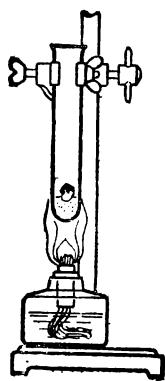
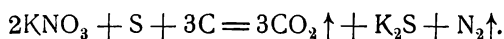


Рис. 58. Горение угля на селитре.

Когда уголёк догорит или выскочит из пробирки, оставьте лампочку и бросьте в пробирку маленький (со спичечную головку) кусочек серы. Сера загорается и горит ярким белым пламенем (пробирка при этом нередко плавится). ■

На этом свойстве селитры основано её применение для приготовления чёрного пороха. *Чёрный порох* представляет смесь калиевой селитры KNO_3 , серы и угля. При взрыве пороха уголь сгорает за счёт кислорода селитры, сера соединяется с калием, а азот выделяется в свободном виде:



Образующиеся при взрыве и расширяющиеся от выделяющегося при реакции тепла газы выталкивают из огнестрельного оружия пулю, дробь и т. п. Сернистый калий даёт дым и „нагар“ в ружье. При действии влаги воздуха на сернистый калий он образует небольшие количества сероводорода, почему из дула ружья после стрельбы чёрным порохом пахнет сероводородом.

Если смешать порошки селитры, серы и угля в количествах, соответствующих приведённому равенству (смешивать можно только на листе бумаги, но не в ступке), и к кучке полученного порошка поднести пламя лучинки, то порошок даёт яркую вспышку. В вспышке пороха не участвует кислород воздуха. В этом легко убедиться, если поместить кучку пороха в банку, которую наполнить углекислым газом, не поддерживающим горения (рис. 59). Если затем коснуться пороха накалённым концом проволоки, то порох даёт такую же вспышку, как и на воздухе.

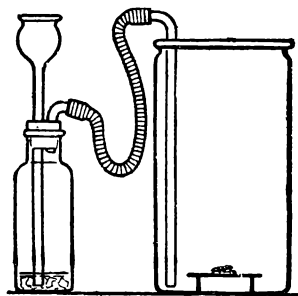


Рис. 59. Порох в банке с углекислым газом.

В ружье происходит такая же вспышка, но здесь создаётся большое давление образующихся газов, и затем происходит резкое их расширение в момент вылета пули или дроби из дула ружья. Это резкое расширение сжатых газов вызывает сотрясение воздуха, и мы слышим характерный *звук выстрела*. Звук выстрела мы слышим и при стрельбе из детского воздушного пистолета в тот момент, когда пробка выталкивается сжатым воздухом, но только этот звук, конечно, гораздо более слабый.

Если воспламенить порох в способной выдержать большое давление железной трубке с плотно завинченной крышкой, то мы никакого звука не услышим.

При воспламенении пороха на воздухе происходит, хотя и очень быстро, но постепенное расширение газов. Поэтому слышен только слабый звук вспышки.

Бывают взрывчатые вещества, разлагающиеся почти моментально и выделяющие газы с несравненно большей скоростью, чем чёрный порох. Примером такого взрывчатого вещества может служить азид свинца PbN_6 . Если небольшую кучку этого вещества поместить на конце металлической пластинки и нагреть, то мы услышим такой же звук, как при выстреле из ружья. Образующиеся при разложении PbN_6 азот и пары свинца выделяются с громадной быстротой, производят сотрясение окружающего воздуха, и мы слышим звук выстрела или взрыва. В пластинке, если она не очень толстая, получается ямка или даже пробивается дырка.

Таким образом звук выстрела или взрыва слышен только при резком и быстром расширении газов.

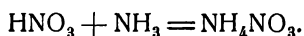
Чёрный порох был изобретён более 500 лет назад, по одним преданиям — немецким монахом Шварцем, по другим преданиям — английским монахом Бэконом, и с тех пор до сравнительно недавнего времени служил главным образом для военных целей. С половины прошлого столетия, когда были изобретены более сильные взрывчатые вещества, чёрный порох начал терять своё значение. В настоящее время он применяется, главным образом, для мирных целей: для некоторых подрывных работ в горном деле, в качестве дешёвого охотничьего пороха и в пиротехнике (приготовление ракет, фейерверков и т. п.).

В военном деле чёрный порох применяется (наряду с другими ВВ) для снаряжения *шрапнелей* — артиллерийских снарядов, начинённых ВВ и пулями, вылетающими при разрыве снаряда.

Кроме того, специальный сорт „медленно горящего“ чёрного пороха применяется для наполнения *дистанционных трубок*. Эти трубки (или каналы) являются частями особых механизмов, помещаемых в головной части артиллерийских снарядов. При помощи этих механизмов снаряды разрываются в воздухе на желательном расстоянии — дистанции — от орудия. В момент выстрела начинается постепенно распространяющийся по дистанционной трубке взрыв — „горение“ находящегося в ней пороха. Когда горение пороха распространится до заложенного в дистанционный механизм небольшого заряда ВВ, заряд взрывает. Взрыв передаётся наполняющему снаряд сильному ВВ, и снаряд разрывается.

Поворачивая механизм на определённое число имеющихся у него делений, можно изменять длину пути, по которому горение пороха распространяется по дистанционной трубке. Таким образом можно изменять промежутки времени между выстрелом и разрывом снаряда, а следовательно, и расстояние между орудием и местом разрыва. Время горения пороха в дистанционной трубке измеряется секундами и долями секунды.

Аммониевая, или, как её иногда называют в технике, *аммиачная, селитра*, нитрат аммония NH_4NO_3 , готовится в больших количествах нейтрализацией раствора азотной кислоты аммиаком:



Аммониевая селитра служит для двух целей: она является прекрасным концентрированным азотным удобрением, так как содержит большой процент азота, и, кроме того, является взрывчатым веществом.

Обыкновенно применяются смеси аммониевой селитры с различными другими веществами. Смеси аммониевой соли с сильно взрывчатыми веществами, как нитроглицерин, тротил и т. п., и небольшими количествами других примесей носят название *аммониты*. Смеси аммониевой селитры с древесным углём, сажей, с древесной мукой и другими органическими

горючими веществами называются *динамоны*. Если в состав смесей входит в качестве горючего вещества порошок алюминия, то смеси называются *аммоналы*.

Иногда все содержащие аммониевую селитру взрывчатые смеси объединяют под названием аммониты.

Взрывчатые свойства аммониевой селитры делают небезопасным хранение запасов NH_4NO_3 в чистом виде. Чтобы сделать её менее опасной, её смешивают с сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, также применяемым в качестве удобрения. Такая смесь носит техническое название *лейна-селитра*.

8. Проблема связанного азота. Производство взрывчатых веществ для военных целей представляет для нас необходимость, пока существует опасность агрессии и требуется защита от нее силою оружия. По существу мы гораздо более заинтересованы мирными применениями соединений азота и особенно — искусственными азотными удобрениями, необходимыми для укрепления сельского хозяйства.

Растение для своего питания и роста нуждается в целом ряде элементов, которые в „связанном виде“, т. е. в виде соединений, оно всасывает своими корнями из почвы. *Важнейшие элементы* почвы, без которых растение существовать, безусловно, не может: металлы — калий К, кальций Са, магний Mg, железо Fe и неметаллы — азот N, фосфор P, сера S, водород H и кислород O (последние два как составные части воды). Большинство этих элементов обычно находится в почве в достаточном количестве, но есть *три элемента, которых в почве мало* и в которых растение может терпеть недостаток на возделываемой почве. Это — *фосфор P, калий K* и особенно *азот N*.

В естественных условиях, на нетронутой человеком почве, растения произрастают, не испытывая недостатка в азоте. Это можно отчасти объяснить тем, что растение погибает на том же месте, где оно выросло, и азот при гниении растений возвращается обратно в почву.

В процессе гниения как погибших растений, так и трупов и отбросов животных участвуют *гнилостные бактерии*, которые превращают азот белковых веществ в аммиак (запах аммиака в плохом коровнике, в грязной уборной).

Другие виды бактерий почвы — *нитрофицирующие бактерии* — превращают этот аммиак в нитраты — селитры.

Однако исследование этих процессов показывает, что азот растений далеко не полностью возвращается в почву. Значительная часть его при *разложении* органических веществ *выделяется в воздух*.

Кроме того, селитры, как вещества хорошо растворимые, частично *вымываются* из почвы водой, сносящей селитру в реки и затем в моря, откуда она обратно в почву не возвращается.

Наконец, часть азота выделяется в воздух при *горении* во время лесных и степных пожаров и также теряется почвой.

Каким же образом возобновляются эти потери азота в почве?

Долгое время единственное объяснение находили в *грозах*, в электрических разрядах в атмосфере, при которых в воздухе образуются окислы азота, дающие азотную кислоту, как в описанном выше опыте с пропусканием электрических искр через воздух (стр. 77).

Но определение количества азотной кислоты в дождевой воде во время гроз показывает, что одни грозы ни в каком случае не могут покрыть естественной убыли азота в почве.

Загадка была разрешена только тогда, когда было открыто постоянный источник пополнения убыли азота в почве. Это источник—*особые бактерии*.

Уже давно было известно, что плодородие почвы повышается при многопольном хозяйстве, при котором в плодосмен входят так называемые *бобовые растения* — клевер, вика, горох, люпин и др. Оказалось (1888 г.), что эти растения улучшают почву не сами по себе, а благодаря находящимся на их корнях бактериям.

Бактерии, поселяющиеся на корнях этих растений, вызывают образование заметных простым глазом желвачков, или клубеньков (рис. 60), почему эти бактерии и получили название *клубеньковых бактерий*.

Клубеньковые бактерии обладают способностью строить свои азотистые вещества, используя непосредственно азот воздуха.

Кроме того, было открыто ещё несколько видов бактерий, *живущих непосредственно в почве* и также обладающих способностью усваивать свободный азот воздуха (рис. 61). После гибели бактерий как клубеньковых, так и почвенных, накопленный ими азот переходит при гниении в почву, которая таким образом обогащается азотом.

Почвенные бактерии, связывающие, или *фиксирующие*, азот воздуха, были открыты русским учёным Виноградским (1893 г.).

Таким образом было разъяснено, какими путями азот воздуха возвращается в почву.

Между прочим, изучение бактерий почвы показало, что между ними есть и вредные для растений бактерии — *денитрифицирующие*, которые разлагают нитраты почвы и выделяют скопленные другими бактериями богатства азота в воздух.

В естественных условиях все эти процессы уравнивают друг друга, происходит постоянный *круговорот азота*, и растение получает нужные ему нитраты в достаточных количествах. На рис. 62 дано схематическое изображение естественного круговорота азота в природе.

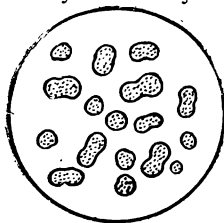


Рис. 61. Бактерии, усваивающие азот воздуха (подмикр.).

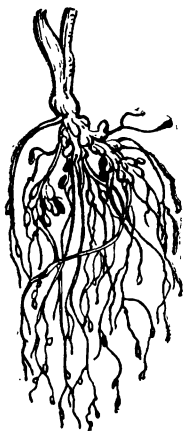


Рис. 60. Клубеньки на корнях бобового растения.

Но в этот естественный круговорот азота вмешивается со своей деятельностью человек. Он распахивает громадные пространства земли, засекает их, снимает урожай и увозит часто совсем в другие места, а с урожаем уходит и азот. Кроме того, неправильная обработка почвы нередко нарушает жизнедеятельность азотных бактерий, и они не успевают наготовить достаточное количество азота. Почва *беднеет азотом*, растения начинают голодать и чахнуть. Для поддержания их приходится искусственно вводить азот в почву. Это делали с незапамятных времён, исходя из жиз-

ненного опыта. Почву удобряли *навозом*, не подозревая, что навоз удобряет потому, что содержит азот (а также фосфор и калий); вводили в плодосмен клевер и другие *бобовые растения*, не зная, почему они улучшают почву; улучшали методы обработки почвы, что между прочим, улучшало условия жизнедеятельности почвенных азотных бактерий, о роли которых ничего ещё не было известно.

После того как было установлено, что растению необходимы *определённые элементы*, возник вопрос об *искусственных минеральных удобрениях* и, в частности, об удобрении почвы *селитрой*.

Количество селитры, вывозимой раньше из Чили только для производства взрывчатых веществ, начало быстро возрастать и дошло до миллионов тонн в год.

За счёт этой селитры урожайность удобряемых полей возросла во много раз, что для стран, не имевших достаточно земли для прокормления своего населения, было равносильно увеличению посевной площади.

Но вместе с тем возникла большая угроза этому благополучию. Несмотря на громадность залежей чилийской селитры, предвиделся момент, и довольно близкий — через каких-нибудь несколько десятков лет, когда эти залежи будут исчерпаны и наступит *азотная катастрофа*.

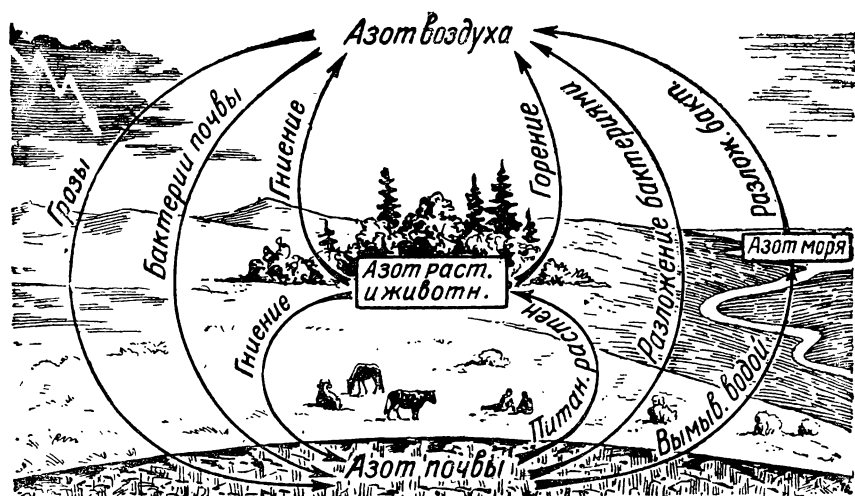


Рис. 62. Круговорот азота в природе.

Таким образом перед человечеством возникла *проблема азота*. Необходимо было найти пути искусственного связывания азота воздуха.

Попытки разводить азотные бактерии и вносить их в почву долго не приводили к положительным результатам. Создание благоприятных условий для жизни бактерий оказалось делом очень трудным. Только за последние годы за границей и в СССР нашли применение разводки бактерий — клубеньковых (препарат под названием *нитрагин*), которыми заражают семена бобовых или почву при их посеве, и почвенных (препарат *азотоген* или *азотобактерин*), с которыми производят опыты заражения почвы при посеве небобовых растений (пшеницы, картофеля, свёклы, кукурузы, капусты, табака и др.).

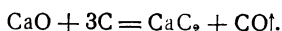
Однако до сего времени главным источником азота для спасения от азотного голода является *искусственное связывание азота воздуха* химическим путём.

Первый придуманный способ заключался в сжигании азота в пламени вольтовой дуги (стр. 77) и в поглощении получаемых окислов азота известью Ca(OH)_2 . Завод искусственной кальциевой селитры $\text{Ca(NO}_3)_2$ был впервые построен в

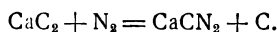
Норвегии (1905 г.), где имелась возможность пользоваться дешёвой электрической энергией благодаря большому количеству стекающей с гор воды — „белого угля“.

Искусственная кальциевая селитра получила применение как удобрение под названием *норвежской селитры*. Эта селитра могла конкурировать по своей цене с привозной чилийской селитрой.

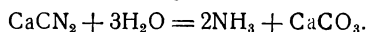
Другой способ „фиксация азота“ заключается в следующем: сначала нагреванием в электрической печи кокса с известью получается углеродистый кальций, или *кальций-карбид*, CaC_2 :



Затем на полученный кальций-карбид действуют азотом воздуха. При пропускании через печь с накалившимся кальций-карбидом азота образуются *кальций цианамид* CaCN_2 и уголь:



Полученный кальций-цианамид при разложении водой даёт аммиак, из которого можно получить соли аммония, применяемые в качестве удобрений:



Кроме того, и кальций-цианамид сам по себе может служить удобрением, несмотря на то, что он является веществом, ядовитым для растений и животных. Если его вносить в почву задолго до посева, то он подвергается в почве ряду химических превращений, в результате которых образуются соли аммония и селитры.

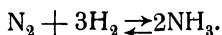
Следует отметить, что нужные элементы растение может брать от различных соединений этих элементов. В частности, растение может усваивать азот не только из различных селитр, но и из солей аммония — NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 и др. Растению важен *определённый элемент*, и оно не очень разборчиво относится к тому „соусу“, под которым ему этот элемент подаётся.

Цианамидный способ фиксации азота был выгоднее норвежского и быстро начал распространяться во всех странах.

Наиболее выгодным способом связывания азота воздуха оказался *аммиачный способ*. Этот способ был разработан в Германии (в 1914 г.) известным германским учёным Габером (Haber), исходившим из ряда теоретических положений современной химии и из своих научных исследований.¹

По аммиачному способу азот воздуха связывается непосредственно с водородом с образованием *аммиака* NH_3 . Полученный аммиак может быть затем превращён либо в соли аммония, либо окислен в азотную кислоту и затем превращён в селитры.

Реакция соединения азота с водородом обратима:



Обратимыми реакциями называются такие реакции, которые не доходят до конца, а как бы останавливаются, как только образуется некоторое определённое количество продуктов реакции. Эта остановка, однако, лишь кажущаяся. Почему это так, разберём на нашем примере реакции получения аммиака. Дело в том, что образование молекул аммиака с самого же начала сопровождается распадом части образовавшихся молекул. Обе реакции идут одновременно, но с различной скоростью. При этом реакция образования аммиака постепенно замедляется, а реакция распада аммиака постепенно ускоряется, пока, наконец, скорости обеих реакций не сравняются: число образующихся

¹ Следует отметить, что выдающийся учёный Фриц Габер, много сделавший для развития химии и химической промышленности, после прихода к власти фашистов вынужден был покинуть свою родину — Германию и умер в эмиграции.

в единицу времени молекул аммиака будет равняться числу распадающихся. Нам кажется, что реакция прекратилась, так как количество аммиака в смеси перестаёт расти. На самом же деле реакция не прекращается. Два процесса продолжают идти, но они друг друга *уравновешивают*. Наступает равновесие, которое, в отличие от неподвижного равновесия весов, рычагов и т. п., называется — *подвижное равновесие*.

Процентное количество продукта реакции, содержащееся в смеси при равновесии, или „выход“ продукта, зависит от целого ряда условий. Прежде всего — от того, какие вещества взяты; затем — от относительных количеств этих веществ, от температуры и, наконец, от давления.

Если смешать один объём азота с тремя объёмами водорода (согласно равенству реакции) при обыкновенной температуре и при давлении в одну атмосферу, то мы не заметим никаких признаков реакции. Она почти не идёт. Присутствие аммиака в смеси можно обнаружить только при температуре около 200°. Выход, т.е. процентное содержание NH_3 в момент равновесия при этих условиях равен около 15%. Однако равновесие наступает настолько медленно, что получение аммиака при этих условиях на практике невозможно.

Чем выше температура, тем быстрее устанавливается равновесие, но зато по мере повышения температуры резко снижается выход аммиака. При 500° его уже только 0,121%.

Выход аммиака можно значительно повысить, увеличивая давление, под которым находятся газы. На нижеследующей таблице показаны выходы аммиака при различных температурах и давлениях.

Температура	Давление в атмосферах					
	1	100	200	300	600	1000
200°	15,3	80,6	85,5	89,9	95,4	98,3
300	2,2	52,1	62,8	71,0	84,2	92,6
400	0,44	25,1	36,3	47,0	65,2	79,8
500	0,121	10,4	17,6	26,4	42,15	57,5
600	0,049	4,5	8,25	13,8	23,1	31,4
700	0,022	2,14	4,10	7,25	12,6	12,9
800	0,012	1,15	2,24	—	—	—
900	0,007	0,68	1,04	—	—	—
1000	0,004	0,44	0,87	—	—	—

Из таблицы видно, что реакцию следует проводить при возможно более низкой температуре и возможно более высоком давлении. При этом, как уже сказано, при сравнительно низких температурах равновесие наступает крайне медленно. Однако у химии есть возможность ускорить реакцию и не повышая температуру. Это действие катализаторов.

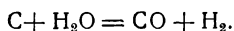
После упорной работы, подбором соответствующих катализаторов, Габеру с сотрудниками удалось достигнуть достаточной для техники скорости реакции при температуре около 600° и под давлением около 200 атм. Несмотря на малый выход (около 8%), при этих условиях оказалось всё же выгодным пользоваться данной реакцией для производства аммиака. Заводское производство при давлении около 200 атм и при температуре, близкой к красному калению, представляло большие технические трудности,

которые, однако, удалось преодолеть, и в Германии был построен первый завод синтетического аммиака (в 1914 г.).

После первой мировой войны целый ряд учёных и техников занимался дальнейшим усовершенствованием методов, разработанных Габёром. Была выработана аппаратура для работы при различных температурах и давлениях. В некоторых системах давления доходят до 1000 *атм.* В ряде стран, в том числе в СССР, работают заводы синтетического аммиака.

Необходимая для синтеза аммиака смесь 1 объёма азота и 3 объёмов водорода может быть получена различными способами. Наиболее распространённый способ основан на следующем. В ряде особых аппаратов — газогенераторов продуванием воздуха через слой накаливаемого кокса получают „генераторный газ“, состоящий главным образом из окиси углерода CO и азота воздуха N₂.

В другом ряде газогенераторов через накаливаемый слой кокса продувают водяные пары. Происходит реакция:

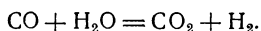


При этой реакции тепло не выделяется, как при получении генераторного газа, а наоборот, поглощается. Кокс постепенно остывает. Поэтому через определённые промежутки времени через генератор продувается воздух, и как только кокс раскалится, опять пускают пары воды и т. д.

Полученная смесь газов CO и H₂ носит название „водяной газ“ (подробнее о нём говорится ниже).

К водяному газу добавляется генераторный газ и получается смесь газов CO, H₂ и N₂. Из этой смеси нужно удалить окись углерода. Но для окиси углерода трудно найти дешёвый поглотитель, с которым бы она вступала в реакцию. Поэтому окись углерода превращают в углекислый газ.

Для этого к смеси газов добавляется перегретый водяной пар, и смесь пропускается через аппарат с катализатором (окись железа с примесью окиси хрома). При этом происходит реакция:



Таким образом получается смесь H₂, N₂ и CO₂.

Соотношение количеств генераторного и водяного газов берётся такое, чтобы в конечном итоге получилось нужное для реакции соотношение N₂ и H₂ — один объём N₂ и три объёма H₂.

Для удаления образовавшегося углекислого газа CO₂ пользуются тем, что растворимость CO₂ в воде сильно увеличивается с повышением давления.

Газы сжимаются насосом (компрессором) до 25 атмосфер и направляются в башню, где навстречу им стекает накачиваемая в башню вода, которая растворяет CO₂ почти нацело (этот раствор угольной кислоты используется для некоторых других производств).

Полученная смесь газов очищается от примесей и идёт на синтез аммиака.

На рис. 63 дана схема завода для производства синтетического аммиака по способу Казале, рассчитанного на давление около 800 *атм* и температуру около 500°. Этот способ в настоящее время является наиболее распространённым.

Газовая смесь, состоящая из 3 объёмов водорода и 1 объёма азота, поступает по трубе А в компрессор высокого давления В, где сжимается до 800 *атм.*

Прежде чем попасть в контактный аппарат, азото-водородная смесь для удаления мельчайших брызг масла проходит через маслоотделитель В и фильтр Г, наполненный прокаливаемым углём.

Из фильтра газовая смесь поступает в контактный аппарат Д, в котором находится катализатор — губчатое железо с примесью окислов алюминия и щелочных металлов. Температура в аппарате поддерживается около 500°. Реакция образования аммиака идёт с выделением тепла, но для поддержа-

ния высокой температуры необходим добавочный нагрев. Для этого служит помещённый внутри аппарата нагреватель в виде спирали из проволоки, нагреваемой электрическим током. На рисунке видны провода, подводящие ток к аппарату.

В газовой смеси, выходящей из контактного аппарата, содержится 30—37% аммиака, а остальное — непрореагировавшие азот и водород. Смесь газов (NH_3 , N_2 , H_2) направляется в трубчатый холодильник *Е*, охлаждаемый водой, где находящийся под высоким давлением газообразный аммиак превращается в жидкость. Жидкий аммиак стекает в специальный резервуар *Ж*. Туда же поступают и непрореагировавшие газообразные азот и водород.

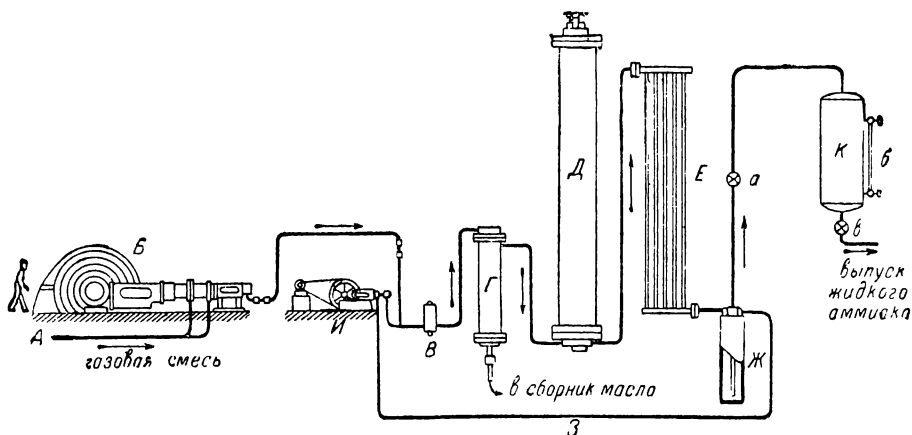


Рис. 63. Схсма завода синтетического аммиака по системе Казале.

Освобождённые от аммиака азот и водород засасываются по трубе *З* в так называемый циркуляционный насос *И*, откуда газы, пройдя маслоотделитель *В* и фильтр *Г*, вновь поступают в контактный аппарат *Д*.

Жидкий аммиак из резервуара *Ж*, высокого давления (800 атм), через кран *а* периодически поступает в сборник *К*, более низкого давления (40 атм), снабжённый водомерным стеклом, показывающим уровень жидкого аммиака. Из сборника *К* аммиак через кран *в* поступает на производство или в баллоны для хранения.

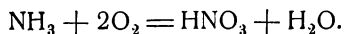
В настоящее время *проблему азота можно считать решённой*, и мир не находится уже больше в зависимости от привозной чилийской селитры.

Нужно только отметить, что получаемый связанный азот пока идёт не исключительно на удобрения. Значительная доля его предназначается для производства взрывчатых веществ и других целей.

Синтетический аммиак служит либо для получения солей аммония, для чего его соединяют с кислотами, либо для получения азотной кислоты, которая необходима для приготовления взрывчатых веществ и красителей, а также для получения селитр.

9. Окисление аммиака в азотную кислоту. Для превращения аммиака в азотную кислоту его *окисляют кислородом воздуха* в присутствии катализаторов в окислы азота, которые затем с кислородом воздуха и водой дают азотную кислоту.

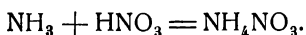
Конечный итог указанных реакций можно изобразить следующим равенством:



Одним из лучших катализаторов для окисления аммиака является *платина*. Каталитическое действие платины можно наблюдать на следующем опыте.

В банку наливается немного крепкого раствора аммиака. Аммиак, особенно при взбалтывании, выделяется из раствора, и в банке получается смесь аммиака с воздухом. Если в эту смесь опустить накалившую платиновую пластинку или проволоку, то вокруг неё получается облачко белого дыма (рис. 64), платина же остаётся некоторое время в накалинном состоянии, так как при реакции выделяется тепло.

Белый дымок — это не азотная кислота, а аммониевая соль, которая получается при реакции между образующейся азотной кислотой и избытком аммиака:



На заводах смесь аммиака с воздухом пропускается через аппараты, имеющие вид двух соединённых основаниями пирамид или конусов, между которыми натянута платиновая сетка. Схематический разрез заводского аппарата показан на рис. 65. Сетка предварительно нагревается, а затем поддерживается в накалинном состоянии уже за счёт тепла, выделяющегося при реакции. Смесь газов впускается в аппарат

снизу. Получающиеся окислы азота по трубам направляются в ряд башен, в которых поглощаются водой, образуя азотную кислоту, либо известковым молоком, образуя азотнокальциевую соль.

10. Значение соединений азота. Развивающееся быстрыми темпами производство связанного азота и азотной кислоты придало за последнее время азотной кислоте гораздо большее значение, чем она имела до сих пор, и азотная кислота начинает оспаривать у серной кислоты её первенствующую роль в промышленности.

Азотная кислота имеет громадное значение в важнейших отраслях химических производств — в производстве *искусственных удобрений*, в производстве *взрывчатых веществ, красителей, пластических масс* и т. д.

Можно считать, что в дореволюционной России азотной промышленности совсем не было. Поэтому развёртывание азотной промышленности в СССР явилось громадным успехом нашей химической промышленности. Азотная кислота необходима как для повышения урожайности полей и дальнейшего укрепления социалистического сельского хозяйства, так и для обеспечения боевыми припасами нашей доблестной Красной Армии. В настоящее время мы обеспечили потребность страны в связанном азоте.



Рис. 64. Окисление аммиака.

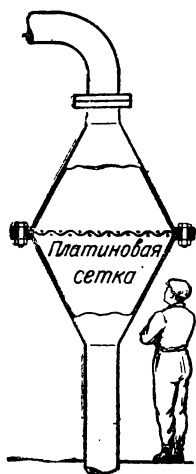


Рис. 65. Схематический разрез конвертора для окисления аммиака.

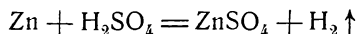
11. Химическая энергия. В нашем курсе мы неоднократно наблюдали, что при реакциях *выделяется тепло*, как при реакциях соединения с кислородом (горение в кислороде и в воздухе), с хлором (горение в хлоре), с серой (получение сернистых металлов) и т. д. Мы знаем, что в производстве выделяющееся при реакциях тепло всегда стараются использовать в теплообменниках.

Тепло может выделяться не только при реакции соединения, но и при других реакциях. Так, например, при разложении перекиси водорода под влиянием двуокиси марганца пробирка заметно нагревается. При замещении в серной кислоте водорода цинком или в медном купоросе — меди железом мы также замечаем разогревание раствора. Тепло выделяется при разложении взрывчатых веществ.

Химические реакции могут сопровождаться не только выделением тепла, но и другими явлениями. Так, при ряде реакций, кроме тепла, *выделяется свет*, как при реакции горения, при реакции соединения с хлором, при вспышке пороха.

При некоторых реакциях получается электрический ток. Так, во всех гальванических элементах, в аккумуляторах происходит ряд химических реакций, при которых получается электрический ток.

Если в раствор серной кислоты опустить цинковую и медную палочки и соединить их с гальванометром, то стрелка гальванометра (рис. 66) покажет, что при хорошо знакомой нам реакции между цинком и серной кислотой



может быть получен электрический ток. Но при этом получающийся водород будет выделяться в виде пузырьков не с цинковой, а с медной палочки.

Тепло, свет, электричество — это, как известно из курса физики, различные виды **энергии**. Откуда же берётся эта энергия при химических явлениях? На основании закона сохранения энергии мы должны заключить, что в веществах, которые вступают между собою в химические реакции, имеется запас энергии, которая и выделяется при реакциях. Эта энергия носит название — **химическая энергия**. При химических процессах она может превращаться в другие виды энергии.

При *взрыве* пироксилина или динамита, благодаря быстрому выделению запаса заключающейся в них химической энергии, они могут производить огромную механическую работу, взрывая целые скалы, разрушая здания, мосты и т. п.

Превращение химической энергии, выделяющейся при *сжигании топлива* в топке парового котла или в цилиндре двигателя внутреннего сгорания, в механическую применяется в громадном масштабе на практике.

Помимо процессов, при которых химическая энергия выделяется, превращаясь в другие виды энергии, есть целый ряд случаев, когда, наоборот, *энергия поглощается*.

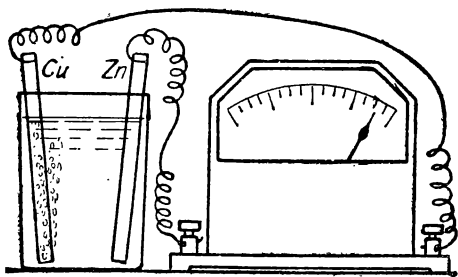


Рис. 66. Гальванический элемент.

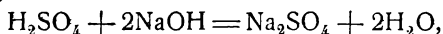
Так, например, для разложения окиси ртути, углемедной соли, известняка и т. п. требуется нагревание. Воду мы разлагали при помощи электрического тока, хлористое серебро разлагается под влиянием света и т. д.

Энергия может поглощаться не только при реакциях разложения.

Есть целый ряд и реакций соединения, которые также требуют затраты энергии. Так, например, соединение азота с кислородом идёт только при пропускании через смесь электрических разрядов (стр. 77), т. е. с поглощением энергии. Соединение углерода с серой с образованием сероуглерода CS_2 , соединение углерода с водородом с образованием ацетилена C_2H_2 идут с поглощением тепла и т. д.

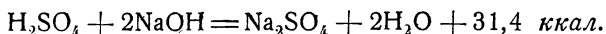
Так как выделение или поглощение тепла — наиболее обычный случай выделения или поглощения энергии при химических процессах, то количество выделяющейся или поглощаемой энергии измеряют и выражают обыкновенно в единицах тепловой энергии — *в калориях*.

Если реакцию нейтрализации едкого натра серной кислотой проделать в калориметре, то мы найдём, что при реакции между граммолекулой серной кислоты и двумя граммолекулами едкого натра, протекающей по равенству:

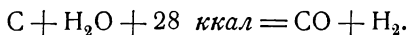


выделится 31,4 больших калорий, или килограммкалорий, тепла.¹

Это обычно выражают таким образом:



При реакции между углём и парами воды затрачивают тепло. Количество затраченного тепла на граммолекулу воды составляет 28 килограммкалорий, что выражается таким образом:



Реакции, протекающие с *выделением* тепла, называются *реакциями экзотермическими*; реакции, протекающие с *поглощением* тепла, — *реакциями эндотермическими*.

Из закона сохранения энергии следует, что *если при образовании какого-нибудь вещества происходит затрата некоторого количества тепла, то при его разложении столько же тепла должно выделиться*.

Эта зависимость была открыта эмпирически, т. е. на основании опытов, ещё задолго до установления закона сохранения энергии, Лавуазье и Лапласом (Laplace) в 1784 г. и носит название — *закон Лавуазье и Лапласа*.

Нужно отметить, что поглощение тепла и вообще энергии при химических реакциях не следует смешивать с *определёнными температурными условиями*, при которых начинается и протекает реакция. Мы знаем, что для реакций между серой и железом, между сернистым газом и кислородом (образование SO_2), между азотом и водородом (образование NH_3), для горения в кислороде и т. д. требуется предварительное нагревание реагирующих веществ, но сами реакции протекают с выделением тепла. Точно такую же роль играет пропускание электрической искры через смесь водорода и кислорода, освещение светом магния смеси водорода с хлором и т. д.

¹ Килограммкалория есть количество тепла, которое нагревает 1 кг воды на 1°.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Перечислите соединения азота, встречающиеся в природе.
2. Каким образом усваивают азот животные и растения?
3. Как получается аммиак? Напишите равенства реакций.
4. Перечислите физические и химические свойства аммиака и напишите равенства реакций.
5. Что такое аммоний? Как обнаружить, является ли данная соль солью аммония? Какая соль аммония применяется в качестве ДВ?
6. Как получить аммиак из нашатырного спирта?
7. При каких условиях может гореть азот, и каковы получающиеся продукты?
8. Как получается азотная кислота? Напишите равенства реакций.
9. Чем отличается азотная кислота от других кислот? Напишите равенства характеризующих её реакций.
10. Какие газы выделяются при действии азотной кислоты на медь? Напишите равенства реакций.
11. Как действует на железо разбавленная и концентрированная азотная кислота?
12. Как получить окись и двуокись азота и каковы их свойства?
13. Где встречаются соли азотной кислоты и какие применения они имеют?
14. Почему возникла проблема связанного азота, и как она разрешена?
15. Как совершается круговорот азота в природе?
16. Какие искусственные азотные удобрения готовятся в настоящее время и какими способами? Напишите равенства реакций.
17. При каких условиях получается аммиак на заводах?
18. В чём разница между жидким аммиаком и нашатырным спиртом?
19. Какие применения имеет аммиак? Напишите равенства реакций.
20. Каким образом обычно измеряют количество химической энергии?
21. Формулируйте закон Лавуазье и Лапласа.
22. Сколько граммов извести и нашатыря нужно взять для получения 8,5 г аммиака?

V. ФОСФОР.

Фосфор является элементом, столь же необходимым для растений и животных, как азот. Он входит в состав многих *белковых веществ*. У позвоночных животных фосфор входит в состав *костей* — в виде ортофосфорнокальциевой соли $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в состав *мозговой и нервной тканей*. У растений фосфор находится преимущественно в плодах и в зёрнах.

Растения получают фосфор, как и азот, *из почвы*, где он находится в виде солей, животные — от растений.

Фосфор, как уже было сказано (стр. 86), принадлежит к числу элементов, которых в почве может не хватать, и потому *фосфорные удобрения* имеют такое же большое значение для земледелия, как и азотные.

Фосфор, в противоположность азоту, в свободном виде в природе не встречается. Главнейшими природными соединениями фосфора являются *фосфориты* — горные породы, содержащие ортофосфорнокальциевую соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, и *апатиты* — горные породы, состоящие из ортофосфорнокальциевой соли в соединении с хлористым кальцием или с фтористым кальцием: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ или $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$. Небольшие количества фтористых солей содержатся и в некоторых фосфоритах.

1. Свойства и получение фосфора. Известно несколько аллотропных видоизменений фосфора. Важнейшие из них — бесцветный (или белый) и красный фосфор.

Бесцветный фосфор — твёрдое вещество, получается при охлаждении паров фосфора. В совершенно чистом состоянии он почти бес-

цветен и прозрачен, обычно же имеет желтоватый цвет. Его можно резать ножом.

При нагревании бесцветный фосфор легко плавится (при 45°). При 280° — кипит. В темноте заметно характерное *свечение* фосфора. Свечение наблюдается только в присутствии воздуха и связано с медленным окислением. Название „фосфор“ происходит от греческих слов „фос“ — свет и „феро“ — несу: „светоносный“.

Бесцветный фосфор хорошо растворяется в сероуглероде CS_2 . В воде почти нерастворим. Бесцветный фосфор — сильнейший яд, даже в малых дозах (0,1 г) действующий смертельно.

Красный фосфор. При нагревании бесцветного фосфора без доступа воздуха до 250 — 300° он постепенно превращается в красный фосфор. При более сильном нагревании красный фосфор, не плавясь, превращается в пар (возгоняется). Красный фосфор не ядовит, в темноте не светится и не растворяется с сероуглероде.

По своим *химическим* свойствам фосфор принадлежит к элементам, легко реагирующим со многими веществами. Бесцветный фосфор соединяется с кислородом уже при обыкновенной температуре. Медленное окисление легко переходит в горение. Фосфор очень легко *воспламеняется* при температуре около 50° . Поэтому его хранят под водой.

Красный фосфор может вступать в те же реакции, что и бесцветный, но он значительно менее активен. Так, например, красный фосфор загорается на воздухе при температуре только около 400° .

Если на металлическую пластинку поместить на некотором расстоянии друг от друга бесцветный и красный фосфор (рис. 67) и затем нагревать один конец пластинки, ближе к красному фосфору, то находящийся дальше от пламени бесцветный фосфор загорается раньше красного.

Красный фосфор при обыкновенной температуре не окисляется, и его поэтому хранят в сухом виде.

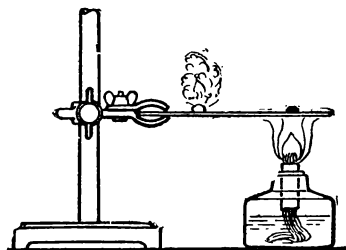


Рис. 67. Воспламенение белого и красного фосфора.

Красный фосфор не является вполне определённым аллотропным видоизменением фосфора. Он, вероятно, представляет твёрдый раствор, состоящий из некоторого количества белого фосфора и из фиолетового фосфора. Аллотропное видоизменение фосфора — фиолетовый фосфор — получается в чистом виде при кристаллизации фосфора из раствора в расплавленном свинце.

С *кислородом* фосфор образует несколько соединений, из которых важнейшее — знакомый нам фосфорный ангидрид P_2O_5 — белое вещество, жадно поглощающее влагу и применяемое для сушения газов.

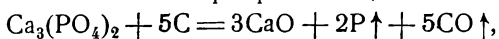
С *водородом* фосфор непосредственно не соединяется, но косвенным образом может быть получено несколько соединений фосфора с водородом. Из них фосфористый водород, или *фосфин*, PH_3 , сходный по составу с аммиаком NH_3 , есть газ с очень неприятным запахом, сильно ядовитый.

Подобно аммиаку, PH_3 даёт соединения с кислотами. Эти соединения имеют характер солей, в которых вместо металла находится группа элементов PH_4 .

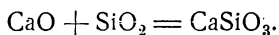
Группа PH_4 аналогично аммоний называется **фосфоний**. Солей фосфония получено немного. Это — вещества малопрочные. Наиболее прочное соединение — йодистый фосфоний PH_4J .

Получается фосфор из фосфоритов или апатитов путём нагревания их с песком и коксом в электрической печи.

При этом происходят две последовательно идущие реакции. Сначала кокс (углерод) восстанавливает фосфат кальция:



а затем получающаяся окись кальция (известь) вступает в реакцию с песком SiO_2 (ангидрид кремниевой кислоты H_2SiO_3), образуя кремнево-кальциевую соль:



Эта соль при температуре печи легко плавится, образуя шлак.

На рис. 68 изображена электрическая печь для получения фосфора.

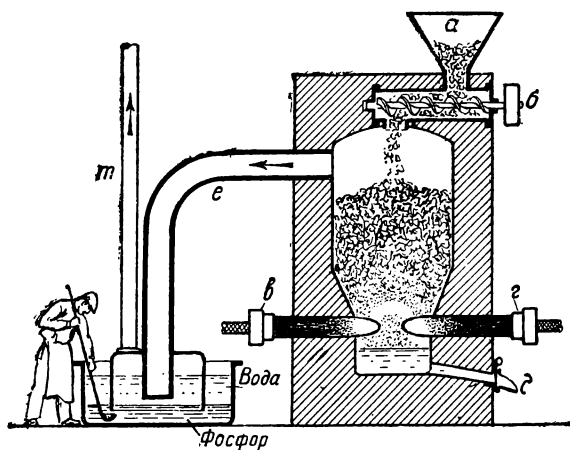


Рис. 68. Электрическая печь для получения фосфора.

α — бункер, β — шкив шнека (бесконечный винт), подающего в печь материалы, в и г — электроды, д — выпускное отверстие, е — труба для отвода паров фосфора, т — труба для отходящих газов.

Фосфор получается в виде паров, которые, охлаждаясь, превращаются в бесцветный фосфор, собирающийся под водой в корытообразном приемнике. Расплавленная кремневокальциевая соль по мере накопления выпускается из печи в виде шлака.

Красный фосфор получается в производстве нагреванием бесцветного фосфора без доступа воздуха.

Красный фосфор применяется при производстве *спичек*. Воспламеняющаяся масса („головки“) спичек готовится из смеси бертолетовой соли, сернистой сурьмы (или серы) и стеклянного порошка (для

усиления трения при зажигании) с раствором клеящих веществ. Поверхность же спичечной коробки, о которую трет головку спички при зажигании, покрывают смесью красного фосфора и сернистой сурьмы с клеем. При трении головки спички о поверхность коробки развивается тепло. Под влиянием этого тепла небольшое количество красного фосфора превращается в белый (отсюда — свечение в темноте). Белый фосфор частично воспламеняется и вызывает химическую реакцию в головке спички: бертолетова соль разлагается, и в выделяющемся кислороде сгорает сернистая сурьма (или сера). Затем загорается дерево.

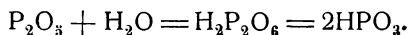
Белый фосфор применяется в *военном деле* как зажигающее вещество (ЗВ). Им начиняются артиллерийские снаряды и авиабомбы. При взрыве снаряда или бомбы куски фосфора, попадая на крыши домов, складов и т. д., загораются и вызывают пожары.

Кроме того, фосфор применяется в качестве дымообразующего вещества (ДВ, стр. 77). При сгорании фосфора, как мы уже знаем, получается густой белый „дым“ фосфорного ангидрида P_2O_5 . Этот дым обладает хорошей кроющей способностью.

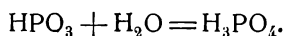
Для получения дымовой завесы либо снаряды с фосфором забрасываются вручную, либо фосфором снаряжаются артиллерийские снаряды, либо, наконец, бомбы с фосфором сбрасываются с самолётов. Кроме фосфора, для дымовых завес применяются и другие вещества (стр. 77).

2. Фосфорные кислоты и их соли. Мы уже знаем, что фосфорный ангидрид образует две кислоты — метафосфорную HPO_3 и ортофосфорную — H_3PO_4 .

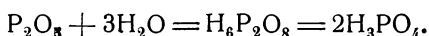
Метафосфорная кислота получается при растворении фосфорного ангидрида в воде:



Ортофосфорная кислота получается при нагревании водного раствора метафосфорной кислоты:



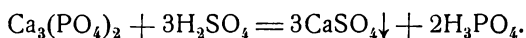
H_3PO_4 по своему составу соответствует соединению P_2O_5 с тремя молекулами воды:



Кроме того, известна ещё *пирофосфорная* кислота $H_4P_2O_7$; она получается нагреванием ортофосфорной кислоты:



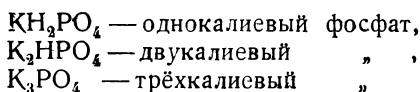
Наибольшее практическое значение имеет ортофосфорная кислота. Техническим способом ортофосфорная кислота получается из её природных солей — фосфоритов, апатитов, из костяной золы — нагреванием их с серной кислотой:



Малорастворимая сернокальциевая соль (гипс) выпадает в осадок.

Более чистая кислота получается растворением в воде фосфорного ангидрида, а последний — сжиганием фосфора.

Соли ортофосфорной кислоты называются ортофосфатами или обычно просто *фосфатами*. Кроме нормальных (средних) солей, ортофосфорная кислота даёт два ряда *гидросолей* (кислых солей). Соли, содержащие два атома водорода, называют дигидросолями и содержащие один атом водорода — гидросолями. Так KH_2PO_4 — калий дигидрофосфат и K_2HPO_4 — калий гидрофосфат. Иначе дигидросоли называют — однозамещённые или *однометаллические*, и гидросоли — двузамещённые или *двуметаллические*. Аналогично этим названиям нормальная соль может быть названа трёхзамещённой или *трёхметаллической*. Например:



В этих солях (H_2PO_4), (HPO_4) и (PO_4) являются кислотными остатками. Исходя из этого, легко понять состав гидросолей двувалентных металлов, например, кальция Ca:

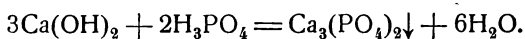
- $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — однокальциевый фосфат, или дигидрофосфат,
- CaHPO_4 — двукальциевый¹ фосфат, или гидрофосфат,
- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — трёхкальциевый фосфат, или нормальный фосфат.

Однометаллическая соль может быть ещё названа первичной кислотной солью и двуметаллическая — вторичной кислотной солью.

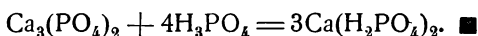
Все перечисленные соли кальция применяются в качестве *искусственных фосфорных удобрений*. Так как растения получают фосфорное питание, всасывая своими корнями растворы различных солей почвы, то для усвоения удобрения растениями существенное значение имеет *растворимость этих солей* в воде, а также в слабых кислотах, которые находятся в некоторых почвах, а отчасти выделяются корневыми волосками самих растений.

Однокальциевый фосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ довольно *хорошо растворяется* в воде и потому легче всего усваивается растениями.

■ **Опыт.** Налейте в стакан немного известковой воды и прибавляйте по каплям раствор ортофосфорной кислоты, всё время взбалтывая лучинкой. Сначала получается муть. Это образуется нерастворимый трёхкальциевый фосфат:



При дальнейшем же прибавлении кислоты муть пропадает вследствие образования однокальциевого фосфата, который растворяется:



Двукальциевый фосфат CaHPO_4 *мало растворим* в воде², но хорошо растворяется в слабых кислотах.

Трёхкальциевый фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ *нерастворим в воде* и очень медленно растворяется в слабых кислотах. Поэтому он медленнее всего усваивается растениями.

В естественных условиях соединения фосфора в почве подвергаются постоянным изменениям. С одной стороны, под влиянием кислот почвы и кислот, выделяемых различными бактериями, имеющиеся в почве запасы трёхкальциевого фосфата постепенно „мобилизуются“, превращаются в усваиваемые растениями соединения. С другой стороны, при деятельном участии бактерий попадающие обратно в почву органические вещества, содержащие фосфор, разлагаются с образованием фосфорной кислоты, дающей с имеющимися в почве солями нужные растениям фосфаты.

На возделываемой же почве эти естественные процессы нарушаются, и растения начинают нуждаться в искусственном добавлении соединений фосфора.

На почвах, содержащих много органических кислот, как болотные и подзолистые почвы, в качестве фосфорного удобрения может применяться

¹ В соли — один атом кальция, но она называется двукальциевой потому, что если считать на два кислотных остатка (PO_4), как в первой и третьей солях, то в ней будет два атома кальция $2\text{CaHPO}_4 = \text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$.

² В 100 г воды растворяется 0,02 г соли.

фосфорит, который для этой цели размалывается в мельчайший порошок (фосфоритная мука), чтобы увеличить поверхность соприкосновения с почвой.

Применяются также удобрения, получаемые из костей животных — костяная мука и костяная зола. И в том и в другом удобрении содержится $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Для почв, не содержащих свободных кислот, необходима *химическая обработка* трёхкальциевых фосфатов для превращения их в более усвояемые гидросоли.

3. Искусственные фосфорные удобрения. Сырьём для искусственных фосфорных удобрений служат природные фосфориты и апатиты.

Фосфориты не являются чистыми фосфатами, а содержат обычно большее или меньшее количество посторонних примесей. Чем меньше примесей, тем фосфориты *богаче* фосфором, и чем больше — тем *беднее* фосфором.

Для сравнения различного рода удобрений по количеству фосфора в технике расчёт ведётся нередко по-старинному, не на фосфор, а на *фосфорную кислоту*, причём под „фосфорной кислотой“ разумеется фосфорный ангидрид P_2O_5 . Фосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ можно рассматривать, как состоящий из 3CaO и P_2O_5 , дигидрофосфорнокальциевую соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — как состоящую из CaO , P_2O_5 и $2\text{H}_2\text{O}$. На тонну каждой соли будут приходиться различные количества P_2O_5 .

В СССР залежи фосфоритов встречаются во многих местах, и обшие их запасы очень велики.

Но наши фосфориты в большинстве случаев *более или менее бедные*. Важнейшие залежи *фосфоритов* в СССР — в верховьях Камы, в Московской области (Егорьевские), в Казахской ССР (Акжубинские залежи), на Украине, близ Каменец-Подольска (Подольские) и в районе Таллина в Эстонской ССР.

Кроме того, недавно открыты громадные и очень богатые залежи фосфоритов в горах Кара-Тау в южном Казахстане. Эти залежи не уступают мировым месторождениям в Африке и США.

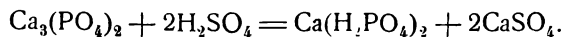
Кроме того, мы обладаем громадным богатством — *apatитами* (стр. 96). Залежи апатитов были открыты в 1923 г. экспедицией Всесоюзной академии наук на Кольском полуострове, в Хибинских горах.

После детального обследования этих залежей в течение 1925 — 1927 гг. выяснилось, что они имеют мировое значение и исключительную промышленную ценность. В последующие годы на Хибинских горах, в почти необитаемой тундре, выросли прогрессные с большевистскими темпами по последнему слову техники грандиозные рудники для разработки высококачественной фосфорной руды, апатита (залежи около 2 млрд. тонн) и других найденных в Хибинах полезных ископаемых, как нефелин, который может применяться для выплавки алюминия, руды титана и др.

По выявленным запасам сырья для производства фосфорных удобрений СССР занимает в настоящее время первое место в мире, обладая примерно 50% мировых запасов фосфатов.

Обычным способом получения из природных фосфатов искусственных фосфорных удобрений является обработка фосфатов *серной кислотой*.

На молекулу трёхкальциевого фосфата берут две молекулы серной кислоты. При реакции получаются однокальциевый фосфат и сернокальциевая соль:



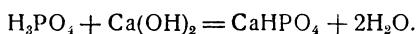
Полученная смесь носит издавна техническое название — *суперфосфат*, что означает „наилучший фосфат“.

Суперфосфат содержит хорошо растворимую однокальциевую соль $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, но имеет тот недостаток, что в нём находится излишний балласт в виде гипса CaSO_4 , который в большинстве случаев для почвы не нужен.

Ввиду этого иногда готовят так называемый *двойной суперфосфат*, который представляет собой однокальциевый фосфат без примеси гипса. Для этого берут на молекулу трёхкальциевого фосфата 3 молекулы кислоты. При реакции получается, как уже было сказано, свободная ортофосфорная кислота (стр. 99). Раствор фильтруется, упаривается, и полученным раствором действуют на новую порцию трёхкальциевого фосфата. Происходит реакция, которую мы наблюдали в нашем опыте (стр. 100):



Если к слитому с осадка гипса раствору фосфорной кислоты прибавить вместо трёхкальциевого фосфата *известь* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из расчёта молекула извести на молекулу кислоты, то получается почти нерастворимый в воде, но растворимый в слабых кислотах *двукальциевый фосфат* CaHPO_4 :



Техническое название этого удобрения — *преципитат*, или осаждённый фосфат. Преципитат также является хорошим фосфорным удобрением.

Кроме этих искусственных фосфорных удобрений, применяется ещё одно ценное фосфорное удобрение, являющееся отходом заводов для передела чугуна на сталь по способу Томаса (см. ниже). Это так называемый *томасов шлак*, или *томасшлак*. В нём содержится фосфор в виде растворимой в слабых кислотах основной фосфорной соли, состав которой $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$. Это как бы соединение соли с основным окислом.

При перевозке, хранении и применении удобрений очень важно, чтобы в удобрениях было как можно меньше посторонних, ненужных веществ, которые и удорожают перевозку удобрений и затрудняют обращение с ними. Важно, чтобы удобрение было возможно более сухое, чтобы оно не поргило и не разсыпало тары (обычно — мешки), чтобы оно было рассыпчато и легко высевалось. Наконец, во многих случаях для удобрения нужен не один фосфор, калий или азот, а два из них или все три элемента.

Поэтому помимо изготовления *более концентрированных удобрений*, т. е. удобрений, содержащих возможно меньше посторонних веществ, как двойной суперфосфат, преципитат, азотноаммониевая соль, лейна-селитра (стр. 86) и др., начали готовить удобрения, содержащие несколько нужных растениям элементов, как в виде химических соединений, так и в виде смесей.

4. Туковая промышленность СССР. Производство искусственных удобрений в дореволюционной России было в зачаточном состоянии, так как они применялись, главным образом, на помещичьих и кулацких землях, да и то редко; в примитивном же, мелком крестьянском хозяйстве почти не применялись. С переходом к индустриализированному и механизированному социалистическому сельскому хозяйству искусственные удобрения приобретают исключительно большое значение. Поэтому наша химическая промышленность должна была проявить большевистские темпы в развитии производства минеральных удобрений. За первую пятилетку были выстроены несколько гигантских химических комбинатов, производящих минеральные туки.

С 1932 г. советское хозяйство уже получило возможность совершенно освободиться от импорта удобрений. История мирового хозяйства не знает такого стремительного и бурного роста в области химической промышленности, как рост туковой промышленности в СССР.

В настоящее время СССР по производству суперфосфата занимает первое место в Европе и второе в мире.

„Мы имеем все условия, необходимые для того, чтобы добиться в ближайшем будущем ежегодного производства зерна в размере 7—8 миллиардов пудов“, — сказал товарищ И. В. Сталин в 1935 г. на совещании передовых комбайнеров и комбайнерок.

Из доклада товарища Молотова на XVIII съезде ВКП(б) мы знаем, что „...Наше зерновое хозяйство успешно справилось с выполнением известного сталинского задания и дало в 1937 г. урожай свыше 7 млрд. пудов зерна“.

Применение искусственных туков на колхозных полях — теперь уже обычное явление. Колхозник знаком с громадной ролью искусственных удобрений в поднятии урожаев и имеет все основания верить в науку.

Помимо постройки всё новых и новых заводов и комбинатов, идёт широкая исследовательская работа над *новыми способами* производства туков, которая открывает широкие перспективы дальнейшего развития туковой промышленности (стр. 68).

5. Группа азота. При изучении соединений фосфора нетрудно заметить химическое сходство фосфора с азотом. Для этого достаточно сопоставить два пахучих газа NH_3 и PH_3 , соединяющихся с кислотами (с образованием солей аммония и фосфония), два твёрдых ангидрида N_2O_5 и P_2O_5 , две кислоты — HNO_3 и HPO_3 .

Азот и фосфор входят *в одну и ту же группу элементов*, к которой принадлежат также *мышьяк* As (атомный вес 75), *сурьма* Sb (атомный вес 122) и *висмут* Bi (атомный вес 209).

Мы остановимся на мышьяке и сурьме.

Мышьяк, как и фосфор, образует несколько аллотропных видоизменений, из которых устойчивым является так называемый металлический мышьяк — твёрдое вещество серого цвета со слабым металлическим блеском, встречающееся в природе. Чаше, однако, встречаются соединения мышьяка с серой и с металлами.

Мышьяк и все его соединения — вещества *ядовитые*.

С водородом мышьяк образует крайне ядовитое газообразное соединение AsH_3 — *мышьяковистый водород*.

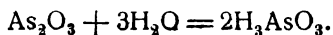
С кислородом мышьяк даёт *мышьяковый ангидрид* As_2O_3 , которому соответствует кислота, сходная с ортофосфорной кислотой — ортомышьяковая кислота H_3AsO_4 . Метамышьяковая кислота HAsO_3 известна только в виде солей.

Мышьяковонатриевая соль Na_3AsO_4 в очень слабом растворе применяется как лекарство, укрепляющее организм (впрыскивание „мышьяка“ под кожу), в больших же дозах эта соль, как и все соединения мышьяка, ядовита.

Кроме мышьякового ангидрида, известен ещё *мышьяковистый ангидрид* As_2O_3 , получающийся при сгорании мышьяка на воздухе.

Мышьяковистый ангидрид в общепитии называется обыкновенно просто мышьяком или *белым мышьяком*. Это белое вещество сладковатого вкуса, очень ядовитое. Оно употребляется для умерщвления зубного нерва при пломбировании испорченных зубов.

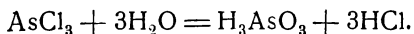
При растворении мышьяковистого ангидрида в воде получается мышьяковистая кислота H_3AsO_3 :



Мышьяковистая кислота — непрочная и известна только в растворе. Соединения мышьяка, вследствие их ядовитости, применяются в *военном деле* как ОВ и в *сельском хозяйстве* — для борьбы с вредителями.

Мышьяк входит в состав *льюисита* (стр. 33) и ряда других ОВ (арсины).

Хлористый мышьяк $AsCl_3$ — жидкость; пары её дымят на воздухе, вследствие реакции с влагой воздуха, сопровождающейся образованием мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 (мельчайшие крупинки) и хлористого водорода:



Хлористый мышьяк применяется в военном деле как ядовитое дымообразующее вещество (ЯДВ).

Для борьбы с *насекомыми* применяются натриевая и кальциевая соли мышьяковистой и ортомышьяковой кислот как для *отравленных приманок*, например, в борьбе с саранчой, так и для *опыления* вредителей полей. Ввиду большой ядовитости этих соединений, их в последнее время применяют не в чистом виде, а в виде незначительной примеси к порошку извести. Такими порошками можно опылять поражённые вредителями пространства с самолётов.

Сурьма образует несколько аллотропных видоизменений, из которых наиболее прочное — металлическая сурьма. Это — серебристо-белый, блестящий, весьма хрупкий металл. Добывается из минерала антимонита — Sb_2S_3 .

Сурьма входит в состав различных *сплавов*: в состав *баббитов* — подшипниковых сплавов; в состав *гарта* — свинцового сплава, из которого отливаются те „свинцовые буквы“ — литеры, которыми печатают в типографии книги; в состав сплава для изготовления охотничьей дроби и др.

С водородом сурьма образует ядовитый *сурьмянистый водород* SbH_3 , с кислородом — *сурьмяный ангидрид* Sb_2O_3 . Известны соли метасурьмяной кислоты $HSbO_3$.

Сравнивая соединения азота, фосфора, мышьяка и сурьмы, мы видим их несомненное химическое сходство, хотя и не так ярко выраженное, как в группе галогенов. Все они в соединениях с водородом *трёхвалентны*, с кислородом образуют соединения и как *трёхвалентные* и как *пятивалентные* элементы, у всех кислородные соединения являются *ангидридами*.

Сравнивая *группу кислорода* с группой *галогенов*, мы отметили ряд отличий элементов той и другой групп (стр. 71).

Если теперь сравнить с этими группами *группу азота*, мы заметим, что все три группы *сходны* между собой *по способности* элементов этих групп *давать кислоты*. Но в то же время в группе азота способность образовывать кислоты, по сравнению с галогенами, проявляется *ещё слабее*, чем в группе кислорода. Так, водородные соединения элементов группы галогенов, как HCl — сильные кислоты, группы серы, как H_2S , — слабые кислоты, в группе же азота водородные соединения типа NH_3 — совсем не имеют кислотных свойств.¹ Кислородные кислоты группы азота, за исключением азотной кислоты, заметно слабее, чем кислоты группы кислорода.

¹ Известна взрывчатая азотистоводородная кислота HN_3 , соли которой, также взрывчатые вещества, называются *азиды*. Азид свинца PbN_3 применяется в военном деле для снаряжения капсулей, взрывающихся от удара. Взрыв капсуля передается заряду пороха, пироксилина и т. д.

В группе азота мы замечаем ещё одну особенность.

Элементы с *наибольшим атомным весом* — мышьяк и особенно сурьма — в виде простых веществ обладают *свойствами металлов*: непрозрачны, имеют металлический блеск, хорошо проводят электрический ток и тепло.

Но по своим соединениям они *являются неметаллами*: образуют ангидриды и кислоты. Однако в то же время сурьма может реагировать с концентрированными кислотами как металл, образуя соединения, имеющие характер солей, как SbCl_3 , $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$. Но эти соединения легко разлагаются водой.

Говоря выше о металлах и неметаллах, мы отметили, что *резкой границы между металлами и неметаллами нет*. Мышьяк и сурьма дают этому яркий пример.

Таким образом в группе азота *свойства, характерные для неметаллов, по мере увеличения атомного веса элементов группы ослабляются, а свойства, характерные для металлов, нарастают*. Азот не имеет никаких признаков металла, он даёт сильную азотную кислоту, фосфорные кислоты уже слабее, мышьяковые ещё слабее, и, наконец, у сурьмы мы находим уже признаки металлических свойств. Последний элемент этой группы — *висмут* — уже и как простое вещество и как элемент — *металл*, дающий ряд солей с кислотами, но в то же время имеющий и некоторые неметаллические свойства, характерные для группы.

В *группе кислорода* элемент с высшим атомным весом — *теллур* Te — как простое вещество также имеет *сходство с металлами* и, будучи по всем своим химическим свойствам неметаллом, даёт с хлором и бромом кристаллические соединения, имеющие характер солей.

Даже в наиболее ярко выраженной неметаллической группе галогенов последний элемент — *йод* — как простое вещество имеет *некоторое подобие металлического* блеска и может давать малопрочные соединения, *подобные солям*, как $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$.

Делая обзор химических свойств изученных элементов по группам, мы видим, что эти *свойства находятся в близкой связи с атомными весами элементов и последовательно изменяются с изменением атомного веса*.

Распределение элементов по их химическим свойствам и по атомным весам лежит в основе современной научной классификации элементов.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. В каком виде встречается в природе фосфор?
2. Какие аллотропные видоизменения фосфора вы знаете и в чём их отличия?
3. Как получается фосфор?
4. Какие применения имеет свободный фосфор?
5. Перечислите химические свойства фосфора.
6. Перечислите фосфорные кислоты и приведите их формулы.
7. Какие соли даёт ортофосфорная кислота?
8. Какое значение имеют соли фосфорных кислот? Какова их растворимость?
9. Назовите искусственные фосфорные удобрения, применяемые в сельском хозяйстве.
10. Характеризуйте туковую промышленность СССР.
11. Какие элементы входят в группу азота? Дайте их краткую характеристику. Какие применения имеют соединения мышьяка?
12. Сравните группу азота с другими известными вам группами элементов.

VI. УГЛЕРОД.

1. Углерод в природе. Углерод образует три аллотропных видоизменения — *уголь, графит* и *алмаз*.

В противоположность знакомым уже нам аллотропным видоизменениям кислорода, серы, фосфора, видоизменения углерода стойки при обыкновенных условиях и сами собою друг в друга не превращаются. В том, что они являются видоизменениями одного и того же элемента, можно убедиться, сжигая их в кислороде. Все они дают при горении *один и тот же продукт* — углекислый газ CO_2 и ничего больше. Кроме того, равные весовые количества угля, графита и алмаза дают одно и то же количество углекислого газа.

Возможны также и превращения одного видоизменения в другое. При сильном накаливании без доступа воздуха алмаз чернеет и постепенно превращается в графит.

Уголь, нагретый без доступа воздуха до температуры 2500° , достигаемой при помощи электрического тока, также превращается в графит.

Из видоизменений углерода только *графит* и *алмаз* встречаются *в природе*. Графит является веществом мало распространённым, алмаз — очень редким. Соединения же углерода весьма распространены.

Углерод является составной частью громадного большинства чрезвычайно разнообразных химических соединений, из которых построены тела *растений и животных*.

Все эти вещества относятся к так называемым *органическим веществам*.

Было время, когда органические вещества противопоставлялись веществам неживой природы — неорганическим („минеральным“) веществам. Считалось, что органические вещества могут вырабатываться только растениями и животными и образуются под влиянием особой „жизненной силы“, присущей живым организмам. Но в первой половине XIX в. было доказано, что органические вещества могут быть получены и *искусственно*, из веществ неживой природы.

В настоящее время на химических заводах готовят искусственно целый ряд веществ, которые раньше получались только из растений, как, например, каучук, красители (синий — индиго и красный — ализарин), многие душистые вещества и т. д. Кроме того, искусственно готовится целый ряд соединений углерода, которые в природе не существуют, но по своему составу подобны природным углеродистым веществам, как искусственные красители (например, анилиновые), искусственные душистые вещества, лекарственные вещества (например, аспирин, сульфидин, стрептоцид), пластические вещества (например, бакелит, целлулоид) и т. д.

Все подобные вещества принято также называть органическими, хотя они в живой природе не существуют. Отдел химии, изучающий соединения углерода (кроме его кислородных соединений и солей угольной кислоты) как естественные, так и искусственные, называется „органической химией“, хотя это название и устарело. Органических веществ, искусственно получаемых в настоящее время, известно несравненно больше, чем естественных. Всех же органических веществ известно в настоящее время свыше миллиона.

Несмотря на отсутствие резкой границы между соединениями углерода и соединениями других элементов, соединения углерода всё же отличаются некоторыми особенностями. Поэтому и создалась особая ветвь химии — органическая химия.

Углерод содержат в своём составе многие *минералы*. В земной коре мы находим в громадных количествах горные породы, представляющие по своему составу углекальциевую соль CaCO_3 , а именно — огромные толщи *известняков* и *мела*, залежи *мрамора* и *известкового шпата* (последние два — кристаллические видоизменения углекальциевой соли). Встречаются и другие природные соли угольной кислоты — минералы: *магнезит* MgCO_3 , *доломит* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, *железистый шпат* FeCO_3 и др.

В недрах земли встречаются также большие залежи *каменных углей*, представляющих собою не свободный углерод, как можно было бы думать на основании их названия, а сложные смеси углеродистых соединений, богатых углеродом. В некоторых каменных углях (антрацитах) содержится до 95% углерода.

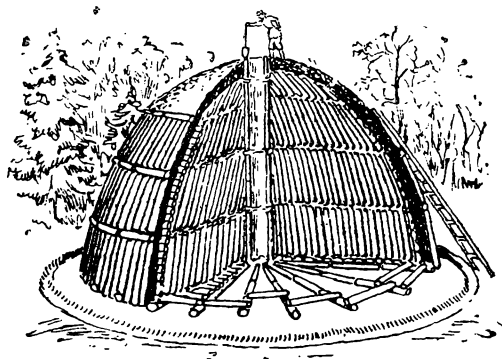


Рис. 69. Костёр для выжигания угля (частично в разрезе).

В *природной воде* обычно содержатся большие или меньшие количества солей угольной кислоты.

Наконец, неизменной составной частью *воздуха* является, как известно, углекислый газ CO_2 .

Прежде чем рассматривать соединения углерода, остановимся более подробно на его аллотропных видоизменениях.

2. Уголь. Уголь получается, как известно, при неполном сгорании и при *сухой перегонке* органических веществ.

Обычный материал для получения угля — дерево. Дерево до сих пор ещё во многих местах обугливается самым примитивным образом: в кострах-кучах, прикрытых землёй (рис. 69).

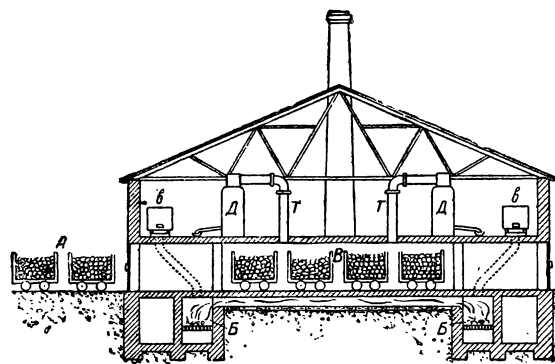


Рис. 70. Завод сухой перегонки дерева (упрощённая схема).

При выжигании больших количеств угля, как, например, для некоторых домен Урала, выжигание ведётся в печах, стенки которых заменяют обкладку костра землёй. Процесс же остаётся, по существу, тем же. Получается только уголь, все же другие ценные продукты сухой перегонки: древесный дёготь, уксусная кислота, древесный спирт и другие вещества пропадают. Поэтому мы начинаем переходить к более рациональному использованию наших древесных ресурсов.

На рис. 70 изображена схема непрерывно действующего американского завода для сухой перегонки дерева. Подобный же завод построен у нас в 1933 г. на реке Аше, на Урале. Завод перерабатывает 200 000 м³ древесины в год.

Перегонка идёт в длинной железной трубе *В*, закрываемой на концах дверцами. Дрова вкатываются в трубу на вагонетках *А* с одного конца, а полученный уголь выкатывается с другого конца. Труба обогревается топками *Б*, в которые топливо забрасывается из вагонеток *в*.

Продукты сухой перегонки выходят по трубам *Г*, сгущаются в холодильниках *Д* и по желобам поступают в приёмники.

Древесный уголь не является чистым аморфным углеродом. В нём содержится некоторая примесь минеральных веществ, остающихся после сгорания угля в виде *зола*. Одна из составных частей зола — поташ K_2CO_3 .

Древесный уголь применяется как топливо, горящее без дыма и дающее много жара в жаровнях, в кузнечных горнах, в самоварах, утюгах и т. п.

Большие количества древесного угля применяются в металлургии для выплавки специальных сортов чугуна, не содержащих обычной вредной примеси серы, которая всегда переходит в чугун из каменноугольного кокса.

Очень важное свойство древесного угля — сгущать на своей поверхности, *адсорбировать*, пары и газы — используется для целей обороны *в противогасах* (стр. 35).

Способность к адсорбции зависит как от твёрдого вещества, так и от адсорбируемого газа. Данное вещество одни газы адсорбирует в большем количестве, другие — в меньшем.

Кроме того, определённое количество данного твёрдого вещества может удержать тем больше данного газа, чем больше поверхность этого твёрдого вещества. Древесный уголь, как уже было сказано (стр. 34), сохраняет пористое строение дерева и, следовательно, имеет очень большую поверхность. Эта пористость может быть ещё увеличена активированием (стр. 34). Поэтому активированный уголь поглощает большие количества газов.

Для того чтобы показать, насколько различно адсорбируются углём различные газы, приведём следующие данные: 1 мл хорошего активированного угля при 15° и атмосферном давлении поглощает:

хлора	494 мл	кислорода	35 мл
аммиака	178 "	азота	11 "
углекислого газа .	97 "	водорода	4,5 "

Активированным углём в настоящее время пользуются не только в военном деле, но и на *производстве* — для удержания паров ценных растворителей, применяемых при производстве искусственного шёлка, целлулоида и т. п.

Если при высушивании какого-нибудь вещества удаляется вода, то пары воды просто выпускают на воздух, не считаясь с их потерей; при удалении же жидкости из вещества, содержащих *ценные растворители*, как бензол, эфир, сероуглерод, приходится заботиться о том, чтобы их уловить и снова возвратить в производство. Для этой цели пары растворителя направляют в башни, наполненные активированным углём, который и адсорбирует эти пары. Затем, для того чтобы извлечь из угля поглощённый растворитель, уголь нагревают или пропускают через него перегретый пар. Уголь отдаёт адсорбированное вещество, которое сгущается в холодильнике и снова поступает в производство. Уголь, отдавший растворитель, после охлаждения опять становится активным и таким образом может служить долгое время.

Активированный уголь может адсорбировать не только газы, но и *растворённые вещества*. Этой способностью обладает и обыкновенный древесный уголь, хотя и в значительно меньшей степени, чем активированный.

■ **Опыт.** В пробирку с раствором краски индиго или лакмуса всыпьте истолчённого в порошок древесного угля и прокипятите. Протфильтруйте жидкость. Она потеряла цвет, так как уголь адсорбировал растворённую краску.■

В *технике* этим свойством активированного угля пользуются, например, для обесцвечивания сахарного сиропа, получаемого на сахарных заводах в процессе производства сахара, имеющего жёлтый цвет. Сироп фильтруют через слой активированного угля. Прежде для этой цели применялся более дорогой костяной уголь.

Активированным углём обесцвечивают и очищают патоку, масла, жиры, вина. Активированным углём можно очищать питьевую воду. Наконец, активированный уголь в виде порошка за последнее время получил большое значение как лекарство (карболен). Его принимают внутрь 2—10 г при катаррах желудка и кишок, при дизентерии, брюшном тифе, холере.

Кроме того, он применяется (10—25 г на приём) при отравлении ядами, например рыбным ядом, колбасным ядом и т. п. Активированный уголь поглощает ядовитое вещество и спасает человека от смерти.

Читая книгу, многие, вероятно, не подозревают, что она напечатана при помощи угля — *сажи*, получающейся при неполном сгорании жиров, масел, нефти и т. п. веществ, горящих коптящим пламенем. Сажа — главная составная часть краски, применяемой в печатном деле — типографской краски.

Сажа применяется как чёрная краска и в малярном деле. Наши галоши черны, потому что к каучуку примешана сажа.

Сажа, как и древесный уголь, состоит главным образом из чёрного аморфного углерода.

Кокс по отношению к каменному углю является тем же, чем древесный уголь по отношению к дереву. Это уголь, полученный из каменного угля. Кокс содержит золы значительно больше, чем древесный уголь.

3. Алмаз и графит. Алмаз и графит встречаются в природе.

Алмаз — кристаллическое вещество. Встречается в очень небольших количествах и в очень немногих местах, главным образом в Южной Африке, в Южной Америке, в Индии. Находимые в природе алмазы — на первый взгляд довольно невзрачные камешки, обычно небольших размеров (рис. 71, наверху отдельный, хорошо образованный крупный кристалл). Самые большие алмазы, крайне редко встречающиеся, — величиною с куриное яйцо. Характерный блеск алмазов обнаруживается только после шлифовки и полировки. Светлые и прозрачные алмазы ценятся как украшения. Гранёные алмазы определённой формы называются бриллиантами. Бывают алмазы, окрашенные примесями и даже совсем чёрные, непрозрачные.

Алмаз — *самое твёрдое из известных веществ*; шлифовать и полировать алмаз можно только алмазным же порошком. Благодаря своей твёрдости алмазы применяются в *технике* для резки стекла, для резки, обтачивания и сверления самых твёрдых камней и других твёрдых веществ. На рис. 72 изображён конец *алмазного бура*, которым можно сверлить самые твёрдые горные породы при добычании нефти, при устройстве шахт, тоннелей и т. п.

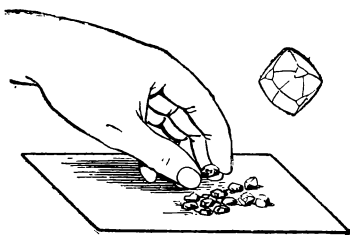


Рис. 71. Алмазы.

Графит — непрозрачное кристаллическое вещество, более распространённое, чем алмаз, и встречается в сравнительно больших количествах.

В СССР графит встречается на Украине, в Сибири (около Иркутска и в Красноярском крае в районе г. Туруханска, на реке Курейке) и в других местах.

Графит *мягок* и легко раслаивается на тончайшие плоские чешуйки, которые хорошо пристают к бумаге, почему графит применяется для приготовления карандашей. Мелкий порошок графита смешивается с мелким порошком глины, и из смеси прессуются палочки. Чем меньше глины, тем карандаш мягче.

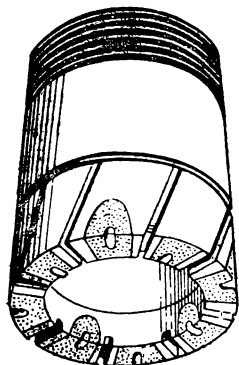
Хотя графит и может гореть в чистом кислороде при сильном накаливании, но в воздухе он очень *огнестоек*. Поэтому графит в смеси с глиной применяется для изготовления тиглей, в которых на заводах плавят металлы.

Графит проводит электрический ток и применяется для изготовления электродов.

Наконец, графит, смешанный с маслом, является хорошим смазочным материалом. Его плоские чешуйки легко скользят одна по другой и уменьшают трение. Трущиеся деревянные поверхности просто натирают порошком графита.

Уголь превращается в графит при очень сильном накаливании в электрической печи. Этим способом готовится из кокса искусственный графит.

Рис. 72. Наконечник, или так называемая коронка алмазного бура.



4. Болотный газ. Водородных соединений углерода известно очень много — более 1000. Мы познакомимся здесь лишь с одним представителем углеводородов — болотным газом, с другими же углеводородами встретимся в курсе органической химии.

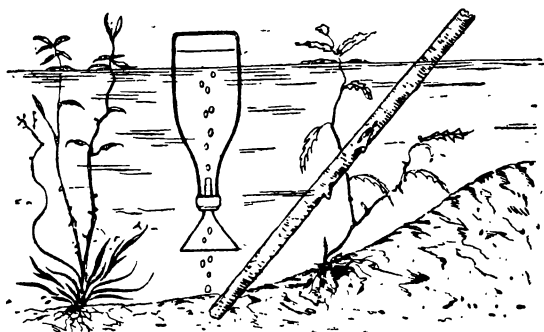


Рис. 73. Собираение болотного газа.

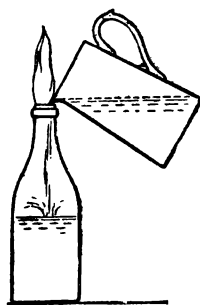


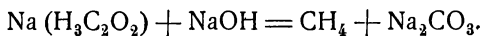
Рис. 74. Горение болотного газа.

Простейший по составу углеводород — *болотный газ*, или *метан*, CH_4 — образуется при разложении растительных и животных остатков без доступа воздуха.

Болотный газ часто выделяется со дна болот и стоячих вод. Он поднимается пузырями, если пошевелить илистое дно озера палкой или веслом. Газ этот можно зажечь, поднеся к пузырям зажжённую спичку. Газ вспыхивает мало светящимся пламенем.

Задача. Если вам случится быть летом в местности, где имеется стоячая вода, соберите болотный газ в бутылку. Для этого наполните бутылку водой и под водой вставьте в неё воронку. Держите бутылку с воронкой книзу отверстия и, шевеля палкой дно озера или болота, собирайте газ в бутылку, как показано на рис. 73. Вынув затем бутылку из воды, зажгите газ и, вливая в бутылку воду, вытесните его из бутылки (рис. 74).

В *лаборатории* болотный газ можно получить нагреванием смеси уксуснонатриевой соли с едким натром (или со смесью едкого натра с известью):



Метан — бесцветный, не имеющий запаха горючий газ.

Смесь метана с воздухом *сильно взрывает!*

Для опыта газ собирают в толстостенную бутылку (из-под лимонада) над водой (рис. 75). Бутылку перед опытом измеряют и наливают в неё столько воды, чтобы она занимала примерно $\frac{1}{10}$ часть. Таким образом

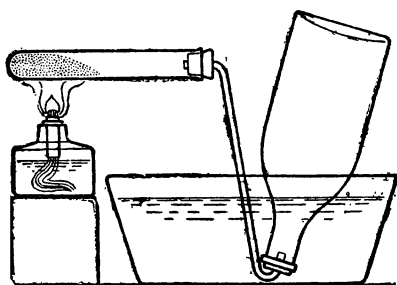


Рис. 75. Наполнение болотным газом бутылки.

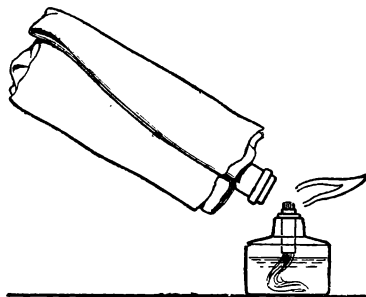


Рис. 76. Взрыв болотного газа.

после впускания в бутылку болотного газа получится смесь 1 объёма газа с 9 объёмами воздуха (10% метана), которая взрывается наиболее сильно.¹

Бутылку закрывают под водой пробкой и обвёртывают полотенцем на случай, если бы бутылку разорвало. Затем, открыв пробку, сейчас же подносят отверстие бутылки к огню (рис. 76). Происходит взрыв.

Метан выделяется из пластов каменного угля в каменноугольных коях, где он носит название — *рудничный газ*. Прделанный опыт показывает, что смесь метана с воздухом представляет большую опасность. При зажигании в коях огня легко может произойти *взрыв рудничного газа*, от которого гибнут сотни людей. Они гибнут не только от пламени взрыва, оттого огненного урагана раскалённых газов, который пронесится в коях, от страшных ударов взрыва, от подземных пожаров угля и деревянных креплений, но также и от происходящих обвалов и разрушения всех устройств рудника и, больше всего, от образующейся при взрыве окиси углерода CO (угарный газ), которая расплзается по руднику и отравляет всех, кто находится в непосредственной близости от места взрыва.

Во избежание взрывов стараются как можно лучше проветривать рудники при помощи системы вентиляции. При взрывных работах применяются антигризутные (не вызывающие взрыва рудничного газа) взрывчатые

¹ При содержании метана меньше 5,5% и больше 13,5% взрывы не происходят.

вещества, предупреждают всякую возможность зажигания в рудниках огня или образования искры в электрических устройствах. Лампочки рудокопов снабжаются предохранительными приспособлениями, которые строжайше воспрещается снимать.

Само собою понятно, что зажигание спички, курение в рудниках являются самыми тяжёлыми преступлениями.

Устройство *предохранительной рудничной лампы* основано на следующем явлении.

■ **Опыт.** Зажгите спиртовую лампочку и опустите на пламя лампочки медную сетку (рис. 77). Пламя не проходит сквозь сетку.

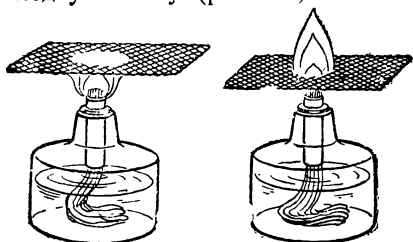


Рис. 77, 78. Опыты с медной сеткой.

Загасите лампочку и поместите сетку так, чтобы она касалась фитиля лампочки. Приблизьте к сетке над фитилём зажжённую спичку. Спирт загорается над сеткой (рис. 78), но вниз горение не распространяется. Сетку можно приподнять. Пламя некоторое время держится над сеткой.

Если в первом опыте (рис. 77) поднести горящую спичку к сетке над пламенем, то горение начинается и над сеткой. ■

Описанные опыты показывают, что пары спирта свободно проходят сквозь сетку, пламя же не проходит. Объясняется это тем, что *медь — хороший проводник тепла*. Тепло от пламени быстро отводится сеткой во все стороны и отдаётся окружающему воздуху. Таким образом температура горящих паров понижается ниже температуры их воспламенения, и горение прекращается.

Сетка может остановить не только распространение пламени, но и распространение взрыва смеси горючего газа с воздухом.

На этом основано устройство *предохранительной рудничной лампы*, изобретённой английским учёным Дэви (Davy, 1778 — 1829). Лампа Дэви (рис. 79) — масляная, горящая без стекла. Пламя лампы окружено медной сеткой. Взрывчатая смесь, проходя сквозь сетку в лампу, может дать внутри лампы вспышку, которая наружу не распространяется. На рис. 80 изображена более усовершенствованная лампа, снабжённая стеклом и потому дающая больше света.

Когда в воздухе появляется примесь рудничного газа, пламя лампы начинает гореть неровно, колебаться, коптеть. Если прикрутить фитиль, то над светящим пламенем лампы появляется голубое пламя — „ореол“. По величине ореола можно судить о содержании метана в воздухе (рис. 81). При 5,5—6% метана внутри лампы происходит взрыв смеси, и лампа гаснет.

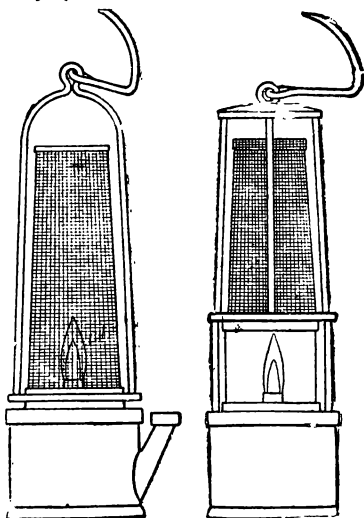


Рис. 79.
Лампа
Дэви.

Рис. 80. Усовершенствованная
рудничная
лампа.

Заметив, что количество рудничного газа велико, рабочий останавливает работу и спешит сообщить о необходимости усилить вентиляцию.

Лампа выдаётся рабочему перед спуском в шахту зажжённая и запёртая ключом, чтобы её нельзя было в шахте открыть.

Существует ещё несколько систем более усовершенствованных ламп, на которых мы останавливаться не будем.

Следует ещё упомянуть, что *метан* представляет главную составную часть *естественных горючих газов*, выделяющихся из земли в нефтеносных местностях и в других местах (земляные газы).

5. Окись углерода. Из соединений углерода с кислородом мы остановимся на окиси углерода.

Окись углерода, или *угарный газ*, — бесцветный газ, немного легче воздуха, очень мало растворимый в воде. С водой не соединяется и не является ангидридом кислоты. Окись углерода — *несолеобразующий окисел*.

Окись углерода очень *опасный яд*, действующий непосредственно на нервную систему человека. Кроме того, окись углерода вступает в соединение с гемоглобином, входящим в состав красных шариков крови. Роль гемоглобина в жизнедеятельности организма заключается в том, что он переносит кислород от лёгких к другим органам и тканям организма. Гемоглобин образует в лёгких непрочное соединение с кислородом, которое разносится кровью по всем частям тела. Соединение постепенно разлагается, гемоглобин снова поступает в лёгкие, где опять соединяется с кислородом, и т. д.

Соединившись с окисью углерода, гемоглобин уже теряет способность соединяться с кислородом. Получившееся соединение разлагается очень медленно, и, если не приняты вовремя меры, отравившийся окисью углерода человек умирает как бы от удушья. Отравившегося прежде всего необходимо вынести на чистый воздух (не на холод). Иногда приходится прибегать к искусственному дыханию, вдыханию кислорода, пока окись углерода постепенно не выделится из организма.

Воздух, содержащий 0,06% по объёму окиси углерода, уже ядовит. Содержание в воздухе около 0,09% окиси углерода вызывает головную боль и тошноту. При 0,15% воздух уже опасен для жизни. При 1% можно в короткое время отравиться на смерть.

Работа с окисью углерода в лаборатории возможна только в том случае, если имеется *хороший вытяжной шкаф*.

Окись углерода получается при пропускании углекислого газа через сильно нагретый уголь. Углерод отнимает от молекулы углекислого газа атом кислорода, и получаются две молекулы окиси углерода:

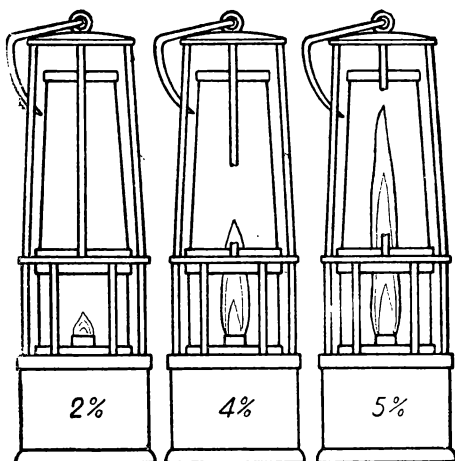
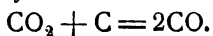


Рис. 81. Ореолы над пламенем рудничной лампы при различных количествах рудничного газа в воздухе.

Чем сильнее накалён уголь, тем более окиси углерода образуется. При слабом накаливании угля она совсем не образуется.

Получить окись углерода можно так: уголь помещается в железную трубку *A* (рис. 82), и трубка накаливается на жаровне *B*. Через накалённую трубку пропускается углекислый газ, получаемый (в приборе слева) действием соляной кислоты на мрамор. В трубке углекислый газ реагирует с углём, образуя окись углерода. Избыток углекислого

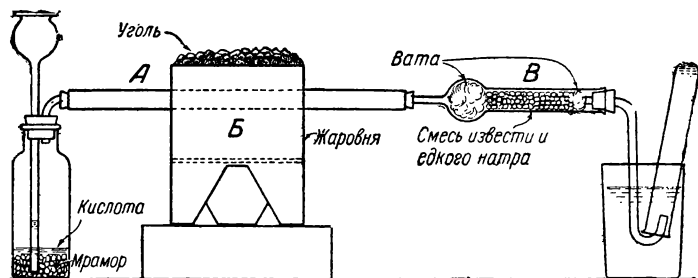
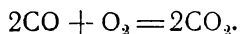


Рис. 82. Получение окиси углерода.

газа удерживается смесью едкого натра с известью в трубке *B*. Образующаяся окись углерода собирается в пробирку над водой. Окись углерода горит голубым пламенем.

Пламя горячей окиси углерода можно видеть при топке печи. Это голубые огоньки, которые заметны над горящим углём, когда дрова уже сгорели, но остаётся ещё много раскалённых углей. Эти же огоньки видны в самоваре, когда в нём ещё много раскалённых углей.

При горении окиси углерода получается углекислый газ CO_2 :



Каким же образом получается окись углерода в самоваре? Представим себе самовар в разрезе (рис. 83). Внутренняя труба его наполнена раскалёнными углями. Снизу через решётку входит воздух. При горении угля образуется углекислый газ, который в выше лежащих слоях накалённого угля вступает с ним в реакцию, образуя окись углерода.

Окись углерода через самоварную трубу уносится в дымоход кухонной плиты и т. п.

Если с самовара снять трубу раньше, чем уголь „прогорит“, т. е. раньше, чем количество его значительно уменьшится, то образующаяся окись углерода будет отчасти сгорать за счёт проникающего сверху воздуха (голубые огоньки над углём в самоваре), частью же будет попадать в помещение, и люди могут отравиться — угореть. Если же угля в самоваре останется мало, то количества проникающего через нижнее отверстие воздуха будет достаточно, чтобы образующаяся окись углерода сгорала нацело, да и образовываться её будет очень мало, так как уголь будет охватываться воздухом и почти нацело сгорать в углекислый газ.

Окись углерода не будет получаться и в том случае, если самовар с большим количеством угля прикрыть крышкой. Благодаря уменьшению притока воздуха температура угля понизится, и образование окиси углерода прекратится.

Рис. 84, 85, 86 показывают, при каких условиях образуется окись углерода в комнатной печи.

На рис. 84 углей в печи много. Труба открыта. Воздух входит во все отверстия в дверце и вокруг неё. При горении угля образуется углекислый газ, который в верхних слоях кучи накалённого угля вступает в реакцию с углём, образуя окись углерода. Выходя на поверхность кучи угля, окись углерода сгорает в притекающем воздухе — голубые огоньки над углём. Углекислый газ вместе с азотом воздуха уносится в трубу.

На рис. 85 труба закрыта раньше времени, пока ещё угля много и он сильно накалён. Снизу в печь поступает холодный воздух, тёплые же продукты горения и азот воздуха, не имея выхода в трубу, выходят наружу через щели над дверкой. Образующаяся, как и в первом случае, окись углерода уже не сгорает, так как нет достаточного притока воздуха, и вместе с углекислым газом и азотом выходит наружу.

На рис. 86 труба закрыта во-время, когда угля осталось немного. Он расплыван тонким слоем по поду печи и поэтому не так накалён, как в том случае, когда он лежит кучей. Окиси углерода не образуется или образуется мало, и поступающего снизу воздуха достаточно для её сгорания. Из печи через щели выделяется только неядовитый углекислый газ. Теперь ясно, почему нельзя закрывать печь, пока угля ещё много и он сильно накалён.

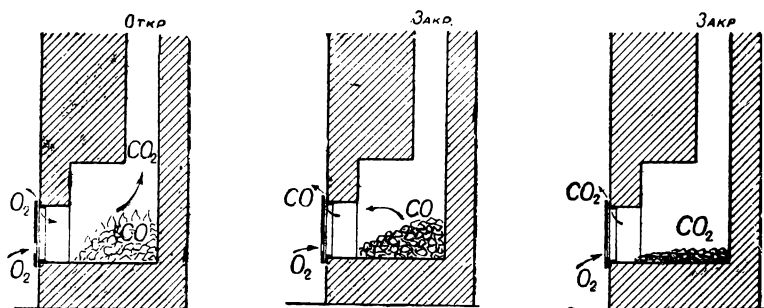


Рис. 84, 85, 86. Образование окиси углерода и углекислого газа в комнатной печи (разрез).

Поучительно сделать такой опыт: когда угля в печи останется уже немного, собрать его в кучу — над ним сейчас же появятся голубые огоньки горячей окиси углерода. Если затем разровнять тот же уголь равномерным слоем по всему поду печи, уголь делается более тёмным и огоньки над углем пропадут. Условий соприкосновения углекислого газа с накалённым слоем угля уже не будет, и образование окиси углерода прекратится.

На этом примере видно, что для ясного понимания такого, казалось бы, простого процесса, как топка печи, и для сознательного управления этим процессом необходимо знакомство со свойствами и условиями образования получающихся при реакции веществ.

Над изучением условий образования окиси углерода работал целый ряд учёных.

Следует остановиться ещё на вопросе о том, может ли „пахнуть угаром“? Ведь окись углерода сама по себе не имеет запаха. Откуда же составилось такое мнение, что угар пахнет? Дело здесь в том, что наилучшие условия для образования окиси углерода — большое количество угля и его высокая температура. А это бывает тогда, когда дрова почти нацело обуглились и остались лишь одна-две небольшие головешки, дающие дым.

Мы чувствуем характерный запах дыма. В то же время в воздух попадает и окись углерода. Таким образом, замечая запах дыма, мы одновременно можем и угорать. Дым нас „предупреждает“ о возможности отравиться окисью углерода.

Однако окись углерода может образоваться не в меньшем количестве и тогда, когда имеется только чистый уголь, головешки все сгорели и дымом не пахнет. В таких случаях человек угорает совершенно незаметно и может отравиться на смерть.

Следует ещё отметить, что окись углерода образуется при сухой перегонке дерева, а следовательно, и при горении дерева при малом доступе воздуха. Эти условия также могут создаться в рано закрытой печи, в которой осталось много головешек, или в самоваре с непрогретым углем.

Изучение свойств окиси углерода показывает, что при сгорании её выделяется большое количество тепла, что температура пламени её очень высока — около 1400°. Поэтому при топке печей необходимо так регулировать приток воздуха, чтобы окись углерода не улетала в трубу, так как это будет прямой убыток. Нужно, чтобы вся образующаяся

в печи окись углерода тут же сгорала и отдавала своё тепло топкам печи. За этим особенно важно следить в топках заводских печей, где сжигаются громадные количества топлива и где особенно важно нацело использовать даваемое им тепло.

Знание свойств окиси углерода позволило использовать этот страшно ядовитый газ для технических целей в качестве топлива. В технике окись углерода получается в тех же условиях, как она образуется в самоваре, только в большем масштабе.

На рис. 87 изображён простейший газогенератор — аппарат для получения окиси углерода.

Если поместить в газогенератор большой слой кокса, разжечь его и вдуть снизу воздух, то кокс разгорается, сгорая в углекислый газ. Когда

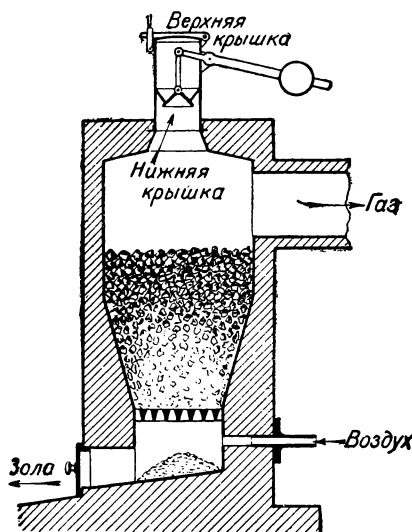


Рис. 87. Схема газогенератора.

кокс сильно накалится, то в верхних слоях, где нет избытка воздуха, начинается образование окиси углерода (стр. 113).

В результате получается смесь окиси углерода с небольшим количеством углекислого газа и с азотом воздуха. Эта смесь носит название генераторный газ. Этот газ из газогенератора направляется по трубам в печи, где и сжигается. По мере сгорания кокса он добавляется в газогенератор через верхнюю воронку, прикрытую двумя крышками, для того чтобы ядовитая окись углерода не могла проникать в помещение. Сначала открывается верхняя крышка и в воронку насыпается кокс, затем верхняя крышка закрывается и опускается вниз нижняя конусообразная крышка. Топливо проваливается в газогенератор, после чего конус опять поднимается.

Если вместо кокса брать каменный уголь, то к окиси углерода и азоту примешивается ещё некоторое количество горючих продуктов сухой перегонки каменного угля. Устраивают газогенераторы и для дров (например, газогенераторы на автомашинах) и для других видов топлива.

Генераторный газ применяется там, где нужно сильное и равномерное нагревание, например, для „варки“ стекла, для плавки стали.

Если в газогенератор с сильно накалившимся коксом вместо воздуха вдвухать пары воды, то получается смесь окиси углерода с водородом — *водяной газ*:



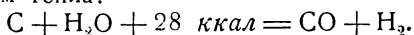
Реакцию между накалившимся углем и водой можно наблюдать на следующем опыте. В пробирку, наполненную водой и опрокинутую в чашку с водой, вставляют под водой вороночку. Затем под вороночку подводят раскаленный в жаровне или взятый из топящейся печи уголь (рис. 88). От угля в пробирку поднимается несколько пузырьков газа. Если повторить опыт много раз, то можно собрать несколько кубических сантиметров газа.

Это водяной газ. При поджигании его получается голубоватое пламя.

Водяной газ состоит из двух *горючих* газов, тогда как генераторный газ содержит значительную примесь негорючего азота. Поэтому водяной газ даёт при сгорании гораздо больше тепла, чем генераторный, или, как его иногда называют, „воздушный“ газ.

1 м³ генераторного газа даёт при сгорании 1000 — 1100 ккал, 1 м³ водяного газа — около 3000 ккал тепла.

Но водяной газ нельзя получать из газогенератора непрерывно. Реакция между углём и парами воды — *эндотермическая* (стр. 95), т. е. идёт с поглощением тепла:



Поэтому, после небольшого периода вдвухания паров воды, необходимо продувать через газогенератор воздух, пока кокс опять не раскалится; затем снова вдвухается пар и т. д. Обыкновенно работают параллельно несколько газогенераторов, дающих вместе непрерывный ток газа.

Можно получать также *смешанный*, или *полуводяной*, газ, вдвухая в газогенератор одновременно и воздух и пары воды в таком количестве, чтобы не слишком понижать температуру угля.

Окись углерода в настоящее время широко применяется не только как *топливо*, но и как *полупродукт* для некоторых производств, например, метилового спирта и других спиртов. Припомним также применение генераторного и водяного газов при синтезе аммиака (стр. 91).

Нередко бывают случаи отравления окисью углерода при утечке газов из труб и печей.

Окись углерода содержится в *светильном газе*. Поэтому там, где светильным газом пользуются для нагревания и освещения, необходимо следить, чтобы пока газ не горит, газовые краны были хорошо закрыты. Известен целый ряд случаев отравления светильным газом.

Кроме того, окись углерода образуется в *двигателях внутреннего сгорания*, почему наблюдаются случаи отравления окисью углерода

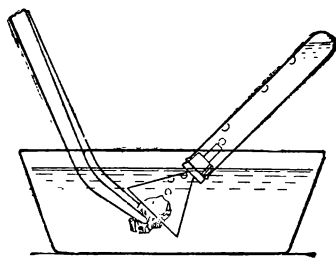


Рис. 88. Получение водяного газа.

в плохо проветриваемых гаражах. При взрывах рудничных газов в каменноугольных копях также образуется окись углерода, что влечёт массовые отравления рудокопов. Окисью углерода могут отравляться пожарные, так как при пожарах в дыме всегда содержатся значительные количества окиси углерода.

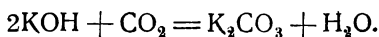
Наконец, окись углерода образуется при взрывах бездымного пороха и других взрывчатых веществ. В боевых условиях окись углерода может скопляться и вызывать отравление при стрельбе из закрытых оборо-

нительных сооружений — блиндажей, башен кораблей и т. п., а также после происходящих поблизости от закрытых сооружений взрывов снарядов и бомб, начинённых тротилом, мелинитом и т. п. ВВ. При взрыве этих веществ образуется большие количества окиси углерода.

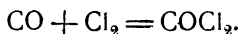
Всё это необходимо иметь ввиду для того, чтобы, с одной стороны, не допускать выделения СО (внимательное отношение ко всем установкам, где имеется окись углерода, хорошая вентиляция, своевременный ремонт) и, с другой стороны, для того; чтобы предотвратить возможность отравления в тех случаях, когда неизбежно приходится дышать содержащим окись углерода воз-

духом, как при внезапном выделении окиси углерода в помещении, в рудниках после взрывов, на пожарах, в боевых условиях и т. п.

Ввиду того, что окись углерода является окислом несолеобразующим, мало деятельным химически и плохо адсорбируемым углём, долгое время не удавалось найти подходящего материала для противогаса, который предохранял бы от отравления окисью углерода. Но в конце концов удалось воспользоваться способностью окиси углерода соединяться с кислородом при обыкновенной температуре в присутствии катализаторов. В качестве катализатора применяется придуманная в США смесь, состоящая из 60% двуокиси марганца MnO_2 и 40% окиси меди CuO , известная под названием *гопкалит*. Проходя через противогаз, окись углерода окисляется кислородом воздуха в углекислый газ, который легко поглотить щёлочью:



Окись углерода может соединяться с хлором, образуя *фосген* $COCl_2$:



Эта реакция хорошо идёт на солнечном свете, откуда и происходит название „фосген“, что значит „светорождённый“.

В технике при получении фосгена пользуются в качестве катализатора активированным углём.

Фосген — бесцветный газ со своеобразным неприятным запахом, напоминающим запах гнилого сена, в 3,3 раза тяжелее воздуха. Фосген ниже $+8^\circ$ превращается в жидкость.

Фосген обладает сильными удушающими свойствами. Он, как и хлор, поражает дыхательные пути и слизистые оболочки глаз, носа и горла, но, кроме того, ещё и ядовит. Действие фосгена вначале сходно с действием хлора. При вдыхании фосгена начинается сильный кашель, слезо-

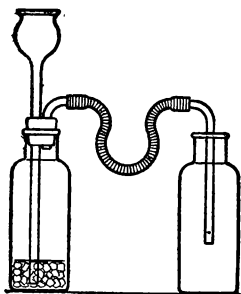


Рис. 89. Наполнение банки углекислым газом.

течение, слюнотечение и т. п. Но как только отравленный фосгеном попадает на чистый воздух, все болезненные симптомы проходят, и у больного появляется ошибочное убеждение в том, что всякая опасность миновала. Однако после 12—24 часов начинаются вновь болезненные явления, и в результате может наступить смерть.

При продолжительном вдыхании даже небольших количеств фосгена он как бы накапливается в организме, пока не появятся признаки серьезного отравления. Эти „коварные“ свойства фосгена делают его чрезвычайно опасным отравляющим веществом. Он применялся в качестве ОВ во время мировой войны 1914—1918 гг.

В мирной жизни фосген играет важную роль в красочной промышленности, так как служит одним из материалов для фабрикации обширного класса анилиновых красителей.

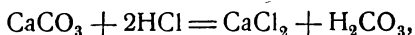
Фосген применяется также для борьбы с некоторыми видами вредителей сельского хозяйства.

6. Углекислый газ. Углекислый газ, как мы уже знаем, образуется при горении угля и органических соединений в кислороде и в воздухе. При этом углекислый газ получается смешанным с избытком кислорода или с газами воздуха.

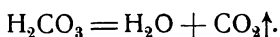
Для получения более или менее чистого углекислого газа в лабораториях чаще всего пользуются реакцией между углекальцевой солью CaCO_3 и соляной кислотой.

В качестве углекальцевой соли берут обыкновенно *мрамор*.

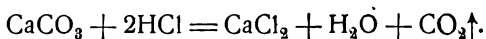
Реакцию получения CO_2 мы можем изобразить в виде двух последовательно происходящих реакций. Сначала происходит реакция обмена, и получается угольная кислота H_2CO_3 :



но *угольная кислота*, подобно сернистой кислоте H_2SO_3 , — вещество весьма *непрочное* и в условиях опыта разлагается на H_2O и CO_2 :



Оба равенства вместе дают:



Реакция идёт очень легко при обыкновенной температуре. Для получения CO_2 поэтому применяются те же самые приборы, что для получения водорода.

Углекислый газ, как известно, *тяжелее воздуха*. Поэтому его можно собирать по способу вытеснения воздуха.

■ **Опыт 1.** Соберите приборчик, как на рис. 89. В приборчик поместите кусочки мрамора и прилейте разбавленной соляной кислоты.

При помощи зажжённой лучинки испытывайте, наполнилась ли баночка углекислым газом.

Когда баночка наполнится, сильно втяните в себя углекислый газ носом. Вы убедитесь, что углекислый газ имеет некоторый запах. Он, как говорят, „бьёт в нос“. Это такое же ощущение, как от лимонада.

Всосите немного углекислого газа в рот через опущенную в баночку с газом стеклянную трубку. Углекислый газ, или, вернее, образующаяся при растворении его в слюне угольная кислота, имеет кисловатый вкус.

Наполните баночку углекислым газом и, осторожно наклонив её над другой баночкой, перелейте в неё углекислый газ (рис. 90). Закрыв вторую баночку ладонью, убедитесь при помощи горящей лучинки, что в первой баночке углекислого газа не осталось. Затем испытайте газ во второй баночке — лучинка гаснет; а прилитая известковая вода мутнеет. ■

Углекислый газ примерно в *полтора раза тяжелее воздуха*.

1 л воздуха при нормальных условиях весит около 1,3 г, 1 л углекислого газа — около 2 г.

Углекислый газ *довольно хорошо растворяется в воде*.

■ **Опыт 2.** Наполните баночку углекислым газом. Влейте в неё до $\frac{1}{3}$ воды и, закрыв плотно ладонью (рис. 91), сильно взболтайте.

Углекислый газ растворяется в воде, давление в баночке понижается, и давление атмосферы баночка придавливается к ладони — „присасывается“.

В одном объёме воды при комнатной температуре растворяется около одного объёма углекислого газа.

Влейте в баночку, в которой находится полученный вами раствор углекислого газа в воде, немного фиолетового раствора лакмуса и взболтайте — лакмус краснеет.

Напишите равенство реакции соединения углекислого газа с водой. ■

Углекислый газ можно при обыкновенной температуре превратить в *жидкость*, подвергнув его давлению около 60 атмосфер. Сжиженный углекислый газ хранится в стальных баллонах.

По своим химическим свойствам углекислый газ является *ангидридом угольной кислоты*. Он представляет собою вещество прочное. Поэтому обычные горючие вещества гаснут в углекислом газе.

Углекислый газ не является ядом, но его нельзя назвать веществом совершенно безвредным. При вдыхании значительных количеств углекислого газа замечается головокружение, стеснение в груди, шум в ушах, сонливость.

При большом содержании углекислого газа в воздухе — свыше 20% — человек начинает задыхаться вследствие недостатка кислорода.

Часто наблюдаются случаи смерти от углекислого газа, когда люди спускаются без предосторожностей в люки, подвалы, ямы, колодцы, где вследствие гниения и других причин скопляется углекислый газ. Прежде чем спускаться в подобные места, необходимо сначала опустить туда на верёвке фонарь с горящей свечой и, если свеча гаснет, ни в коем случае не спускаться без предварительного проветривания.

Углекислый газ может быть получен действием кислот на различные соли угольной кислоты.

■ **Опыт 3.** Насыпьте в пробирки по несколько крупинок соды Na_2CO_3 , поташа K_2CO_3 , углекислой соли MgCO_3 . В одну пробирку положите кусочек мрамора (известняка или мела) CaCO_3 .

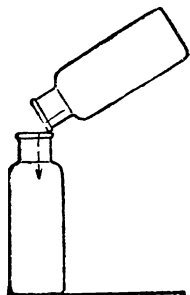


Рис. 90. Переливание углекислого газа.

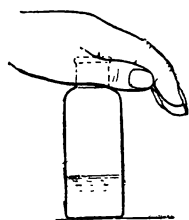


Рис. 91. Растворимость углекислого газа в воде.

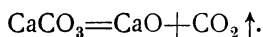
Прилейте во все пробирки серной кислоты (1 : 5). Наблюдайте происходящее вспенивание.

Обратите внимание на то, что между мрамором и серной кислотой реакция идёт только в первый момент, а затем быстро прекращается.

Напишите равенства происходящих реакций. ■

Реакция между мрамором и серной кислотой быстро прекращается вследствие образования на поверхности мрамора малорастворимой сернокальциевой соли CaSO_4 , которая препятствует дальнейшему действию кислоты.

Углекислый газ получается также при *накаливании некоторых солей угольной кислоты*. Способностью солей угольной кислоты разлагаться при нагревании пользуются на практике как для получения углекислого газа, так и для получения окислов соответствующих металлов, например, при выжигании извести CaO из известняка или мрамора:



В природе углекислый газ образуется при горении, гниении, дыхании, брожении. Углекислый газ выделяется водой многих *источников*, как, например, нарзан в Кисловодске на Кавказе; он выделяется из трещин в земной коре в вулканических местностях, при извержениях вулканов.

Общее количество углекислого газа, выделяющегося при всех указанных процессах,—громадно. Между тем, содержание углекислого газа в воздухе остаётся более или менее постоянным—0,03—0,04% по объёму. Это объясняется тем, что в природе одновременно протекают процессы, при которых углекислый газ удаляется из атмосферы.

Углекислый газ, как известно из курса ботаники, служит для *питания растений*.

Углекислый газ принимает участие в „*выветривании*“ *горных пород*, переводя соединения кремния в соли угольной кислоты, вымываемые водой.

Наконец, часть углекислого газа *поглощается морской водой* и микроскопическими водорослями океана.

Процессы, при которых выделяется и поглощается углекислый газ, уравнивают друг друга, почему количество углекислого газа в атмосфере и остаётся более или менее постоянным.

7. Применения углекислого газа. Углекислый газ имеет многочисленные применения.

Как газ, не поддерживающий горения обычных горючих веществ, углекислый газ применяется для *тушения пожаров*, особенно, когда загораются такие вещества, которые водой заливать нельзя: нефть, керосин, бензин. Эти вещества легче воды и при заливании водой всплывают на её поверхность и продолжают гореть.

■ **Опыт.** Попробуйте загасить углекислым газом горящий бензин.

Наполните углекислым газом большую банку для варенья, деревянную или картонную коробку и т. п. (рис. 92). Налейте в стакан или, лучше, в жестяную коробку из-под консервов и т. п. немного бензина и зажгите. Попробуйте погасить бензин,

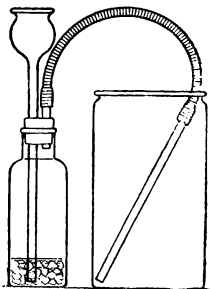


Рис. 92. Наполнение углекислым газом банки.

вливая в банку воду. Бензин не гаснет. Поднесите к горящему бензину банку с углекислым газом и быстро опрокиньте её над горящим бензином (рис. 93). Бензин сразу же гаснет.

Если вы зажигаете бензин не в жестянке, а в стакане, поставьте его не прямо на стол, а на сковородку или тарелку с песком, на случай, если бы стакан лопнул. Слянку с бензином во время опыта следует убрать подальше. На случай неудачи пламя бензина можно потушить, закрыв банку тряпкой или засыпав песком, который должен быть наготове. ■

На практике при тушении пожаров углекислый газ обычно получается в тот момент, когда он нужен. Для этого служат так называемые *огнетушители*. Один из подобных огнетушителей изображён на рис. 94 в разрезе. Это большой железный цилиндр *А*, наполненный раствором углекислой соли Na_2CO_3 (сода). В верхней части сосуда находится решётчатая коробка *Р*, в которую помещена запаянная стеклянная трубка *Т* с раствором соляной кислоты. Сосуд завинчен крышкой *К*, в которую вставлен штифт с головкой *Ш*. Наконец, в верхней части цилиндра имеется носик *Н*.

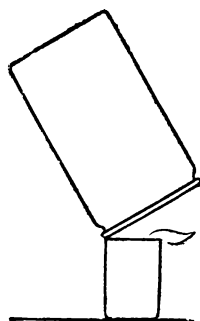


Рис. 93. Тушение углекислым газом горящего бензина.

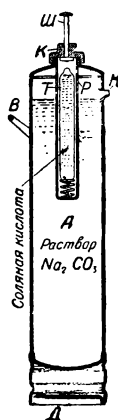


Рис. 94. Огнетушитель.

Если перевернуть огнетушитель, держа за вделанную в дно ручку *Д*, и сильно ударить головкой штифта *Ш* о пол, то штифт входит внутрь, трубка с кислотой разбивается и начинается знаковая уже нам реакция между содой и соляной кислотой. Вся жидкость внутри огнетушителя начинает шипеть. Углекислый газ, поднимающийся вверх, сильно давит на поверхность жидкости (рис. 95), и шипящая, пенная, непрерывно выделяющая углекислый газ жидкость сильной струёй выбрасывается из огнетушителя. Выделяемая жидкостью пена покрывает горящий предмет, углекислый газ оттесняет воздух, и горение прекращается.

Огнетушитель держат одной рукой за ручку в дне, другой — за боковую ручку и направляют струю на пламя снизу (рис. 96). Огнетушитель особенно полезен в самом начале пожара. Очень много пожаров предотвращается там, где есть огнетушители. Бывший в употреблении огнетушитель можно зарядить снова, и он опять будет готов к работе.

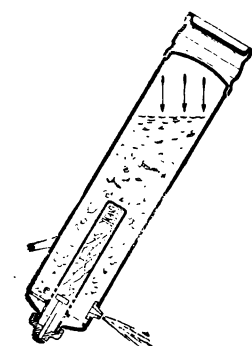


Рис. 95. Огнетушитель в действии.

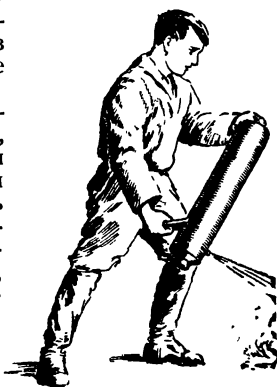


Рис. 96. Способ употребления огнетушителя.

Большие количества углекислого газа применяются для приготовления *шипучих напитков* — сельтерской во-

ды, лимонада, сидра и т. п. В бутылку с соответствующим раствором углекислый газ накачивается под давлением, и бутылка сейчас же затыкается пробкой. При вынимании пробки углекислый газ выходит из бутылки, дав-

ление делается равным атмосферному, содержащийся в растворе углекислый газ начинает выделяться, и напиток шипит и пенится, так как растворимость газа с понижением давления уменьшается.

Температура кипения сжиженного углекислого газа —78°. Поэтому, выпуская струю сжиженного углекислого газа из перевернутого кверху дном баллона, можно получить очень *низкую температуру*, чем также пользуются на практике. Кипящая жидкость охлаждается всё сильнее и сильнее и, наконец, превращается в твёрдую снегообразную массу. Эта масса постепенно испаряется, оставаясь всё время твёрдой, не переходя в жидкое состояние. Если эту снегообразную массу спрессовать и поместить в деревянный ящик, то она испаряется очень медленно, всё время сохраняя температуру —78°. Не так давно американцы стали применять такую „твёрдую углекислоту“ вместо льда, для охлаждения перевозимых по железным дорогам скоропортящихся продуктов, и называют её „сухой лёд“. Сухой лёд не требует никаких приспособлений. Он кладётся непосредственно между ящиками с товаром, без опасения его подмочить. Заводы сухого льда работают в Москве, в Ленинграде и в других городах. Несомненно, что применение сухого льда будет быстро расти.

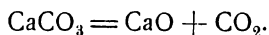
Твёрдый угольный ангидрид применяется также для тушения пожаров в тех случаях, когда раствор соды обыкновенного огнетушителя мог бы испортить ценные предметы, а также для тушения загоревшихся проводов и электрических моторов, так как жидкость дала бы при тушении короткое замыкание.

Имеются особые огнетушители, состоящие из баллона с жидким угольным ангидридом и приспособления для выбрасывания образующегося при быстром испарении сжиженного газа „сухого снега“.

Сильное понижение температуры при испарении сжиженного углекислого газа используется также в холодильных машинах.

Большие количества углекислого газа потребляются при *производстве соды* (о чём будет сказано ниже) и при многих других химических производствах. Известен ещё целый ряд различных применений углекислого газа.

В технике углекислый газ готовится не только действием кислот на известняки, но и *обжиганием известняков* при высокой температуре. Мы уже знаем, что известняки обжигают для получения извести:

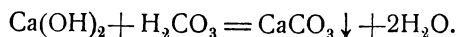


При обжигании в соответственно устроенных печах можно использовать и выделяющийся при этом углекислый газ.

8. Угольная кислота и её соли. Углекислый газ, как уже известно, есть *ангидрид*. Растворяясь в воде, он даёт угольную кислоту. Угольная кислота — вещество очень *непрочное*, и в чистом виде, не в растворе, её получить не удаётся.

Раствор CO_2 имеет слабо кислую реакцию на лакмус и слегка кисловат на вкус. С некоторыми металлами, например с магнием, насыщенный водный раствор угольного ангидрида, хотя и слабо, но выделяет водород.

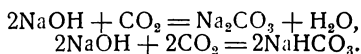
Поэтому раствор CO_2 в воде мы можем считать раствором *угольной кислоты*, которая, судя по составу её многочисленных солей, имеет состав H_2CO_3 . Раствор H_2CO_3 в воде вступает в реакцию с основаниями, образуя соли. Так, если к раствору извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ прилить раствора H_2CO_3 или пропускать газообразный CO_2 , то получается, как известно, осадок нерастворимой в воде соли CaCO_3 :



Кроме углекальциевой соли CaCO_3 , нам уже встречался целый ряд солей угольной кислоты: сода Na_2CO_3 , поташ K_2CO_3 , углебариевая соль BaCO_3 и др.

Угольная кислота как *двуосновная* может образовать *гидросоли* (кислые соли). Гидроугленатриевая соль NaHCO_3 известна в общежитии под названием — „питьевая сода“ (её принимают внутрь как лекарство) или *двууглекислая сода*.

Если насыщать углекислым газом раствор едкого натра, то на одно и то же количество едкого натра для образования кислой соли придётся затратить вдвое больше углекислого газа, чем для образования средней соли:



Отсюда и происходит название „двууглекислая“ сода.

Нормальные соли угольной кислоты называются иначе *карбонаты*, *гидросоли* (кислые соли) — *бикарбонаты*.

Угольная кислота принадлежит к числу *очень слабых кислот*. С примерами слабых кислот мы уже встречались (сероводород, сернистая кислота). Слабыми кислотами вообще называются такие кислоты, у которых свойства кислот выражены не резко. Растворы слабых кислот при действии на такие металлы, как магний, цинк и т. д., выделяют водород сравнительно медленно, на лакмус действуют слабо, электрический ток проводят значительно хуже, чем растворы сильных кислот.

Сильные кислоты — соляная HCl , бромистоводородная HBr , азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 . *Слабые кислоты* — сернистая H_2SO_3 , метафосфорная HPO_3 , ортофосфорная H_3PO_4 , плавиковая H_2F_2 . *Очень слабые кислоты* — угольная H_2CO_3 , уксусная $\text{H}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$, сероводородная H_2S .

Среди оснований, как и среди кислот, различают сильные и слабые основания. *Сильные основания* — едкие щёлочи: NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Растворы их сильно действуют на лакмус, сравнительно хорошо проводят электрический ток и сильно реагируют с кислотами.

Слабые основания — нерастворимые в воде гидраты окислов металлов, не обладающие свойствами едких щёлочей.

Напомним сказанное (стр. 14) относительно реакции различных солей на лакмус и другие индикаторы.

Соли, образованные *сильными кислотами* и *сильными основаниями*, как NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3 , — имеют *нейтральную реакцию*.

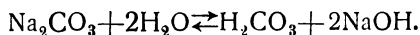
Соли, образованные *сильными кислотами* и *слабыми основаниями*, как AlCl_3 , CuSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, — имеют *кислую реакцию*.

Соли, образованные *сильными основаниями* и *слабыми кислотами*, как Na_2CO_3 , K_2S , $\text{K}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_3)$, — имеют *щелочную реакцию*.

К этому следует ещё добавить, что очень слабые кислоты с очень слабыми основаниями часто совсем *не образуют солей*.

Все эти случаи, когда соли не имеют нейтральной реакции или совсем не получаются, могут быть объяснены *реакцией между солью и водой*, называемой *реакцией гидролиза*. Реакция гидролиза обратна реакции нейтрализации. При гидролизе соль и вода дают основание и кислоту.

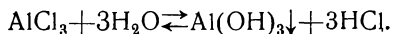
Возьмём для примера соль сильного основания и слабой кислоты — *угленатриевую соль* Na_2CO_3 . При растворении её в воде происходит не идущая до конца реакция между солью и водой:



В растворе получаются небольшие количества слабой угольной кислоты и сильного основания — едкого натра. Поэтому индикаторы, на

которые угольная кислота действует слабо, а едкий натр — сильно, показывают *щелочную* реакцию.

При растворении *хлористого алюминия* происходит такая реакция:

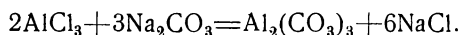


В растворе получаются ничтожные количества почти нерастворимого в воде и не действующего на индикаторы гидрата окиси алюминия и сильная соляная кислота. Соль имеет *кислую* реакцию на лакмус.

Наблюдать явление гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты можно на углеалюминиевой соли.

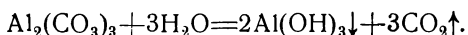
■ **Опыт 1.** Слейте растворы AlCl_3 и Na_2CO_3 . ■

По равенству реакции должна была бы получиться углеалюминиевая соль:



В пробирке же получается характерный осадок гидрата окиси алюминия.

Это можно объяснить тем, что в данном случае в *первый момент* получается при реакции обмена *углеалюминиевая соль*, которая затем сейчас же вступает в реакцию с водой, причём эта реакция идёт уже до конца:



Таким образом в тех случаях, когда должна была бы получиться соль слабого основания и слабой кислоты, *гидролиз идёт до конца*, и в итоге получается гидрат окиси металла.

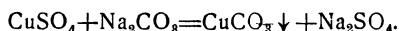
Иногда образовавшийся при гидролизе гидрат окиси металла вступает в реакцию с получившейся при реакции обмена солью, ещё не подвергшейся гидролизу. При этом получаются так называемые *гидроксо-соли*, или *основные соли*.

■ **Опыт 2.** Для опыта возьмите отвешенные количества медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и угленатриевой соли — кристаллической $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или сухой, безводной Na_2CO_3 . Рассчитайте молекулярные веса солей. Отвесьте 25 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Рассчитайте, сколько граммов $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (или Na_2CO_3) нужно отвесить, если для реакции на две граммолекулы медного купороса нужно взять одну граммолекулу соды. Отвешивайте с точностью до 0,1 г.

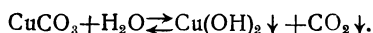
Растворите каждую соль в $\frac{1}{2}$ пробирки воды. Слейте растворы в фарфоровой чашке или в химическом стаканчике.

Вы заметите образование голубого осадка, который быстро начинает зеленеть, причём жидкость пенится (выделение углекислого газа). Слегка нагревайте раствор (не кипятите!), пока не прекратится выделение углекислого газа.

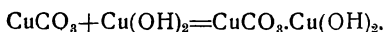
Полученный зелёный осадок отфильтруйте и оставьте сохнуть на воздухе. ■ Образование основной углемедной, или гидроксуглемедной, соли можно объяснить следующим образом. В первый момент медный купорос с содой дал углемедную соль CuCO_3 :



При гидролизе углемедной соли сейчас же получится голубой осадок гидрата окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

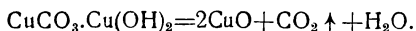


Гидрат окиси меди, реагируя с углемедной солью CuCO_3 , дал основную соль:

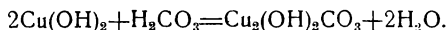


Основная соль $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, или $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ — это та зелёная соль, которой мы пользовались при первом знакомстве с реакцией разложения и которую обыкновенно называют просто „углемедная соль“.

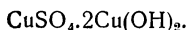
Теперь ясно, почему при разложении углемедной соли получается, кроме окиси меди и углекислого газа, ещё вода:



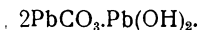
Основные соли представляют собой как бы соединения соли с основанием. Их можно рассматривать так же, как продукты *неполного замещения* гидроксидов оснований кислотными остатками:



Основных солей известно очень много. Так, например, при продолжительном **кипячении** раствора медного купороса происходит гидролиз и получается **зелёный кристаллический осадок** основной соли состава:



Приливая раствор угленатриевой соли к раствору азотносвинцовой соли, мы получаем белый осадок основной углесвинцовой соли:



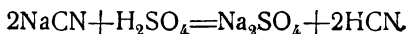
Это так называемые свинцовые белила, белая краска, которая ввиду её ядовитости в СССР не применяется.

9. Азотные соединения углерода. При температуре около 2000° азот может соединяться с углеродом, образуя бесцветный газ **циан**, молекула которого имеет состав C_2N_2 . Этот газ очень ядовит. Практического применения не имеет.

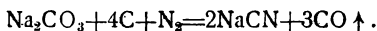
Большое техническое и военное значение имеют: синильная, или цианистоводородная, кислота HCN и её соли — цианистые металлы.

Синильная кислота — бесцветная, очень низко кипящая (при 26°) жидкость, обладающая характерным запахом горького миндаля.

Получается она действием кислот на её соли, например, на **цианистый натрий** NaCN :



Цианистый натрий можно получить путём пропускания азота через печь, в которой нагревается смесь соды Na_2CO_3 с углём и с примесью катализатора (железа):



Синильная кислота — одна из самых слабых кислот. Она значительно слабее угольной кислоты. Соли её и щелочных металлов Na и K имеют щелочную реакцию.

Синильная кислота является одним из самых сильных ядов. Смертельная доза её 0,05 г. Смерть наступает через несколько секунд после приёма внутрь. Вдыхание воздуха, содержащего более 0,1 миллиграмма в литре, также смертельно.

Поэтому во время мировой войны 1914—1918 гг. были сделаны попытки применить синильную кислоту как ОВ. Однако эти попытки не дали ожидаемых результатов, так как пары синильной кислоты легче воздуха и быстро рассеиваются. Однако есть сведения, что в Германии после войны был сделан ряд исследований с целью найти такие примеси к синильной кислоте, которые „утяжеляли“ бы ее пары и таким образом удерживали бы их у поверхности земли. Не исключена возможность, что пары синильной кислоты будут применены нашими врагами, если они рискнут начать химическую войну. Поэтому содержащиеся в противогазе химические поглотители рассчитаны на нейтрализацию синильной кислоты.

В мирной жизни пары синильной кислоты применяют для борьбы с вредителями ценных фруктовых деревьев. Дерево покрывается брезентом, под который впускают небольшое количество паров синильной кислоты, и все вредители быстро погибают.

Соли синильной кислоты, как цианистый калий KCN и цианистый натрий NaCN, являются также крайне ядовитыми веществами.

Цианистый натрий имеет очень важное применение при добывании золота из россыпей. Раствор его вступает в непосредственную реакцию с золотом. Оно образует с NaCN сложные растворимые в воде соединения, из которых золото затем легко может быть выделено.

Таким образом удаётся извлечь из золотоносного песка даже очень мелкие частички золота, которые невозможно отделить механическими способами.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. В виде каких веществ встречается углерод в природе?
2. Какие вещества являются видоизменениями углерода, и как доказать, что они состоят из одного и того же элемента?
3. Укажите нахождение в природе, получение, свойства и применение угля, алмаза и графита.
4. Приведите примеры явления адсорбции.
5. Как производится активирование угля?
6. Что такое метан, и как он образуется?
7. На чём основано устройство рудничной лампы?
8. Какой газ может являться причиной больших количеств жертв при взрывах рудничного газа?
9. В каких случаях возможно отравление окисью углерода? Укажите средства защиты от окиси углерода.
10. Для чего применяются и как получают генераторный, водяной и смешанный газы? Напишите равенства реакций.
11. Какое ОВ получается из окиси углерода? Перечислите его свойства.
12. Опишите способы получения, свойства и применения углекислого газа.
13. Каково содержание углекислого газа в воздухе, и почему оно почти не меняется?
14. Рассчитайте, сколько весовых частей углекислого газа может быть получено из 100 в. ч. кристаллической соды и сколько — из 100 в. ч. бикарбоната.
15. Приведите три примера реакции гидролиза.
16. Назовите три соли, имеющие щелочную реакцию, и три соли, имеющие кислую реакцию на лакмус.
17. Какие соединения, содержащие азот, образует углерод?
18. Как получается синильная кислота, какой ее состав и возможное применение?
19. Какое значение имеют соли синильной кислоты?

VII. КРЕМНИЙ.

Углерод, так же как и другие рассмотренные нами элементы, не стоит особняком. Есть ряд элементов, имеющих с ним химическое сходство.

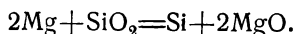
Из элементов, сходных с углеродом, мы остановимся на кремнии.

Кремний играет столь же важную роль в мире минералов, как углерод — в мире живых организмов. Песок, глина и большинство других горных пород состоят преимущественно из различных соединений кремния. На долю кремния приходится больше четверти массы земной коры. После кислорода кремний самый распространенный на земле элемент.

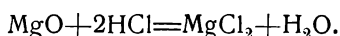
1. Кремний как простое вещество. В свободном виде кремний в природе не найден. Он может быть получен из его кислородного соеди-

нения—*двуокиси кремния* SiO_2 . Белый, так называемый кварцевый, песок представляет собой двуокись кремния.

Если смешать измельчённый в порошок кварцевый песок с порошком *магния* и сильно нагреть смесь в одном месте (в смесь, помещённую в железный тигель, вставляя ленту магния и зажигают — рис. 97), то происходит бурная реакция:



Окись магния можно удалить, обработав продукты реакции соляной кислотой; окись магния реагирует с кислотой, образуя растворимый в воде хлористый магний:



После удаления окиси магния остаётся *кремний*. Он представляет собой тёмнобурый *аморфный порошок*.

Обрабатывая смесь кремния с окисью магния кислотой, мы замечаем, помимо растворения окиси магния, ещё совершенно неожиданное явление: выделение *газа*, каждый пузырёк которого, поднимаясь на поверхность жидкости, даёт *сильную вспышку*. Объясняется это следующим образом. При взаимодействии между двуокисью кремния и магнием идёт побочная реакция — получающийся кремний частично вступает в реакцию с магнием, образуя *кремнистый магний* Mg_2Si . При взаимодействии же кремнистого магния с соляной кислотой получается *кремнистый водород* SiH_4 .

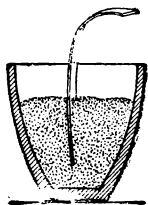
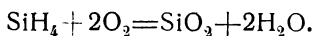
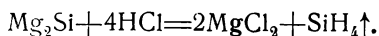


Рис. 97. Получение кремния (разрез).

Кремнистый же водород сам собою загорается на воздухе:



Кроме *аморфного кремния*, известно и *кристаллическое видоизменение* кремния — тёмные, с металлическим блеском кристаллы, похожие на графит, но очень твёрдые (чертят стекло).

При обыкновенной температуре кремний соединяется только с фтором, при нагревании же вступает в соединение: с хлором, кислородом, азотом, серой и некоторыми металлами.

Образуются соединения: четырёхфтористый кремний SiF_4 , четырёххлористый кремний SiCl_4 , двуокись кремния SiO_2 , азотистый кремний Si_3N_4 , двусернистый кремний SiS_2 , кремнистый кальций Ca_2Si и т. п.

2. Кремнезём. Кислородное соединение кремния — двуокись кремния SiO_2 , или *кремнезём*, — широко распространено в земной коре.

Кремнезём встречается как в аморфном, так и в кристаллическом видоизменениях. Примером аморфного кремнезёма может служить так называемая *инфузорная земля*, или *трепел*, — отложения остатков скелетов водорослей отдалённых геологических эпох.

Примером кристаллического кремнезёма может служить минерал *кварц*. Как было сказано, „белый“ песок представляет собой зёрна кварца. Обыкновенный песок также состоит из зёрен кварца; различная окраска его зависит от присутствия примесей (главным образом соединений железа). Кварц в виде прозрачных и бесцветных кристаллов носит

название *горного хрусталя* (рис. 98). Прозрачный кварц, окрашенный примесями в тёмный цвет, называется дымчатым топазом, в фиолетово-розовый — аметистом.

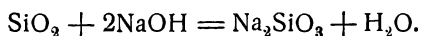
Чаще всего кварц встречается не в виде крупных отдельных кристаллов, а в виде сплошных масс, состоящих из тесно спаянных между собой мелких кристаллов.

Кварц при сильном нагревании сначала постепенно размягчается (как стекло) и, наконец, плавится при очень высокой температуре (1710°). Расплавленный кварц при охлаждении постепенно загустевает и затем застывает в прозрачную стекловидную массу, называемую *кварцевым стеклом*. Из него изготовляют посуду для химических работ, требующих сильного нагревания и резких изменений температуры. Накалённая кварцевая посуда, в противоположность стеклянной, не трескается даже при быстром охлаждении в холодной воде. Эта особенность кварца объясняется тем, что его коэффициент теплового расширения очень мал.

Кремень, от которого происходит название „кремний“, на первый взгляд кажущийся аморфным, представляет смесь мелкокристаллического кварца с аморфным гидратом кремнеёма. Такой же состав имеют и некоторые другие минералы.

Следует отметить *агат*, применяемый как очень твёрдый камень в технике, и окрашенные примесями в различные цвета *яшмы*, идущие на изготовление художественных изделий и украшений.

3. Кремниевые кислоты и их соли. Кремний принадлежит к неметаллам. Кремнезём SiO_2 , как уже известно, является ангидридом. Он вступает в реакцию с основаниями. При *сплавлении* кремнезёма с едкими щёлочами NaOH и KOH образуются соли метакремниевой кислоты H_2SiO_3 , например:

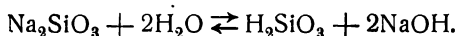


Получаемое полупрозрачное стекловидное вещество — кремнатриевая соль — растворимо в воде, почему оно и называется *растворимым стеклом*.

Растворимое стекло имеет щелочную реакцию на лакмус.

■ **Опыт 1.** Раствор Na_2SiO_3 (или K_2SiO_3) испытайте лакмусной бумажкой. ■

Щелочная реакция водного раствора Na_2SiO_3 (или K_2SiO_3) указывает на то, что *метакремниевая кислота*, подобно угольной, — *кислота слабая*. Соли метакремниевой кислоты и сильных оснований, как NaOH и KOH , в растворе *гидролизуются*:



Растворимое стекло применяется для приготовления конторского клея, различных замазок и цементов, для пропитки пористых камней в строительном деле, в красильном и ситценабивном производствах как протрава для закрепления красителей и т. д.

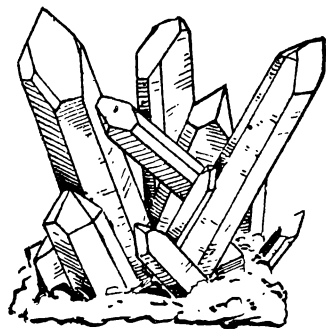


Рис. 98. Кристаллы горного хрусталя.

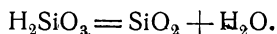
Метакремниевую кислоту *нельзя получить прямым соединением двуокиси кремния с водой*.

Метакремниевая кислота получается при реакции обмена её соли с другой кислотой (т. е. тем же способом, каким мы получали соляную и азотную кислоты из их солей).

■ **Опыт 2.** В пробирку с растворимым стеклом бросьте *лакмусную бумажку* и прибавляйте по каплям, размешивая палочкой, разбавленную соляную кислоту, пока реакция не станет *слабо кислой*. Оставьте пробирку стоять минут 10—15. Наблюдайте *выпадение кремниевой кислоты* в виде студенистой массы.

Напишите равенство реакции. ■

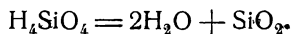
Метакремниевая кислота — *аморфное твёрдое вещество*. В чистом виде её получить не удаётся. При высушивании она постепенно теряет воду и при прокаливании окончательно распадается на двуокись кремния и воду:



Из *солей* метакремниевой кислоты в воде растворимы только соли щелочных металлов — натрия и калия.

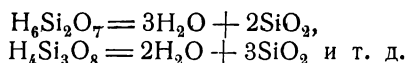
Кислоту состава H_2SiO_3 можно представить себе как результат взаимодействия одной молекулы воды с одной молекулой двуокиси кремния.

Кроме метакремниевой кислоты, известна ещё *ортокремниевая кислота* H_4SiO_4 , которую можно себе представить как результат взаимодействия двух молекул воды с одной молекулой двуокиси кремния:



Эта кислота так же, как и метакремниевая кислота, неизвестна в чистом виде.

Судя по составу ряда минералов, должен существовать ещё *целый ряд кремниевых кислот*, которые соответствуют соединениям различного числа молекул кремнезёма с различным числом молекул воды, например:



В свободном виде ни одна из этих кислот не получена.

Соли различных кремниевых кислот называются — *силикаты* (кремний Si по-латыни — силициум). Силикаты весьма распространены в природе: они входят в состав большинства горных пород.

Природные соли метакремниевой кислоты носят название *метасиликаты*, соли ортокремниевой кислоты — *ортосиликаты*, соли других кремниевых кислот — *полисиликаты*.

Примером метасиликатов могут служить минералы *авгиты*, имеющие состав $\text{MgCa}(\text{SiO}_3)_2$ (часть магния в авгитах нередко бывает замещена железом). Августы — минералы чёрного цвета, часто встречаются в весьма распространённых лавах — базальтах.

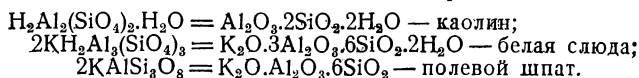
Примером ортосиликатов служит минерал *оливин*, имеющий состав Mg_2SiO_4 (часть магния в нём обычно бывает замещена железом). С оливиновыми горными породами часто бывают связаны коренные месторождения драгоценного металла платины Pt.

К ортосиликатам относятся также *слюды*, например, белая слюда, имеющая состав $\text{KH}_2\text{Al}_3(\text{SiO}_4)_3$, *каолин* (белая глина), состав которого $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и ряд других минералов.

Примером полисиликатов могут служить *полевые шпаты*, как ортоклаз, имеющий состав KAlSi_3O_8 .

Большинство силикатов имеет очень сложный состав, причём состав соответствующих кислот не всегда известен. Поэтому принято писать формулы силикатов иначе, чем обычные формулы солей. Силикаты рассматривают как бы состоящими из отдельных окислов.

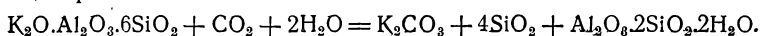
Например, состав приведённых выше силикатов изображается так:



Одним из распространённых силикатов является глина. Чистая белая глина, или *каолин*, редко встречается в природе. Обычно глина окрашена в различные цвета, благодаря примеси других соединений (большей частью — соединений железа).

Минералы и горные породы, образующие земную кору, не остаются неизменными. На поверхности земли они подвергаются химическому воздействию воды и воздуха, постепенно разрушаются, или, как говорят, *химически выветриваются*. При этом из силикатов образуются менее сложные вещества — углекалиевая соль, кремнезём (песок) и каолин (глина).

Примером химического выветривания может служить выветривание полевого шпата под действием воды и углекислого газа воздуха, которое можно выразить следующим равенством:



Все природные глины представляют собой продукты разрушения более сложных силикатов.

В результате выветривания горных пород и накопления органических остатков образовалась *почва*.

Процессы химического выветривания не прекращаются в почве и сейчас: сложные силикаты продолжают разрушаться, в результате чего в почве накапливаются кремнезём, глина и растворимые соли калия. Кроме того, вследствие гниения остатков организмов в почве образуются перегнойные вещества, поселяются бактерии, своей деятельностью производящие в почве ещё более глубокие химические изменения.

Происходящие в почве процессы химического выветривания *играют большую роль в жизни растений*. Так, например, входящий в состав некоторых сложных силикатов калий не может быть усвоен корнями растений, так как сложные силикаты нерастворимы в воде. При разрушении же силикатов образуются соли калия, растворимые в воде и легко усвояемые растениями.

4. Силикаты в промышленности. С древних времён соединения кремния использовались человеком. Свои первые орудия человек делал из кремня, посуду и различную утварь — из глины, постройки возводил из глины, из песчаника, представляющего зёрна кварца, цементированные глиной, известняком и т. п. Хотя из многих областей промышленной деятельности человека силикаты были вытеснены металлом и соединениями других элементов, тем не менее их роль в современном народном хозяйстве огромна.

Из соединений кремния вырабатываются кирпичи, различные глиняные и фарфоровые изделия, стекло, цемент и т. п. Всё это составляет большую и весьма важную отрасль народного хозяйства — силикатную промышленность.

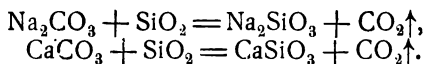
Силикатная промышленность играет важную роль в социалистическом строительстве: большие количества силикатных изделий требуются для постройки новых заводов, фабрик, жилищ, для производства химической аппаратуры (баки, трубы, целлариусы, поглотительные башни и т. п.), электротехнических принадлежностей, посуды для удовлетворения бытовых потребностей населения и т. п.

Производство различных изделий из глины, или *керамика*, основано на следующих свойствах глины. Будучи замешана с водой, глина даёт пластическое тесто, из которого можно формовать различные изделия. Если после высушивания эти изделия подвергнуть обжигу, т. е. нагреванию в печах до высокой температуры (выше 800°), то глина выделяет воду и превращается в твёрдое вещество, которое уже больше не присоединяет к себе воды и не обладает пластичностью.

Из белых сортов глины делают фарфоровые и фаянсовые изделия, из менее чистых, содержащих соли железа — глиняную посуду, гончарные трубы, кирпичи, черепицу и т. п., которые после обжига всегда бывают окрашены окисью железа в более или менее жёлтый или красный цвет.

Стекольная промышленность была известна уже в глубокой древности. При раскопках древних египетских городов, которые существовали более чем 3000 лет до нашего времени, найдены различные стеклянные предметы. Однако в древности стекло было очень дорогим. Ещё в XIV в. застеклённые окна были редкостью и встречались лишь в домах богачей.

Обычными исходными материалами для „стекловарения“ являются песок SiO_2 , сода Na_2CO_3 или поташ K_2CO_3 и известняк CaCO_3 . Смесь веществ нагревается при очень высокой температуре (до 1400°). При этом кремниевый ангидрид вытесняет угольный ангидрид и получаются силикаты натрия и кальция:



Образовавшиеся силикаты дают сплав с кремнезёмом SiO_2 , который всегда берётся в избытке, и получается стекло.

Таким образом, в состав обыкновенного стекла, из которого изготавливаются склянки, колбы, оконное стекло, входят, кроме двуокиси кремния, силикаты натрия и кальция. Для приготовления тугоплавкого стекла, вместо соды, берут поташ K_2CO_3 . Следовательно, силикат натрия заменяется силикатом калия K_2SiO_3 .

В состав хрустального стекла, „хрустала“, вместо силиката кальция, вводят силикат свинца PbSiO_3 (CaCO_3 заменяется PbO).

Для приготовления *бесцветного* стекла требуется совершенно чистый кварц. Если применять жёлтый песок, то стекло получается зеленоватого или желтоватого цвета (бутылочное стекло), благодаря примеси силикатов железа.

Для приготовления *цветного* стекла к обычным материалам прибавляют небольшие количества различных окислов; так, прибавка закиси кобальта CoO даёт синее стекло, окиси хрома Cr_2O_3 или окиси меди CuO — зелёное и т. д.

Стекло не имеет определённой температуры плавления, и при остывании расплавленного стекла оно загустевает постепенно. Из полужидкого стекла выдувают бутылки, колбы и т. д., вытягивают машинами пластины оконного стекла, отливают толстое зеркальное стекло, прессуют различную посуду и другие изделия.

К силикатной промышленности относится также производство *цемента*. Цемент является важным *вяжущим материалом*. Приготовленное из цемента и воды тесто постепенно отвердевает и превращается в весьма твёрдую массу, прочно скрепляющую („связывающую“) различные предметы, например, кирпичи.

Есть сорта цемента, затвердевающие не только на воздухе, но и под водой, и поэтому пригодные для различных подводных сооружений.

Цемент получается обжиганием смеси известняка и глины в специальных печах. В некоторых местах встречается природная смесь глины и известняка в виде горной породы *мергеля*, соотношение частей в котором такое, какое требуется для изготовления цемента. Мощные залежи таких мергелей находятся, например, недалеко от Новороссийска, где имеются большие цементные заводы.

При обжиге мергеля или искусственной смеси известняка и глины получаются безводные соединения — силикат кальция $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, соединения окиси кальция с окислами алюминия и железа: $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и др. Спёкшуюся при обжиге массу (клинкер) размалывают в очень мелкий порошок — цемент. При замешивании цемента с водой безводные соединения переходят в гидраты, застывающие в сплошную аморфную массу цемента, в которой частично образуются и кристаллические соединения,

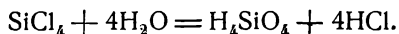
Смешивая цемент с песком, гравием, щебнем, получают бетон. Из бетона и железобетона (бетон с железным остовом внутри) возводят различные сооружения — огромные здания, мосты, молы и т. п.

Теория схватывания (твердения) цемента ещё не вполне установлена, но практика изготовления цемента и бетона достигла большого совершенства.

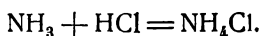
5. Сходство кремния с углеродом. Сравнивая химические свойства кремния и углерода, мы видим, что оба элемента весьма сходны друг с другом. У обоих элементов мы находим *слабо выраженные неметаллические свойства*: и тот и другой элемент образуют слабые кислоты. Угольному ангидриду CO_2 соответствует кремниевый ангидрид SiO_2 ; метану CH_4 — кремневодород SiH_4 .

Хлористые соединения углерода и кремния также выражаются сходными формулами: CCl_4 — четырёххлористый углерод, SiCl_4 — четырёххлористый кремний. Наибольшая валентность как кремния, так и углерода, равна четырём.

Четырёххлористый кремний является одним из дымообразующих веществ (ДВ) и применяется в военном деле. Это — бесцветная летучая жидкость. Пары её реагируют с влагой воздуха, образуя дым твёрдых частичек ортокремниевой кислоты и хлористый водород:



Дымообразование усиливается, если одновременно с четырёххлористым углеродом выпускать аммиак NH_3 , который с хлористым водородом даёт дым хлористого аммония:



ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Как получается кремний? Какая побочная реакция при этом происходит?
2. Назовите разновидности кремнезёма и их применения.
3. Какие кремниевые кислоты вы знаете? Известны ли они в свободном виде? Как называются их соли?

4. Напишите равенство реакции получения растворимого стекла.
5. На каких свойствах глины основано применение её в керамической промышленности?
6. Напишите равенства реакций, происходящих при варке стекла.
7. С каким элементом и в чём сходен кремний?

VIII. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. СТРОЕНИЕ МАТЕРИИ.

1. Классификация элементов. Знакомясь с различными элементами, мы всегда обращали внимание на сходство и различие их химических свойств.

Прежде всего мы разделили все элементарные вещества на **металлы и неметаллы**. Металлы имеют между собой большое сходство не только как простые вещества, но и по своим химическим свойствам. Неметаллы сходны

между собой, главным образом, по своим химическим свойствам. Мы несколько раз отмечали, что между металлами и неметаллами нет резкой границы. Есть элементы, которые, будучи в виде простых веществ металлами, в соединениях имеют свойства, характерные для неметаллов, как мышьяк и сурьма. Наоборот, неметаллы, как, например, йод и бор, могут проявлять некоторые свойства, характерные для металлов, образуя соединения типа солей: $J_2(SO_4)_3$, $ВРO_4$. Есть элементы, как хром и марганец, которые в одних соединениях являются металлами, в других — неметаллами.

В дальнейшем мы классифицировали элементы на основании их химических свойств по группам сходных элементов и отмечали сходство и отличия элементов

данной группы, равно как сходство и отличия между группами элементов.

Мы обратили также внимание на зависимость между атомными весами элементов данной группы и их свойствами (стр. 43 и 104): свойства элементов с возрастанием атомного веса изменяются в определённом порядке.

Теперь, познакомившись с целым рядом отдельных элементов и с большим числом их соединений, мы в состоянии понять, каким образом можно привести отдельные группы элементов в такую систему, которая охватывает все элементы в целом.

Такая система была впервые дана великим русским учёным Д. И. Менделеевым (1834—1907).

2. Периодический закон. Менделеев за основу классификации элементов взял их *атомные веса*.

Если расположить все элементы в один ряд, начиная с самого лёгкого — водорода и кончая самым тяжёлым — ураном (U, ат. вес 238), то мы заметим, что в этом ряду сходные элементы будут встречаться в определённом порядке.



Дмитрий Иванович Менделеев
1834—1907.

Водо- род H 1	Гелий He 4	Литий Li 7	Берил- лий Be 9	Бор B 11	Угле- род C 12	Азот N 14	Кисло- род O 16	Фтор F 19	Неон Ne 20	Нат- рий Na 23	Маг- ний Mg 24
Алю- миний Al 27	Крем- ний Si 28	Фос- фор P 31	Сера S 32	Хлор Cl 35,5	Аргон Ar ок. 39	Калий K 39	Каль- ций Ca 40			Уран U 238

Оставив пока в стороне водород, рассмотрим свойства следующих за ним 18 элементов.

Гелий (He — 4) — инертный газ, соединений не даёт, обладает „нулевой“ валентностью.

Литий (Li — 7) — щелочной одновалентный металл; он, подобно К и Na, бурно реагирует с водой, образуя едкую щёлочь LiOH (похожую на KOH и NaOH), с галогенами образует соли LiCl, LiBr, LiI.

Бериллий (Be — 9) — двухвалентный металл. Горит в кислороде, образуя BeO. В порошке реагирует с водой, хотя и очень медленно, образуя гидрат окиси Be(OH)₂, мало растворимый в воде. Be(OH)₂ — основание, вступающее в реакцию с кислотами с образованием солей. При этом легко получаются основные соли. Это указывает, что Be(OH)₂ — сравнительно слабое основание.

Бор (B — 11) — трёхвалентен, как простое вещество — неметалл. В соединениях он обладает свойствами и неметаллов и металлов. Окисел бора B₂O₃ есть ангидрид, соответствующий борной кислоте H₃BO₃. Борная кислота — кислота слабая. Вместе с тем бор может играть роль металла, замещающая в кислотах водород. Известна, например, фосфорноборная соль BPO₄, где B является трёхвалентным металлом.

Углерод (C — 12) — четырёхвалентен; он, как нам известно, обладает уже только свойствами неметалла. Он не замещает водорода в кислотах. Окисел CO₂ есть ангидрид угольной кислоты H₂CO₃, дающей целый ряд солей. Однако угольная кислота — кислота слабая.

Азот (N — 14) образует с кислородом ряд ангидридов. Высшему — азотному ангидриду N₂O₅, где азот пятивалентен, — соответствует азотная кислота HNO₃, принадлежащая, как нам известно, к сильным кислотам. Следовательно, азот можно охарактеризовать как неметалл с довольно резко выраженными свойствами.

Кислород (O — 16) — типичный неметалл.

Фтор (F — 19) — самый активный из неметаллов. Он жадно соединяется с водородом, образуя фтористоводородную (плавиковую) кислоту HF. Фтор соединяется с металлами, образуя соли.

Таким образом, мы видим, что в ряду элементов, расположенных в порядке их атомных весов, химические свойства, характерные для металлов (способность давать основания, замещать водород в кислотах и т. д.), которые мы для краткости будем называть «металлические свойства», особенно резко выражены в первом члене ряда, затем они ослабевают от одного элемента к другому, появляются химические свойства, характерные для неметаллов (способность образовывать ангидриды, давать кислоты и т. д.), или «неметаллические свойства», которые возрастают, достигая наиболее высокой степени у фтора. Если бы изменение свойств, по мере увеличения атомного веса элемента, продолжалось и далее идти в том же направлении, то надо было бы ждать, что следующий за фтором элемент будет обладать ещё более резкими свойствами

неметалла. Но этого на самом деле нет. За фтором по величине атомного веса следует:

Неон (Ne—20), который, как и гелий,—инертный газ, соединений не даёт, обладает „нулевой“ валентностью. Затем идут:

Натрий (Na—23)—одновалентный щелочной металл, сильно реагирующий с водой, с выделением водорода и с образованием хорошо растворимой щёлочи NaOH; с галогенами натрий образует соли. Натрий сходен с литием.

Магний (Mg—24)—двувалентный металл; реагирует с водой только при нагревании, образует гидрат окиси $Mg(OH)_2$, даёт основные соли, по химическим свойствам имеет сходство с бериллием.

Алюминий (Al—27)—трёхвалентный элемент; как и бор, имеет двойственный характер: будучи по физическим и химическим свойствам металлом, обнаруживает, однако, и неметаллические свойства. Так, гидрат окиси алюминия реагирует со щёлочами, образуя растворимые соли алюминиевой кислоты (см. ниже).

Кремний (Si—28)—четырёхвалентный неметалл. Ему соответствуют слабые кислоты, дающие ряд солей. Соединения кремния напоминают своим составом и химическими свойствами соединения углерода.

Фосфор (P—31)—неметалл, по химическим свойствам напоминающий азот. В высшем окисле P_2O_5 —он пятивалентен.

Серa (S—32)—неметалл; обнаруживает сходство с кислородом. В высшем окисле SO_3 —шестивалентна.

Хлор (Cl—35,5)—активный галоген, имеет сходство с фтором. В высшем окисле Cl_2O_7 —семивалентен.

Аргон (Ar—около 39)—инертный газ, атомный вес которого близок к атомному весу калия (см. ниже).

Таким образом, начиная с натрия, мы встречаем в нашем ряду элементы, которые довольно близко повторяют свойства уже рассмотренных элементов и в том же самом порядке. Через восемь элементов мы встречаем сходные между собой элементы. За аргоном следует:

Калий (K—39)—опять активный щелочной металл и т. д.

Итак, в последовательности, с какой изменяются свойства элементов, если элементы расположены в порядке возрастания их атомных весов, наблюдается определённая *повторяемость*, или **периодичность**.

Эта правильность носит название *периодического закона элементов, закона Менделеева* (1868). **Периодический закон** выражается так: *свойства элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов*. По мере *количественного* возрастания атомного веса периодически изменяется *качество* элементов. Периодичность сказывается не только в том, что через определённое число элементов свойства в значительной мере повторяются—возвращаются свойства щелочных металлов, свойства галогенов и т. д.,—но также и в том, что изменение свойств элементов от щелочного элемента до галогена совершается в определённой, повторяющейся последовательности.

На этом законе и основывается *периодическая система элементов* (система Д. И. Менделеева).

3. Периоды. Ряд элементов, расположенных в порядке возрастания атомных весов, разбивается, как мы видели, на отдельные части, в пределах которых наблюдается последовательно изменение свойств элементов. Эти части Менделеев назвал *периодами*. В рассмот-

ренных нами двух периодах — от щелочного металла лития до галогена фтора и инертного газа неона и от щелочного металла натрия до галогена хлора и инертного газа аргона — находится по 8 элементов. Это — *малые периоды*. В следующих двух *больших периодах*, между щелочным металлом и инертным газом, расположено по 18 элементов, в следующем большом периоде — 32 элемента и в последнем периоде, незавершённом, — 6 элементов.

Малые и большие периоды (кроме первого периода, состоящего только из двух элементов — водорода и гелия) приведены в таблице (стр. 138).

В первых двух строках таблицы помещаются два малых периода, в следующих строках — большие периоды. Большие периоды отличаются от малых не только тем, что в них большее число элементов, но и тем, что в них большинство элементов — металлы, и только в конце появляются неметаллы.

Большие периоды, так же как и малые, начинаются металлами, сходными с литием и натрием, но затем ослабление металлических свойств идёт медленно, и только в самом конце появляются неметаллы. Однако в больших периодах есть одно свойство, по которому каждый большой период может быть разбит на две части, соответствующие малым периодам. Это *валентность* высших солеобразующих *окислов*.

Если мы проследим изменение валентности элементов больших периодов по кислороду, то найдём, что сначала эта валентность повышается от единицы до семи, после чего идут три весьма сходных между собой элемента (для некоторых из них известны соединения, где их валентность равна 8), а затем валентность падает до единицы и далее снова возрастает до семи, после чего делается равной нулю.

В таблице (внизу) даны примеры формул окислов более известных нам элементов малых и больших периодов. По этим формулам и можно проследить указанную правильность.

Таким образом оказывается возможным поместить элементы больших периодов под имеющими соответствующую валентность элементами малых периодов, причём получаются столбцы элементов с одинаковой валентностью, как это и сделано в таблице.

В левой части таблицы, под неметаллами малых периодов, мы находим металлы больших периодов с той же валентностью. Так, под хлором, высший окисел которого Cl_2O_7 , находится металл марганец Mn, дающий окисел Mn_2O_7 . Этому окислу соответствует кислота HMnO_4 , соль которой — перманганат калия KMnO_4 — нам хорошо известна. Кроме того, марганец даёт соли как двухвалентный металл. Под серой находится металл хром Cr с высшим окислом CrO_3 , которому соответствует хромовая кислота H_2CrO_4 , дающая соли — хроматы.

В правой же части таблицы под неметаллами находятся уже элементы неметаллического характера, как, например, под мышьяком As — сурьма Sb, под селеном Se — теллур Te, под бромом Br — йод J.

Таким образом, мы здесь встречаемся со знакомыми нам *группами сходных элементов*.

Следует ещё остановиться на пятой строке таблицы, где находится большой период, состоящий из 32 элементов. В этом периоде имеется 15 весьма сходных между собою так называемых *лантанидов*, или редкоземельных элементов (они входят в состав редко встречающихся

МАЛЫЕ И БОЛЬШИЕ ПЕРИОДЫ

Малый период 8 элементов	Литий Li	Бериллий Be	Бор B	Углерод C	Азот N	Кислород O	Фтор F									Неон N				
Малый период 8 элементов	Натрий Na	Магний Mg	Алюминий Al	Кремний Si	Фосфор P	Сера S	Хлор Cl									Аргон Ar				
Большой период 18 элементов	Калий K	Кальций Ca	Скандий Sc	Титан Ti	Ванадий V	Хром Cr	Марганец Mn	Железо Fe	Кобальт Co	Никель Ni	Медь Cu	Цинк Zn	Галлий Ga	Германий Ge	Мышьяк As	Селен Se	Бром Br	Криптон Kr		
Большой период 18 элементов	Рубидий Rb	Стронций Sr	Иттрий Y	Цирконий Zr	Нобий Nb	Молибден Mo	(Не открыт)	Рутений Ru	Родий Rh	Палладий Pd	Серебро Ag	Кадмий Cd	Индий In	Олово Sn	Сурьма Sb	Теллур Te	Йод J	Ксенон X		
Большой период 32 элемента	Цезий Cs	Барий Ba	15 Лантанидов	Гафний Hf	Тантал Ta	Рольфий W	Рений Re	Осмий Os	Иридий Ir	Платина Pt	Золото Au	Ртуть Hg	Таллий Tl	Свинец Pb	Висмут Bi	Полоний Po	(Не открыт)	Радон Rn		
Конечный период 6 элементов	Активный АК	Радий Ra	Активный АС	Торий Th	Протактиний Pa	Уран U														
Валентность	1	2	3	4	5	6	7	8	8	8	1	2	3	4	5	6	7	0		
Примеры окислов	Li ₂ O K ₂ O	BeO CaO	B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	CO ₂ SiO ₂	N ₂ O ₆ P ₂ O ₅	SO ₃ CrO ₃	Cl ₂ O ₇ Mn ₂ O ₇	CsO ₄			Ag ₂ O	ZnO CdO	Ga ₂ O ₃	SnO ₂ PbO ₂	As ₂ O ₅ Sb ₂ O ₅	Sc ₂ O ₃ Te ₂ O ₃				

минералов, носящих название „редкие земли“). Все эти элементы — трёхвалентные металлы — образуют окислы типа R_2O_3 и потому помещены все под бором В, дающим, как известно, ангидрид B_2O_3 .

Вот список этих элементов с округлёнными атомными весами:

Лантан La 139	Церий Ce 140	Празеодим Pr 141	Неодим Nd 144	(не открыт) ?	Самарий Sm 150	Европий Eu 152	Гадолиний Gd 157
	Тербий Tb 159	Диспрозий Dy 162	Гольмий Ho 164	Эрбий Er 165	Тулий Tm 169	Иттербий Yb 173	Лутеций Lu 175

Из этих элементов практическое значение имеет пока только церий Се, который входит в состав сплавов, применяемых в качестве так называемых „кремней“ для зажигалок. Кроме того, из окиси церия в смеси с окисью тория Th изготовляются колпачки газокалильных и керосинокалильных горелок.

Благодаря тому, что все редкоземельные элементы помещаются в одной клетке пятой строки столбца, остальные элементы этого периода, несмотря на то, что всех элементов в этом периоде 32, попадают в столбцы, соответствующие их валентности.

4. Таблица Менделеева. Теперь, когда мы усвоили себе, что такое большие и малые периоды, мы можем перейти к таблице Менделеева (в конце книги). На этой таблице малые периоды находятся один под другим. Большие периоды поделены на две части, которые также помещены одна под другой так, что элементы с одинаковой валентностью по кислороду помещаются друг под другом и под соответствующими элементами малых периодов. При таком расположении таблица делается более компактной.

В таблице имеется 10 *рядов*, причём в первом ряду стоят только два самых лёгких элемента — водород и гелий, составляющие первый период.

Перед каждым символом поставлена цифра: это нумерация элементов по порядку, в каком они следуют один за другим — *порядковые номера*, или порядковые числа. Под названиями элементов помещены их атомные веса.

Элементы в таблице образуют 9 расположенных по вертикали и обозначенных римскими цифрами *групп* элементов с одинаковой валентностью. Последняя группа — группа инертных газов, не вступающих в химические реакции, обладающих „нулевой валентностью“, обозначена нулём — нулевая группа.

Знаки элементов помещены не в середине каждой клетки, а сдвинуты влево или вправо. Это сделано для того, чтобы сходные между собою по свойствам (не только по валентности) элементы малых и больших периодов находились друг под другом, образуя таким образом в каждой группе две *подгруппы* более близких между собой элементов.

Эти подгруппы иногда обозначаются латинскими буквами. Буквой *a* обозначают первую, или левую, подгруппу и буквой *b* — вторую, или правую, подгруппу.

При таком расположении, например в VII группе, все галогены оказываются друг под другом справа, металлы Mn и Re — слева. Точно так же в V группе сходные между собою N, P, As, Sb и Bi оказываются в одной подгруппе, а металлы V, Nb, Ta, Pa — в другой и т. д.

Таким образом в больших периодах все элементы *чётных* рядов, заключающих только металлы (первая половина периода), оказываются сдвинутыми влево, а все элементы *нечётных* рядов, в которых в конце появляются неметаллы, — вправо.

Внизу таблицы даны *типы высших солеобразующих окислов*, соответствующих элементам каждой группы, причём вместо знака элемента поставлена буква R, не являющаяся символом какого-либо определённого элемента. Ниже даны типы *высших газообразных водородных соединений*, известных только для IV—VII групп. Как видно из этих типовых формул, валентность элементов по водороду с увеличением атомного веса в горизонтальных рядах уменьшается. Например, хлор, семивалентный по кислороду, образует с водородом соединение типа RH_7 , а именно хлористый водород ClH . Здесь хлор одновалентен. Следует отметить, что сумма валентностей элементов по кислороду и по водороду оказывается постоянной и равной 8.

Как было уже выяснено раньше, в рядах *слева направо* наблюдается *ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств*. Если же проследить изменение металлических и неметаллических свойств в группах, то мы заметим ослабление неметаллических свойств и *нарастание металлических свойств сверху вниз*. Взяв для примера правую подгруппу V группы, мы найдём в ней сначала два типичных неметалла — азот N и фосфор P. Затем идёт мышьяк As, неметалл по своим соединениям, но в свободном виде уже обнаруживающий металлические свойства. Серый мышьяк похож на металл. Сурьма Sb, также будучи неметаллом в соединениях, как простое вещество имеет характерный металлический блеск, но отличается от обычных металлов своей хрупкостью. Последний член подгруппы — металл висмут Bi — уже и в соединениях проявляет металлические свойства, замещая кислород в кислотах как трёхвалентный металл, но даёт в то же время и непрочную висмутовую кислоту $HBiO_3$, где он, как и азот в HNO_3 , пятивалентен.

5. Предсказанные элементы. Когда Менделеев вырабатывал таблицу элементов, руководствуясь периодическим законом, ему было известно только 64 элемента, тогда как теперь мы хорошо знаем 89 элементов. Поэтому в первой таблице Менделеева оказалось много пустых мест, и, между прочим, там, где теперь стоят элементы *скандий* Sc (4-й ряд, III гр.), *галлий* Ga (5-й ряд, III гр.) и *германий* Ge (5-й ряд, IV гр.).

В то время соответствующие элементы ещё не были известны, а другие элементы, близкие по атомному весу, не могли занять указанных мест, так как не подходили к ним по своим свойствам и по типу соединений. Опираясь на периодический закон, Менделеев в 1871 г. высказал убеждение, что должны существовать элементы, места которых указываются этими промежутками.

На основании точного знания свойств элементов, расположенных рядом с этими пробелами в вертикальном и горизонтальном направлениях, Менделеев уже тогда определил возможные величины атомных весов этих элементов, а также указал, какими свойствами должны обладать сами эти элементы в виде простых веществ, какие соединения они могли бы образовывать и какими свойствами эти соединения должны отличаться.

Предсказания Менделеева с полной точностью подтвердились. Недостающие элементы были открыты ещё при жизни Менделеева, а именно: *галлий* в 1875 г. — французским учёным Лекок де Буабодраном

(Lecoq de Boisbaudran), *скандий* в 1879 г. — шведскими учёными Нильсоном (Nilson) и Клёве (Cleve) и *германий* в 1886 г. — немецким учёным Винклером (Winkler). Открывшие элементы учёные дали им названия своих родных стран — Франции (древней Галлии), Скандинавии и Германии.

Затем постепенно были открыты и другие недостававшие и предсказанные Менделеевым элементы, за исключением элементов № 43, № 61 и № 85, которые ещё нельзя считать открытыми. Появлявшиеся в научной литературе сведения об их открытии дальнейшими исследованиями не подтвердились.

При составлении первой таблицы Менделеевым было обнаружено, что для некоторых элементов был неправильно определён их атомный вес. По их свойствам они должны были занять иные места, чем по атомным весам. При проверке оказалось, что Менделеев был прав, и атомные веса ряда элементов были исправлены.

Таким образом, периодический закон сыграл громадную роль в истории науки. Он и в настоящее время играет громадную роль и помогает исследовательской работе.

Открытия законов, позволяющих предсказывать явления, составляют величайшие достижения человеческой мысли. Закон не есть что-то навязанное природе человеческим умом. Это только правильное отображение в уме человека тех связей между явлениями, которые существуют в природе.

Закон Менделеева показывает, что элементы не являются чем-то разрозненным, случайным. Они *тесно связаны между собой*. Несмотря на резкие иногда различия в свойствах, у элементов есть нечто общее, они находятся между собою в близком родстве и имеют, несомненно, одно и то же происхождение.

Следует отметить, что в периодической системе есть некоторые противоречия, исключения. Так, например, атомный вес аргона Ar — 39,944 — больше, чем калия K — 39,1; теллура Te — 127,6 — больше, чем йода J — 126,92; кобальта Co — 58,94 — больше, чем никкеля Ni — 58,69, а между тем по химическим свойствам нельзя поставить щелочной металл калий в группу инертных газов, а инертный газ аргон — в группу щелочных металлов, или йод убрать из группы галогенов и т. д. Долгое время думали, что вопрос лишь в том, чтобы более точно определить атомные веса. Но самые точные определения не привели к ожидаемому результату. Разъяснение этого противоречия было получено лишь после раскрытия строения атомов (см. ниже).

Уже упоминалось, что медь и золото по своим высшим окислам не подходят к первой группе. Эти элементы никуда переставить нельзя. Все эти исключения не умаляют общего научного значения периодической системы, и некоторые из них уже нашли себе объяснение (см. ниже).

6. Как пользоваться периодической системой. Знание периодической системы элементов даёт возможность легко ориентироваться в громадном разнообразии химических соединений. Желательно, чтобы каждый учащийся прежде всего запомнил наизусть второй ряд таблицы. Зная подряд элементы второго ряда, легко сообразить, к какой группе относится каждый элемент этого ряда.

Так, например, желая вспомнить, в какой группе периодической системы находится азот, достаточно сосчитать: литий — первый, бериллий —

второй, бор — третий, углерод — четвёртый, азот — пятый. Значит, азот — в пятой группе. Зная это, мы уже знаем, что он в высшем окисле пятивалентен, что формула этого окисла — N_2O_5 , что число атомов водорода в высшем соединении азота с водородом будет 3 (дополнение пяти до восьми, см. стр. 140). Зная, что азот находится во второй половине ряда, мы знаем, что он — неметалл и т. д.

Запомнив второй ряд, следует затем запомнить важнейшие элементы группы, соответствующей каждому элементу второго ряда. Для азота это будут: фосфор, мышьяк, сурьма и висмут, для кислорода — сера и селен в одной подгруппе и хром и молибден — в другой и т. д.

Зная элементы данной группы (можно и не запоминать ряда, а только последовательность элементов сверху вниз), легко сообразить, каков должен быть состав соединений данного элемента. Например, мы хотим вспомнить состав селенистого водорода. Припоминаем, что селен в VI гр. стоит под серой. Сернистый водород — H_2S , значит селенистый водород — H_2Se .

Припоминаем формулу пиромышьякованатриевой соли таким образом: мышьяк находится в одной группе с азотом и фосфором. Пирофосфорную кислоту мы помним — $H_4P_2O_7$. Значит, пиромышьяковая кислота должна иметь состав $H_4As_2O_7$, а соль $Na_4As_2O_7$.

Мы забыли атомный вес азота. Нам кажется, что он — 17. Припоминаем, что азот лежит между углеродом — 12 и кислородом — 16. Значит, атомный вес азота может быть только между 12 и 16, и вспоминаем, что он равен 14.

Мы хотим написать формулу высшего окисла олова. Вспоминаем, что олово в одной группе с углеродом и кремнием, и пишем SnO_2 .

Какими свойствами может обладать этот высший окисел? По аналогии с CO_2 и SiO_2 он может иметь характер ангидрида. Оказывается, что действительно это ангидрид, которому соответствует оловянная кислота H_2SnO_3 , дающая соли — станнаты.

Задача 1. Найдите в периодической системе элемент кадмий Cd (№ 48) и составьте формулы его окисла и сернистого соединения. Обладает ли кадмий металлическими или неметаллическими свойствами?

Задача 2. Напишите формулу высшего кислородного соединения урана U (№ 92).

Задача 3. Составьте формулы кислородного и водородного соединений германия Ge (№ 32).

Задача 4. Составьте формулу ванадиевой кислоты путём присоединения одной молекулы воды к высшему кислородному соединению ванадия V (№ 23).

Задача 5. Вольфрамовая руда, шеелит, представляет собой кальциевую соль вольфрамовой кислоты. Составьте её формулу (вольфрам W, № 74).

Задача 6. У какого из двух элементов, у олова Sn (№ 50) или у свинца Pb (№ 82), сильнее выражены металлические свойства?

7. Строение атомов и порядковые числа элементов. Последние достижения физики раскрыли нам целую новую область — учение *о строении атомов*, которые каких-нибудь 40 лет назад считались пределом делимости вещества. Знание же строения атомов в свою очередь дало возможность глубже заглянуть в сущность периодического закона, дало ему новое обоснование и объяснение.

Вопрос о том, каким образом дошли до раскрытия строения атома, — вопрос сложный, и мы его здесь касаться не можем. Нам придётся воспользоваться *лишь выводами*, которые даёт нам наука физика.

Атомы элементов не являются чем-то сплошным, неделимым, как думали раньше, а имеют сложное строение.

Английский учёный Резерфорд (Rutherford) впервые установил (в 1911 г.), что атомы состоят из центральной части — положительно заряженного ядра и из окружающих ядро *электронов* — наименьших частичек отрицательного электричества.

Простейший из атомов — атом *водорода* — состоит из ядра и одного электрона. Ядро атома водорода, или *протон*, имеет один, наименьший возможный положительный заряд, равный по величине отрицательному заряду электрона. Заряды электрона и протона как бы нейтрализуют, уравновешивают друг друга, так как *атом в целом не имеет заряда, он электрически нейтрален.*

Масса атома водорода, принимаемая за единицу при определении атомных весов элементов, сосредоточена, главным образом, в ядре атома, в протоне, так как масса электрона, по сравнению с массой протона, ничтожна. Она равна $\frac{1}{1850}$ массы протона. Радиус протона принимают равным $3 \cdot 10^{-13}$ см. Примерно того же порядка и радиус электрона.

Неся разноимённые электрические заряды, электрон и протон притягивают друг друга, но в то же время они не соприкасаются друг с другом, а находятся друг от друга на громадном по сравнению с их диаметрами расстоянии.

Атомы других элементов также состоят из ядра, несущего определённое число положительных зарядов, равных по величине заряду протона, и из невероятно быстро вращающихся вокруг ядра электронов. Число электронов всегда равно числу положительных зарядов ядра, так как *все атомы электрически нейтральны.*

Таким образом атомы являются единством двух противоположностей — отрицательного и положительного электричества, они заключают в себе эти противоположности.

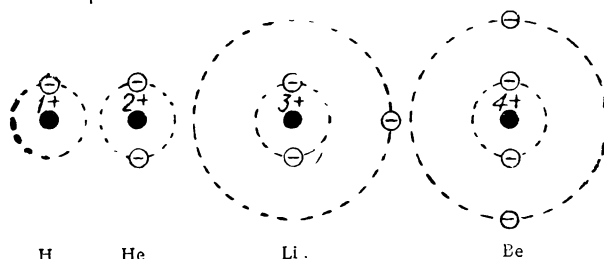
Число вращающихся вокруг ядра *электронов* = числу *положительных зарядов* = *порядковому числу*, или номеру элемента в периодической системе. Так, у водорода № 1 число зарядов ядра = 1, число электронов = 1; у гелия № 2 число зарядов ядра = 2, число электронов = 2; у лития № 3 число зарядов ядра = 3, число электронов = 3 и т. д.

Ядра атомов, согласно последним научным данным, состоят из двух составных частей, а именно — из ядер водорода — *протонов*, имеющих положительный заряд и массу ≈ 1 , и из не имеющих заряда *нейтронов*, также имеющих массу ≈ 1 .

Таким образом, число протонов, входящих в состав ядра, равно порядковому номеру элемента, сумма же чисел протонов и нейтронов — его атомному весу.

Распределение электронов вокруг ядра соответствует периодической системе элементов, как это впервые показал датский учёный Бор (Bohr) в 1913 г. Электроны вращаются вокруг ядра как бы в сферических слоях или воображаемых оболочках, концентрически окружающих ядро. От атома к атому в порядке периодической системы нарастает число электронов в оболочке, и периодически появляются новые оболочки. Электроны наружной оболочки обуславливают валентность и химические свойства элемента.

На рис. 99 и 100 даны условные схемы строения некоторых атомов. На схемах ядра атомов обозначены чёрными кружками. Цифра со знаком $+$ означает число положительных зарядов ядра. Электроны обозначены кружками со знаком минус. Все электроны показаны для простоты находящимися в одной плоскости; но ясно, что на самом деле атомы не являются плоскими дисками.

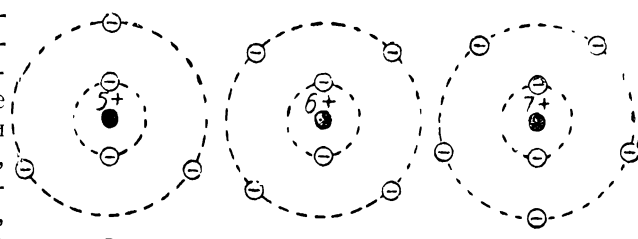


Н He Li Be
Рис. 99. Строение атомов водорода, гелия, лития и бериллия.

Проследим, каким образом на основании современных научных данных происходит постепенное

нарастание оболочек и числа электронов в оболочках атомов у элементов в порядке периодической системы.

Первый период состоит только из двух элементов — водорода и гелия. В оболочке атома водорода — один электрон, у атома гелия в той же оболочке — 2 электрона. Водород — одновалентный элемент, гелий — инертный газ, не вступающий в реакции с другими элементами, имеющий „нулевую валентность“. Очевидно, эта особенность гелия находится в связи с каким-то особым свойством, особой прочностью системы из пары электронов, непосредственно окружающих ядро атома гелия.



В С N
Рис. 100. Строение атомов бора, углерода и азота.

Следующий — *второй период* — начинается с одновалентного металла лития. У атома лития сохраняется прочная пара электронов, как у атома гелия, и образуется новая оболочка, в которой вращается один электрон. У атома двухвалентного бериллия в этой же оболочке уже — 2 электрона, у атома бора — 3 электрона, у атома углерода — 4 электрона, у атома азота — 5 электронов, у атома кислорода — 6 электронов, у атома фтора — 7 электронов и, наконец, у атома последнего элемента второго периода, неона — 8 электронов. Неон — инертный газ. Поэтому очевидно, что система из $2 + 8$ электронов является такой же прочной, как и система из пары электронов у атома гелия.

У атома следующего за неоном элемента — натрия, которым начинается *третий период*, появляется новая оболочка с одним электроном, в которой вплоть до инертного газа аргона нарастает по одному электрону. У аргона имеется прочная система из $2 + 8 + 8$ электронов.

Таким образом число электронов на наружной оболочке атома (в малых периодах) соответствует валентности элемента по кислороду. Исключение составляют лишь инертные газы, валентность которых равна нулю.

У атома одновалентного металла калия, первого элемента *четвёртого, большого периода*, появляется новая оболочка с одним электроном, $2 + 8 + 8 + 1$. Следующий атом — кальций имеет $2 + 8 + 8 + 2$ электрона.

О роли электронов наружной оболочки атомов, иначе — *наружных*, или *валентных, электронов*, при образовании молекул будет сказано ниже.

Дальнейшее нарастание числа электронов в оболочках атомов больших периодов сложнее, чем у атомов малых периодов, но мы на этом останавливаться не будем.

Из всего сказанного видно, что *последовательный порядок* элементов в периодической системе, данный Менделеевым, зависит не от атомного веса, на который только и мог в своё время опираться Менделеев, а *от зарядов ядер атомов*.¹ *Свойства же элементов зависят от строения атома, которое изменяется периодически.*

Таким образом, раскрытие строения атома даёт новое подтверждение и обоснование периодической системе элементов, значение которой для изучения химии ещё более повышается.

Мы видим, что *порядковый номер элемента является важнейшей константой, характеризующей химические свойства элемента.*

В таблице Менделеева, с точки зрения порядка в расположении элементов, есть, как уже сказано, некоторые противоречия: например, у аргона (№ 18) атомный вес больше, чем у следующего за ним калия (№ 19), у теллура (№ 52) — больше, чем у следующего за ним йода (№ 53).

Однако по их свойствам, эти элементы придется поместить в таблицу не в порядке возрастания атомных весов, что противоречит периодическому закону. По числу же зарядов ядра они должны следовать друг за другом именно в том порядке, в каком они помещены в таблице.

Объяснение этому противоречию было найдено после того, как обнаружилось, что для большинства элементов существует по *нескольку разновидностей атомов* с одним и тем же зарядом ядра и с одинаковым расположением окружающих ядро электронов, но имеющих различные атомные веса. Эти разновидности, имея одно и то же число одинаково расположенных электронов, обладают совершенно *одинаковыми химическими свойствами* и несколько различаются лишь по физическим свойствам.

Так, для хлора существуют атомы с атомным весом 35 и 37. Тот хлор, с которым мы обычно имеем дело, есть *смесь* этих двух сортов атомов. Для других элементов известно ещё большее число таких разновидностей атомов, например, для свинца — 5 (с атомными весами 206, 207, 208, 209 и 210), для ртути — 9 (с атомными весами 196 — 204) и т. д. Эти разновидности атомов одного и того же элемента носят название **изотопы** — „равномерные“; это означает, что они помещаются в одном и том же месте периодической системы, под одним и тем же номером.

Изотопы теперь известны почти для всех элементов. В 1933 г. был открыт изотоп у водорода с атомным весом 2 и выделена вода, имеющая в составе этот изотоп. Эта вода по физическим свойствам отличается от обычной воды: она тяжелее обыкновенной воды, удельный вес её 1,11165, температура кипения её 101°,42, температура замерзания +3°,8. В обыкновенной воде содержится очень незначительная примесь „тяжёлой“ воды (1 : 5000).

¹ Порядковые числа элементов в периодической системе, установленные Менделеевым, были экспериментально подтверждены и уточнены (для редкоземельных элементов) в 1913 г. молодым английским учёным — физиком Мозли (Moseley, 1887 — 1915), исследовавшим спектры рентгеновских лучей для различных элементов. Подробнее об этом можно прочесть в более обширных курсах химии.

Тяжёлую воду можно отделить от лёгкой, подвергая обыкновенную воду электролизу и, по мере того как количество воды уменьшается, добавляя свежую воду. Удельный вес воды при этом постепенно повышается, так как „лёгкая“ вода легче разлагается током, чем „тяжёлая“.

Для того чтобы различать изотопы, входящие в состав молекул, у химических знаков обычно ставится вверху слева цифра, означающая атомный вес данного изотопа. Формулу лёгкой воды пишут ${}^1\text{H}_2\text{O}$ и формулу тяжёлой воды — ${}^2\text{H}_2\text{O}$.

Некоторые авторы для изотопов водорода применяют иные обозначения. Для лёгкого водорода сохраняют знак ${}^1\text{H}$, для тяжёлого же применяют знак D, от названия тяжёлого водорода — дейтерий (лёгкий водород называют протий; протий производится от греческого протос — первый; дейтерий от греческого дейтерос — второй). Лёгкая вода обозначается ${}^1\text{H}_2\text{O}$, тяжёлая же — D_2O . Формула обыкновенной воды остается H_2O .

Другие соединения тяжёлого водорода, как ${}^2\text{HCl}$, $\text{N}{}^2\text{H}_3$ и т. д., также обладают иными физическими свойствами, чем обычные соединения HCl и NH_3 .

По химическим свойствам соединения ${}^2\text{H}$ мало отличаются от соединений ${}^1\text{H}$.

Обычный водород представляет собой смесь ${}^1\text{H}$ и ${}^2\text{H}$ с ничтожной примесью недавно открытого ${}^3\text{H}$.

Вообще, *обычные элементы*, с которыми мы имеем дело при химических реакциях, на самом деле являются *смесью изотопов*, но в природе соотношение между количествами изотопов каждого элемента постоянное. Например, хлор, из какого бы природного соединения мы его ни получили, всегда состоит из 75% изотопа с атомным весом 35 и из 25% изотопа с атомным весом 37. Средний атомный вес хлора 35,457. Для железа известны 3 изотопа с атомными весами 54, 56 и 57. Первого изотопа во всяком железе содержится 6,5%, второго — 90,7% и третьего 2,8%. Средний атомный вес железа — 55,84.

Таким образом применяемые при всех химических расчётах *атомные веса элементов* — это *средние атомные веса природных смесей изотопов*.

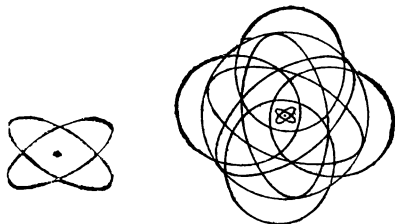


Рис. 101. Строение атомов гелия и неона по Бору — Зоммерфельду.

Указанные выше случаи, когда между порядком расположения элементов в периодической системе и порядком атомных весов наблюдается противоречие, теперь находят себе объяснение. Оказывается, что, например, у аргона из трёх изотопов с атомными весами 36, 38 и 40 в природе преобладает наиболее тяжёлый изотоп — 40, его в природном аргоне находится 99,62%,

тогда как у калия из трёх изотопов с атомными весами 39, 40 и 41, наоборот, преобладает более лёгкий изотоп — 39, его — 93,4%. Поэтому средний атомный вес аргона 39,944 больше, чем средний атомный вес калия 39,096. Если бы у каждого из этих элементов изотопы содержались в смеси в равных количествах, то средний атомный вес у аргона был бы $(36+38+40):3=38$ и у калия — $(39+40+41):3=40$

и таким образом не было бы никаких противоречий, доставивших много забот Д. И. Менделееву и его последователям.

То, что атомный вес у теллура больше, чем у йода, у кобальта больше, чем у никкеля — находит себе аналогичное объяснение. Интересно, что средние арифметические из атомных весов изотопов правильно возрастают, соответственно порядковым номерам не только для аргона и калия, но и для всех других элементов.

Сравнивая атомные веса изотопов калия и аргона, мы видим, что и у аргона и у калия есть изотопы с одним и тем же атомным весом — 40. Но у них различные заряды атомного ядра, и поэтому, несмотря на одинаковые атомные веса, это разные элементы с различными свойствами. Такие случаи наблюдаются и для некоторых других элементов. Изотопы различных элементов с одним и тем же атомным весом называются *изобары*.

Исходя из существования изотопов, нам приходится расширить наше понятие об элементе. Мы должны считать, что **элемент** — это совокупность изотопов с одним и тем же порядковым номером, или все вообще атомы, имеющие один и тот же заряд ядра. Например, элемент хлор — совокупность изотопов с порядковым номером 17. Атомный вес хлора 35,5 есть средний атомный вес его изотопов.

Возвратимся ещё к некоторым вопросам строения атомов.

Приведённые выше схемы распределения электронов по оболочкам лишь очень упрощённо изображают строение атомов. Пути, по которым

вращаются электроны, — **орбиты электронов**, согласно данным немецкого учёного Зоммерфельда (Sommerfeld), являются не только кругами, но и эллипсами. На рис. 101 и 102 даны схемы строения атомов гелия, неона и натрия по Бору — Зоммерфельду.

Полагают, что орбиты электронов не являются замкнутыми кривыми. Орбиты сами как бы вращаются в пространстве, так что пути электронов приобретают характер, показанный на рис. 103. Вращение электронов происходит с громадной скоростью до 10^{15} оборотов в секунду. Таким образом часть пространства вокруг ядра как бы заполняется этим движением, и атом в целом получает форму тела, размеры которого порядка 10^{-8} см.

Чтобы пояснить сказанное, приведём такое грубое сравнение. Если быстро вращать рукой глеющую лучинку, то мы увидим светящийся круг. Если бы мы смогли быстро поворачивать при этом лучинку так, чтобы видимый нами круг вращался вокруг своего диаметра, то мы увидели бы светящийся шар. При достаточно быстром движении уловить, где в данный момент находится света-

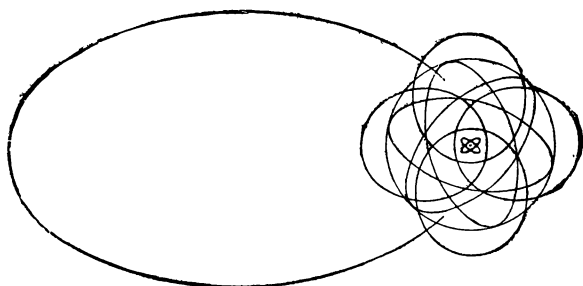


Рис. 102. Строение атома натрия по Бору — Зоммерфельду.

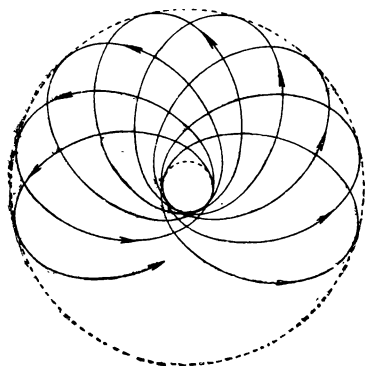


Рис. 103. Путь движения электрона.

щийся конец лучинки, было бы невозможно. Вся шаровая поверхность казалась бы нам заполненной светом.

Движение электронов вокруг ядра, конечно, несравненно сложнее. Кроме того, электроны и ядра вращаются вокруг своей оси. При этом по современным представлениям „электроны не обладают резкой границей, их положение в данный момент и их пути не могут быть очерчены, а движение их за длительное время образует размытое облако, заполняющее атомы“ (академик А. Ф. Иоффе).

Отметим ещё то, что ни на какой схеме не могут быть показаны относительные размеры ядра, электронов и расстояния, на которых находятся электроны по отношению к ядру и друг к другу. Размеры ядра и электронов совершенно ничтожны по сравнению с общими размерами атома, т. е. пространства, заполненного движением электронов вокруг ядра. Эти размеры в десятки тысяч раз превышают размеры ядра и электронов.

Радиус электрона, как сказано выше, считают равным $3 \cdot 10^{-13}$ см, радиусы ядер от $3 \cdot 10^{-13}$ до $30 \cdot 10^{-13}$ см, диаметр же атома в целом порядка 10^{-8} см.

Если представить себе ядро увеличенным до размеров небольшого арбуза, то общий объём атома будет равен примерно объёму земного шара.

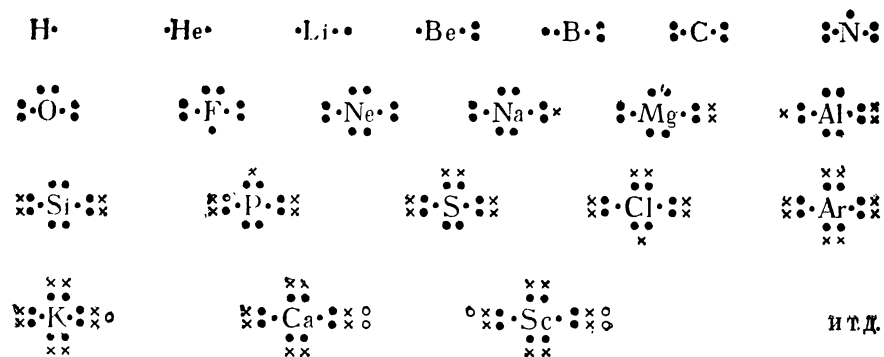


Рис. 104. Схемы строения атомов водорода, гелия, лития, бериллия, бора, углерода, азота, кислорода, фтора, неона, натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, серы, хлора, аргона, калия, кальция и скандия.

Необходимо сказать, что ни одна из схем или, как говорят, „моделей“ атома, предложенных до сих пор, полностью не отражает всех свойств элементов. Над раскрытием подробностей строения атомов продолжает работать целый ряд учёных и в том числе советских, и каждый год приносит что-нибудь новое. Но мы здесь не можем останавливаться на подробностях современного учения об атоме, ввиду сложности этого учения.

8. Строение молекул. *Механизм образования из атомов молекул* пока ещё не вполне разработан, и химикам приходится довольствоваться лишь некоторыми общими представлениями о различных типах химической связи между атомами.

Для условного изображения состава молекул описанные выше модели атомов неудобны.

Поэтому мы приводим упрощённые условные схемы, предложенные американским учёным Льюисом (Lewis), ныне широко применяемые в химии (рис. 104).

На этих схемах место ядра занимает химический символ элемента, электроны же, окружающие ядро, обозначены точками или иными значками. У атома в о д о р д а один электрон — одна точка, у атома г е л и я

два электрона — две точки, у атома л и т и я три электрона — три точки. При этом электрон, помещающийся на второй оболочке, для наглядности обозначен более жирной точкой. Так же обозначены электроны данной оболочки и у всех последующих элементов вплоть до неона. У атома натрия наружный электрон обозначен крестиком. Электроны следующей оболочки обозначены кружочками. Значки эти совершенно произвольны, и их можно заменять любыми другими.

Электроны на схемах расположены парами, и лишь в тех случаях, когда в наружной оболочке число электронов нечётное, на схеме имеется и одиночный электрон. Это расположение облегчает быстрый подсчёт электронов, а также удобно и при изображении схем молекул. Но указанное распределение электронов не является обязательным. В случае надобности при изображении молекул электроны наружного слоя можно и переставлять, как будет видно ниже.

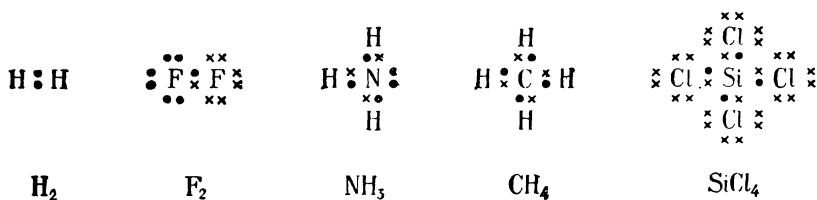


Рис. 105: Схемы строения молекул водорода, фтора, аммиака, метана и четырёххлористого кремния.

В основе современных представлений об образовании молекул лежит гипотеза, высказанная одновременно немецким учёным Ко с с е л е м (Kossel) и американским учёным Л ь ю и с о м (Lewis).

По этой гипотезе образование молекул происходит тогда, когда соединяющиеся атомы могут тем или иным способом образовать у себя *прочную систему* либо из двух наружных электронов (дублет), как у гелия, либо из 8 наружных электронов (октет), как у других инертных газов. Действительно, в большинстве случаев эта гипотеза позволяет построить условные модели молекул.

Возможны несколько типов химической связи между атомами. Мы остановимся на двух важнейших.

Первый тип — так называемая *ковалентная связь*, когда электроны у двух или нескольких атомов делаются общими, причём благодаря этому каждый из атомов уподобляется атому инертного газа. Примерами могут служить молекулы H_2 , F_2 , NH_3 , CH_4 , SiCl_4 .

Их строение показано на схемах (рис. 105).

На этих схемах, как и в дальнейшем, показаны *только наружные электроны* атомов, так как только они принимают участие в образовании химических соединений.

Как видно из схемы, в молекуле водорода оба электрона двух атомов водорода делаются общими. Таким образом каждый атом водорода получает прочную систему из двух электронов — дублет — и уподобляется атому гелия.

В молекуле фтора два из семи наружных электронов каждого атома фтора делаются общими. Таким образом каждый атом получает прочную систему из 8 электронов — октет, уподобляясь атому неона.

У атома азота 5 наружных электронов. При образовании молекулы аммиака NH_3 3 из этих пяти электронов и 3 электрона трёх атомов водорода делаются общими у атомов азота и водорода. Таким образом атом азота получает октет, уподобляясь атому неона, а три атома водорода получают по дублету, уподобляясь атомам гелия.

Аналогичным образом построены и молекулы метана и четырёххлористого кремния.

При образовании молекулы кислорода O_2 , у двух атомов кислорода делаются общими четыре электрона, причём каждый атом кислорода уподобляется атому неона (рис. 106). На рис. 107 это пояснено заключением в пунктирный прямоугольник одного из атомов кислорода с при-



Рис. 106.

Схемы строения молекулы кислорода.



Рис. 107.

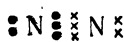


Рис. 108. Схема строения молекулы азота.

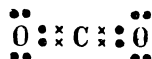


Рис. 109. Схема строения молекулы углекислого газа.

надлежащими ему 8 электронами как безраздельно, так и „на правах общего пользования“.

На рис. 108 показано строение молекулы азота N_2 . Здесь общими у двух атомов азота делаются 6 электронов, и, следовательно, на каждый атом приходится по 8 электронов, как у неона.

На рис. 109 показано строение молекулы углекислого газа.

Для веществ с ковалентной связью характерна низкая температура кипения, это большей частью или газы, или легко летучие вещества. Ковалентная связь обычна для органических веществ.

Второй тип химической связи — **ионная связь**. Это связь между атомами, либо потерявшими электроны, либо приобретшими лишние электроны.

Мы знаем, что сумма отрицательных зарядов, окружающих ядро атома электронов, равна положительному заряду ядра. Отрицательные и положительные заряды друг друга уравнивают, почему атом в целом не имеет заряда. Он — электронейтрален.

Если же атом *потеряет* свои внешние электроны, то заряд ядра не будет полностью уравниваться, и атом окажется заряженным *положительно*.

Атом, *присоединивший* некоторое число лишних электронов, делается *отрицательно заряженным*.

Атомы, потерявшие электроны, называются **положительными ионами**, *атомы, приобретшие лишние электроны*, — **отрицательными ионами**.

Теряя все свои наружные электроны, атом остаётся при оболочке атома *инертного газа*, предшествующего по периодической системе. Так, атом лития $\cdot\text{Li}\cdot$, теряя свой наружный электрон и превращаясь в ион

лития $[\cdot\text{Li}\cdot]^+$ с одним положительным зарядом, обозначенным знаком плюс, получает оболочку гелия — дублет. Атом кальция $:\ddot{\text{Ca}}:\overset{\times}{\times}$, теряя свои два наружных электрона, превращается в ион $[\ddot{\text{Ca}}:]^{++}$ с двумя положительными зарядами, имеющий наружную оболочку неона — октет.

Приобретая лишние электроны и превращаясь в отрицательный ион, атом образует прочную оболочку следующего за ним инертного газа.

Например, атом серы $:\ddot{\text{S}}:$, приобретая два электрона, превращается в ион серы $[\ddot{\text{S}}:]^{--}$, несущий два отрицательных заряда.

Электронная оболочка этого иона сходна с оболочкой неона — октет.

Противоположно заряженные ионы благодаря электростатическому притяжению образуют молекулу соединения, атомы которого связаны ионной связью.

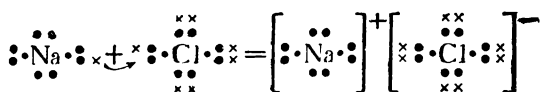


Рис. 110. Схема образования молекулы хлористого натрия.

Образование ионной связи сопровождается потерей электронов одними атомами и приобретением их другими.

Рассмотрим образование молекулы хлористого натрия. У атома натрия имеется один внешний электрон, а у атома хлора, — семь внешних электронов, т. е. не хватает одного электрона для образования устойчивой системы из 8 электронов. Отсюда, естественно, атом натрия потеряет свой единственный наружный электрон и, оставшись при следующей 8-электронной оболочке, превратится в положительный ион, атом же хлора, приобретая

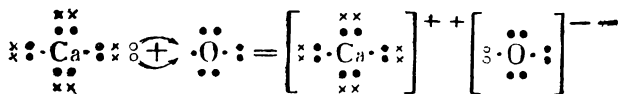


Рис. 111. Схема образования молекулы окиси кальция.

электрон, потерянный атомом натрия, превратится в отрицательный ион, также с 8-электронной оболочкой. Будучи различно заряженными, они притягивают друг друга, образуя молекулу (рис. 110).

Разберём ещё другие случаи — образование молекул окиси кальция CaO и окиси натрия Na₂O.

Атом кальция теряет свои два электрона и, оставшись при 8-электронной оболочке, образует положительный ион, несущий два заряда. Атом кислорода приобретает два электрона, также получая 8-электронную оболочку. Он несёт, таким образом, два отрицательных заряда. Притягивая друг друга, они образуют молекулу CaO. Образование её показано на рис. 111.

В случае образования молекулы окиси натрия Na₂O два атома натрия теряют по одному электрону, превращаясь в два положительных иона. Атом кислорода приобретает два электрона, превращаясь в отрицатель-

ный ион. Взаимно притягиваясь, все три иона образуют молекулу Na_2O (рис. 112).

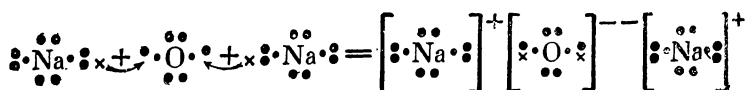


Рис. 112. Схема образования молекулы окиси натрия.

Атомы *металлов* легко теряют свои наружные электроны, превращаясь в положительные ионы.

Атомы *неметаллов* легко приобретают электроны, превращаясь в отрицательные ионы. Но они в зависимости от условий могут и терять электроны, образуя положительные ионы.

Вещества с ионной связью обычно имеют очень высокую температуру плавления. Вообще, для ионной, как и для ковалентной связи, характерны определённые оптические, магнитные и другие физические свойства, на основании которых данное вещество можно отнести к тому или иному типу связи.

Кроме разобранных двух важнейших типов химической связи существуют и другие, на которых мы здесь останавливаться не будем.

Вопрос о строении молекул и о различных типах химической связи находится ещё в стадии научной разработки и поэтому не для всякого вещества можно составить подобную схему строения его молекулы.

9. Радиоактивные элементы. В 1896 г. французский физик Беккерель (Becquerel) заметил; что минералы, содержащие в своём составе уран

(U, № 92) — последний элемент в периодической системе, — испускают какие-то невидимые лучи, которые действуют на завёрнутую в чёрную бумагу фотографическую пластинку. Беккерель нашёл затем, что эти лучи проходят не только через бумагу, но и через дерево и даже через нетолстые металлические пластинки, вызывают свечение (флуоресценцию) некоторых веществ и разряжают заряженный электроскоп.

Через некоторое время Мария Склодовская-Кюри (Skłodowska-Kurie, Париж) нашла, что подобными же свойствами обладают соединения другого элемента последнего ряда периодической системы — тория (Th, № 90).

Изучение Склодовской-Кюри и её мужем Пьером Кюри урановой смоляной руды показало, что излучение руды усиливается после химической обработки её и удаления посторонних примесей. При этом обнаружилось, что излучение, которое Склодовская назвала радиоактивностью (от латинских слов „радиус“ — луч и

„активус“ — деятельный), исходит не только от соединений урана, но и от соединений двух других, до тех пор неизвестных, элементов, один из которых был назван полонием (Po, № 84), в честь родины Склодовской — Польши, другой — радием (Ra, № 88).



Мария Склодовская-Кюри (Skłodowska-Kurie) 1867—1934.

Полоний содержится в урановой руде в почти неуловимо малых количествах, радий — в больших количествах, но всё же столь ничтожных, что для получения нескольких миллиграммов какой-нибудь соли радия приходится перерабатывать многие тонны руды.

Кроме перечисленных элементов, радиоактивностью обладают и остальные элементы последнего ряда периодической системы. Из хорошо изученных радиоактивных элементов наиболее сильной радиоактивностью обладает радий.

Радиоактивность не есть свойство соединений радиоактивных элементов, а *свойство самих атомов* этих элементов, так как радиоактивность совершенно не зависит от того, имеем ли мы свободный элемент или в соединении с другими элементами.

Радий как простое вещество — серебристый металл. По своим химическим свойствам радий похож на барий (Ba, № 56) — элемент той же группы периодической системы.

Радий — довольно распространённый элемент: его соединения находятся во многих минералах, в водах минеральных источников, в почве, но везде лишь в самых *ничтожных количествах*.

Радий действует своими лучами на организмы: разрушает ткани, убивает бактерии. Он нашёл себе важное применение в медицине: им лечат раковые и другие злокачественные опухоли.

Изучение испускаемых радием *лучей* показало, что эти *лучи неоднородны*. Если поместить свинцовую коробочку с солью радия между двумя наэлектризованными металлическими пластинками (рис. 113), одна из которых заряжена положительно, другая — отрицательно, то наблюдается следующее явление. Часть лучей слабо отклоняется к отрицательно заряженной пластинке — это так называемые *альфа-лучи* (α -лучи); часть лучей сильно отклоняется к положительно заряженной пластинке — это *бета-лучи* (β -лучи); часть совсем не отклоняется и идёт вертикально вверх — *гамма-лучи* (γ -лучи).

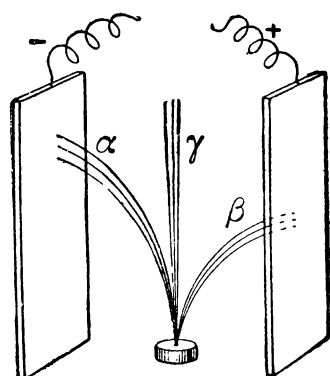


Рис. 113. Отклонение лучей радия между наэлектризованными пластинками (схема).

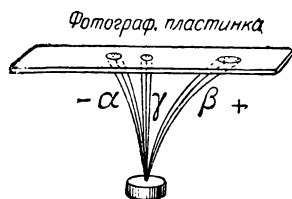


Рис. 114. Обнаружение отклонения лучей радия при помощи фотографической пластинки.

Подробные исследования показали, что радиоактивность является результатом совершенно до тех пор неизвестных и неожиданных явлений — *распада атомов* радиоактивных веществ и *образования атомов новых элементов*. Лучи α оказались потоком положительно заряженных частичек — *ядер гелия*, образующихся при распаде ядер атомов радиоактивных

веществ, лучи β — потоком электронов и лучи γ — лучами, аналогичными рентгеновским лучам, — электромагнитными колебаниями.

В результате распада атомов радия образуются атомы *нового газообразного элемента*, который был назван сначала эманацией, теперь же называется *радон* (Rn, № 86). По химическим свойствам он является инертным газом.

Атомный вес радона — 222, т. е. равен атомному весу радия 226 минус атомный вес гелия 4.

Радон, в свою очередь, является радиоактивным элементом. Он, как и радий, испускает α -лучи, т. е. из его ядра выделяются, выбрасываются ядра гелия, причём получается новый, опять *радиоактивный элемент*, изотоп полония, названный радием А. Радий А, в свою очередь, последовательно превращается в ряд других радиоактивных элементов, пока распад не закончится образованием атома нерадиоактивного элемента — изотопа свинца с атомным весом — 206.

Каждое превращение обуславливается выделением либо ядер гелия, либо электронов. При выделении ядер гелия получается элемент с другим атомным весом, выделение электронов изменяет только заряд ядра.

Скорость распада атомов радиоактивных элементов весьма различна. Одни распадаются крайне быстро, другие — очень медленно. Скорость распада определяют обыкновенно временем, нужным для того, чтобы некоторое *число атомов* данного радиоактивного элемента уменьшилось на половину. Это время или „период полураспада“ — одно и то же, независимо от того, какое число атомов элемента было взято.

Период полураспада (определяемый косвенным образом) равен для радия 1580 годам, для радона — 3,85 дня, для радия А — 3,05 минуты, для урана — 4 500 000 000 годам.

Радий сам является одним из продуктов распада урана.

Для тория также известен целый ряд продуктов распада, причём конечным продуктом, как и для ряда урана, является изотоп свинца, но с атомным весом не 206, а 208.

Распад атомов радиоактивных веществ идёт самопроизвольно, и мы не имеем средств его ускорить или замедлить. Ни самые высокие, ни самые низкие доступные нам температуры, ни электрические разряды, ни давления не изменяют скорости радиоактивного распада. В этом отношении явление радиоактивного распада существенно отличается от обычных химических реакций и представляет собой *явление особого порядка*.

В минералах, содержащих уран, торий, актиний, всегда имеется примесь конечного продукта радиоактивного распада — свинца, образовавшегося из этих элементов за время их существования в земной коре. Это даёт возможность сделать очень интересные выводы о возрасте минералов, содержащих указанные выше радиоактивные элементы.

На основании законов радиоактивного распада можно рассчитать число долей грамма свинца, образующихся ежегодно при распаде одного грамма радиоактивного элемента. Так, например, для урана это будет $1,33 \cdot 10^{-10}$ г.

Зная на основании химического анализа, сколько граммов свинца приходится в данном минерале на 1 г радиоактивного элемента, и разделив найденный вес свинца на число граммов, ежегодно образующееся из 1 г элемента, мы узнаём возраст минерала. Под возрастом минерала мы разумеем то время, которое прошло с тех пор, как в период образования

земной коры произошло соединение составляющих этот минерал элементов. Вычисления дают для возраста различных минералов громадные числа — от 200 до 2000 миллионов лет.

Эти данные подтверждают и уточняют данные геологии относительно возраста нашей планеты, полученные на основании других соображений.

Распад радиоактивных веществ сопровождается выделением больших количеств тепла. Соль радия имеет всегда температуру на несколько градусов выше температуры окружающего воздуха. Один грамм радия выделяет около 0,135 ккал тепла в час, и общее количество тепла, которое может выделиться при полном распаде одного грамма радия, равно 3 700 000 ккал, тогда как при сгорании одного грамма угля образуется только 8 ккал. Это показывает, какие громадные запасы энергии заключаются в атомах.

В конце Великой Отечественной войны американскими учёными был впервые разработан способ использования энергии, выделяющейся при распаде ядер урана, для устройства атомной бомбы.

В заключение следует сказать, что хотя формы движения ядер и электронов ещё окончательно не раскрыты, *вопрос о сложности строения атомов наукой решён окончательно.*

Ядра и электроны являются для нас теперь такой же *объективной реальностью*, как и самые атомы. Раскрытие сложности атомов даёт реальное подтверждение идее об *единстве материи.*

Кроме того, изучение радиоактивных веществ и строения атомов подтверждает, углубляет и расширяет громадное значение *периодической системы* элементов. Мы видим, что элементы не только находятся между собой в близком родстве, но могут превращаться один в другой. Мы не только знаем, что элементы имеют общее происхождение, но мы можем себе представить, каким образом могло и может идти развитие материи, как из более простых скоплений материи могут образоваться более сложные, как, наоборот, менее устойчивые сложные образования превращаются в более устойчивые. Периодический закон показывает, что *вечное развитие* идёт не только в живой природе, но и в неорганическом мире.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. В чём заключается периодичность изменений свойств элементов?
2. Формулируйте периодический закон.
3. Характеризуйте малые и большие периоды.
4. Назовите элементы, предсказанные Менделеевым.
5. Перечислите элементы второго ряда периодической системы.
6. Назовите важнейшие элементы каждой группы периодической системы.
7. Напишите формулы соединений с хлором трёх металлов первой подгруппы, второй группы.
8. Какую формулу имеет высший соеобразующий окисел свинца? Какие свойства он должен иметь?
9. Чему равна валентность аргона?
10. Как построен атом бора? Кальция (заряд ядра, число электронов в каждой оболочке)?
11. Что такое изотопы? Приведите примеры.
12. Какое определение понятия „элемент“ можно дать, исходя из периодического закона?
13. Приведите примеры ковалентной и ионной связей.
14. Назовите известные вам радиоактивные вещества.
15. Каковы особенности радиоактивных веществ?
16. Какие лучи радия отклоняются к отрицательно заряженной пластинке, какие — к положительно заряженной и почему?

IX. РАСТВОРЫ.

Мы знаем, что бывают вещества хорошо растворимые, мало растворимые и нерастворимые; что в жидкостях могут растворяться и твёрдые вещества, и жидкости, и газы; что раствор, в котором данное вещество более не растворяется, называется насыщенным; что растворимость твёрдых веществ с повышением температуры обыкновенно увеличивается. Теперь мы подробнее остановимся на растворах твёрдых веществ в воде. С этими растворами приходится больше всего иметь дело и в нашей работе и на производстве. Обыкновенно реакции между твёрдыми веществами протекают в растворах.

1. Растворение. Мы знаем, что молекулы веществ находятся в *непрерывном движении*. Этим объясняется явление *диффузии*, т. е. распространение одних веществ в других. Если в цилиндр с водой бросить кристаллы какого-нибудь растворимого вещества, то оно постепенно *диффундирует* в воде (рис. 115), пока не получится однородный раствор. Это легко наблюдать на медном купоросе, за диффузией которого можно следить благодаря его синему цвету. Диффузия в жидкостях идёт гораздо медленнее, чем в газах, и длится десятки дней, но в конце концов получается совершенно *однородный раствор*.

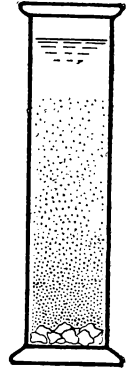


Рис. 115. Диффузия твёрдого вещества в воде.

Мы можем себе представить диффузию приблизительно таким образом: от поверхности твёрдого вещества отрываются одна за другой молекулы, которые затем свободно движутся в жидкости, постепенно распространяясь во все стороны среди движущихся молекул растворителя. Так как молекулы движутся непрерывно, то в конце концов они распределяются в жидкости равномерно и получается однородный раствор.¹

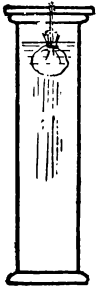


Рис. 116. Растворение медного купороса в воде.

Мы можем ускорить процесс растворения вещества, если возьмём его не в виде крупных кристаллов, а в виде мелкого порошка. По мере измельчения вещества поверхность соприкосновения его с жидкостью увеличивается, и оно растворяется быстрее. Кроме того, мы можем ускорить процесс диффузии *перемешиванием* жидкости. Растворение ускоряется также *нагреванием*; при нагревании скорость движения молекул увеличивается. Нагреваясь, жидкость расширяется, становится легче и поднимается со дна кверху, а холодная — опускается книзу, и таким образом происходит перемешивание жидкости.

Растворение можно ускорить и не прибегая к затрате энергии на размешивание и нагревание. Можно воспользоваться тем, что раствор твёрдого вещества *тяжелее воды*. Если поместить растворимое вещество, например, медный купорос в мешочек из марли и повесить мешочек так, чтобы соль была погружена в воду, как на рис. 116, то струйки раствора потекут вниз, и таким образом растворение ускоряется без перемешивания. Этим пользуются в заводской практике. Куски соли помещаются на решётки в баках для растворения (рис. 117), и соль растворяется гораздо быстрее, чем если бы куски положить на дно бака.

¹ В дальнейшем мы встретимся с целым рядом явлений, происходящих в растворе. На них мы здесь останавливаться не будем.

Раз полученный раствор затем уже не отстаивается, в нём идет непрерывное движение молекул, и раствор всё время остаётся однородным.

2. Растворимость. Количества различных веществ, которые могут растворяться в данном количестве воды при данной температуре, весьма разнообразны.

Например, в 100 г воды при 20° может раствориться 200 г сахара, 144 г йодистого калия KJ, 36 г поваренной соли NaCl, 23 г медного купороса CuSO_4 , 7 г бертолетовой соли KClO_3 , 0,2 г сернокальциевой соли CaSO_4 , 0,12 г гидрата окиси кальция Ca(OH)_2 , 0,00013 г углекальциевой соли CaCO_3 , 0,00003 г сернобариевой соли BaSO_4 , 0,000013 г хлористого серебра AgCl и 0,00000095 г йодистого серебра AgJ.

Число граммов данного вещества, которое может раствориться при данной температуре в 100 г воды, называется коэффициентом растворимости этого вещества.

Для определения коэффициента растворимости вещество взбалтывают с водой, пока не получится насыщенный раствор, т. е. пока новые прибавляемые порции вещества не перестанут растворяться при продолжительном взбалтывании. Некоторое количество насыщенного раствора сливают с осадка, взвешивают в чашке, затем выпаривают досуха и сухое вещество снова взвешивают. На основании полученных данных рассчитывают, сколько вещества растворяется в 100 г воды.

Из приведённых выше примеров видно, что коэффициент растворимости некоторых веществ, как углекальциевая соль, сернобариевая соль, хлористое серебро, йодистое серебро, чрезвычайно мал. Они растворимы в таких ничтожных количествах, что на практике их считают нерастворимыми.

Вообще мы можем считать, что *совсем нерастворимых веществ нет*. Нерастворимыми мы называем вещества с очень малыми коэффициентами растворимости.

Растворимость вещества, которое мы обычно считаем нерастворимым, легко показать на примере стекла.

Если кусочек стеклянной трубки разбить и растереть в чистой фарфоровой ступке в мелкий порошок с водой, к которой прибавлен индикатор фенолфталеин, то раствор фенолфталеина краснеет, что показывает щелочную реакцию.

Дело в том, что в состав стекла входят соли кремниевой кислоты, имеющие щелочную реакцию, но растворимость стекла крайне мала, и, кроме того, растворение стекла в обычных условиях идёт очень медленно, и мы действия его на индикатор не обнаруживаем. Только при очень сильном увеличении поверхности соприкосновения стекла с водой, достигаемого растиранием его в мелкий порошок, количество стекла, переходящее в раствор, повышается настолько, что индикатор обнаруживает щелочную реакцию.

Жидкости могут растворяться друг в друге в любой пропорции, как спирт и вода, могут совсем не растворяться, как вода и ртуть (взаимная растворимость их неизмеримо мала), и, наконец, могут давать друг в друге *насыщенные растворы*. Так, если в пробирку с *водой* прилить немного *эфира* и взболтать, то эфир частью растворится в воде, частью всплывёт (он легче воды), образуя слой. Этот слой — раствор воды в эфире. Коэффициент растворимости эфира в воде — 6,5, воды в эфире — 1,1.

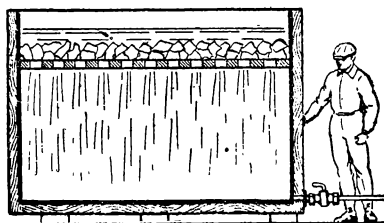


Рис. 117. Бак для растворения.

Газы могут быть хорошо растворимы в воде, как хлористый водород, и мало растворимы, как азот и водород. Совсем нерастворимых в воде газов нет. Коэффициент растворимости газа повышается с увеличением давления, под которым газ находится. В бутылках с шипучими напитками (минеральные воды, лимонад и т. п.) находится углекислый газ, накачиваемый в бутылку под давлением. При открывании бутылки давление, под которым находится газ, делается равным атмосферному, и растворённый в воде газ с шипением выделяется из раствора.

3. Зависимость растворимости от температуры. Коэффициент растворимости газов с повышением температуры обыкновенно *уменьшается*. Коэффициент растворимости большинства *твёрдых веществ* в воде с повышением температуры *увеличивается*.

■ **Опыт 1.** Всыпьте в колбочку около 10 г селитры KNO_3 , прилейте из мензурки около 13 мл воды и взбалтывайте. Селитра при этом нацело не растворяется. Обратите внимание на охлаждение при растворении селитры, приложив к колбочке руку.

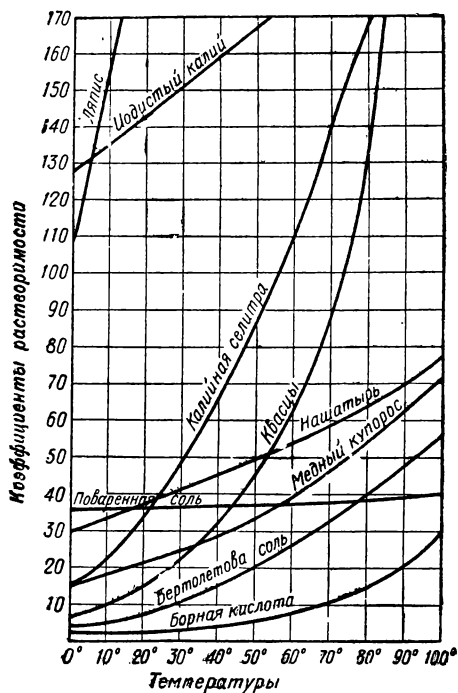


Рис. 118. Кривые растворимости.

Изменение растворимости различных веществ с изменением температуры идёт обыкновенно неравномерно. Чтобы проследить изменение растворимости в зависимости от изменений температуры, лучше всего изобразить это изменение графическим способом при помощи кривой. Для этого по горизонтальной оси откладываются температуры (рис. 118—120), а по вертикальной оси — коэффициенты растворимости в граммах.

На перпендикулярах, восстановленных на горизонтальной оси, против соответствующих температур откладываются найденные коэффициенты раство-

Нагрейте колбочку, всё время слегка взбалтывая жидкость, пока селитра не растворится нацело. Дайте колбочке остыть и наблюдайте выделение кристаллов. Колбочку с раствором оставьте для дальнейших опытов. ■

Для некоторых веществ коэффициент растворимости изменяется с повышением температуры не так сильно. Примером может служить поваренная соль $NaCl$.

■ **Опыт 2.** Получите насыщенный раствор поваренной соли, всыпая её понемногу в колбочку с 20 мл воды и взбалтывая. Когда соль перестанет растворяться, нагрейте раствор до кипения и затем горячий раствор профильтруйте в другую колбочку или в стакан и дайте охладиться. Сравните количество выпавшего осадка с количеством осадка, выделенного из раствора селитры (опыт 1). ■

римости. Соединяя отмеченные точки линией, мы получаем кривую, наглядно характеризующую изменение растворимости при изменении температуры. На рис. 118—120 показаны кривые растворимости целого ряда веществ.

В некоторых случаях растворимость с увеличением температуры сначала увеличивается очень мало, а затем всё больше и больше, как,

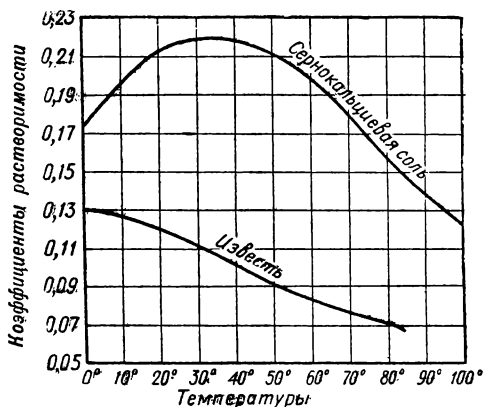


Рис. 119. Кривые растворимости.

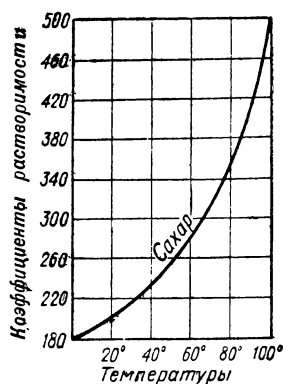


Рис. 120. Кривая растворимости сахара в воде.

например, у селитры, квасцов, борной кислоты (рис. 118).

В других случаях увеличение растворимости идёт более равномерно, и вместо кривой получается почти прямая линия, как для йодистого калия и для поваренной соли (хлористого натрия, рис. 118). На рис. 119 даны примеры веществ, коэффициенты растворимости которых с повышением температуры уменьшаются или сначала увеличиваются, а потом уменьшаются. На рис. 120 показана растворимость сахара.

Ввиду слишком большой разницы в растворимости различных веществ, все кривые нельзя было совместить на одной таблице. Поэтому даны три чертежа в различных масштабах.

■ **Опыт 3.** Определите коэффициенты растворимости селитры KNO_3 при различных температурах. Отдельные группы могут делать определение при различных температурах: при 20, 30, 40 и 50 градусах.

Для определения растворимости нужно взвесить некоторое количество насыщенного раствора, слитого с осадка кристаллов, затем выпарить воду и взвесить сухую соль. Опыт производится в таком порядке.

Взвесьте фарфоровую чашечку с помещённой в неё небольшой стеклянной палочкой (для размешивания осадка).

Нагрейте раствор, оставшийся от опыта 1, до полного растворения осадка. Поместите в раствор термометр и дайте медленно охлаждаться.

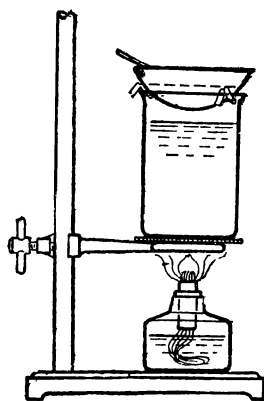


Рис. 121. Выпаривание на водяной бане.

следа за температурой. После того, как начнётся выделение кристаллов и термометр покажет намеченную температуру, осторожно слейте часть насыщенного раствора во взвешенную чашку, стараясь, чтобы туда не попали кристаллики. Взвесьте чашку, дав ей остыть.

Поместите чашку на стакан или на жестянку с водой, положив под чашку три сложенные бумажки или согнутые спички, как на рис. 121, чтобы был выход для пара; кипятите воду в стакане, пока не испарится вся вода в чашке и не останется сухая соль. Это называется выпариванием на „водяной бане“. Под конец соль следует перемешивать палочкой, чтобы высыхание шло равномерно. Выпаривать на голом огне не следует, так как соль легко разбрызгивается.

Вытрите насухо дно чашки, дайте ей остыть (не вынимая стеклянной палочки) и взвесьте.

Вычислите коэффициент растворимости селитры при данной температуре.

На основании результатов, полученных различными звеньями, начертите кривую растворимости и сравните её с приведённой на рис. 118.

Ваши определения могут быть очень не точны, но характер кривой должен соответствовать приведённой на рис. 118. ■

Задача 1. Пользуясь кривой растворимости (рис. 118), найдите коэффициент растворимости бертолевой соли при 30° и борной кислоты при 75° .

Задача 2. Если, за неимением весов или по другой причине, вам не удастся проделать определение коэффициентов растворимости (опыт 3), постройте кривую растворимости сулемы (HgCl_2) на основании следующих данных.

Коэффициент растворимости сулемы.

0° —5,7	30° — 8,4	60° —13,7	90° —37
10° —6,6	40° — 9,6	70° —17,3	100° —57
20° —7,4	50° —11,3	80° —24	

Следует отметить, что вместо „коэффициент растворимости“ часто для краткости говорят „растворимость“.

Выше (стр. 156) мы рассмотрели, как можно себе представить процесс растворения, исходя из молекулярного учения. С этой же точки зрения можно рассматривать и *образование насыщенного раствора*. При растворении твёрдого вещества, например сахара, молекулы отрываются от его поверхности и движутся в жидкости. При этом движении некоторые молекулы опять встречают кристаллы сахара и оседают на их поверхности. Чем больше молекул перешло в раствор, тем больше возможность такого обратного оседания молекул на поверхности растворяющегося вещества. Наконец, может наступить такой момент, когда в единицу времени число молекул, выделяющихся из раствора обратно, будет равняться числу молекул, переходящих в раствор. Между молекулами, переходящими в раствор и выделяющимися обратно, наступает равновесие, которое носит название *подвижное равновесие*. Таким образом насыщенный раствор не есть что-то застывшее, мёртвое. В нём идёт непрерывное движение.

Доказательством того, что такое представление о насыщенном растворе правильно, может служить следующий опыт. У хорошо образованного кристалла какой-нибудь соли отбивают углы и затем помещают кристалл в насыщенный раствор той же соли. Раствор держат при постоянной температуре и в плотно закрытом сосуде, чтобы жидкость не могла испаряться, т. е. при таких условиях, при которых ни выделение соли из раствора, ни растворение новых количеств соли невозможно. Между тем, при продолжительном нахождении кристалла в таких условиях его отбитые углы восстанавливаются. Это

может произойти лишь в том случае, если молекулы с одних мест кристалла переходят в раствор, а на других местах кристалла в том же точно количестве выделяются обратно.

4. Пересыщенные растворы. Мы знаем, что при понижении температуры насыщенного раствора вещество из него выделяется обычно в виде кристаллов. В том случае, если раствор находится всё время в *соприкосновении с кристаллами* растворённого вещества, такое выделение наблюдается всегда и неизменно. По мере того как идёт охлаждение, вещество всё время выделяется из раствора, и при каждой данной температуре в растворе остаётся то количество вещества, которое соответствует его коэффициенту растворимости при этой температуре.

Но если раствор не соприкасается с кристаллами растворённого вещества, то при медленном охлаждении раствора, предохраняемого от попадания пыли, иногда можно наблюдать такой случай, что кристаллы не выделяются из раствора, насыщенного при высокой температуре, хотя согласно графику растворимости надо было ждать их выделения. Растворы, содержащие больше растворённого вещества, чем насыщенный раствор при той же температуре, носят название **пересыщенные**.

Образование пересыщенного раствора легко наблюдать, например, на сернонатриевой соли Na_2SO_4 . Если колбу с насыщенным раствором сернонатриевой соли, приготовленным при высокой температуре, оставить медленно охлаждаться, закрыв комком ваты для предохранения от пыли, то из раствора не выделяется кристаллов. Получается пересыщенный раствор. Пока колба закрыта ватой, раствор при обыкновенной температуре может храниться годами без изменений. Но если открыть колбу и бросить в раствор хотя бы очень маленький кристаллик сернонатриевой соли, тотчас же начинается кристаллизация (рис. 122) и вся масса жидкости заполняется кристаллами.

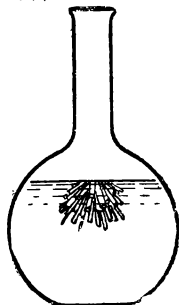


Рис. 122. Кристаллизация из пересыщенного раствора.

Вместо сернонатриевой соли для опыта можно взять уксусонатриевую соль.

■ **Опыт.** Возьмите в пробирку около 5 г уксусонатриевой соли $\text{Na}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2)$, прибавьте 3 мл воды, нагрейте до растворения соли и, заткнув пробирку комком бумаги, дайте остыть (можно поместить пробирку в стакан с водой).

Бросьте в пробирку кристаллик уксусонатриевой соли и наблюдайте кристаллизацию пересыщенного раствора. ■

Если в пересыщенный раствор уксусонатриевой соли бросить чистый кристаллик поваренной соли, то он кристаллизации не вызовет. Вообще кристаллизацию пересыщенного раствора вызывает кристаллик только того вещества, которое образовало этот пересыщенный раствор (или другого, но имеющего ту же кристаллическую форму). Достаточно самой ничтожной пылинки данного вещества, носщейся в воздухе, чтобы вызвать кристаллизацию. Поэтому при получении пересыщенного раствора его предохраняют от пыли.

5. Явления, сопровождающие растворение. Растворение очень многих веществ сопровождается более или менее сильным *охлаждением*.

При растворении в воде селитры KNO_3 , поваренной соли NaCl и многих других солей охлаждение ясно заметно на ощупь, если сосуд, в котором идёт растворение, держать в руке. Некоторые соли при рас-

творении в воде вызывают весьма сильное понижение температуры. Так, при смешивании кристаллического хлористого кальция со снегом можно достигнуть охлаждения до -55° . Ртуть в этой смеси замерзает.

Охлаждением при растворении различных веществ в воде очень часто пользуются для получения охлаждаемых смесей. Большею частью употребляют смесь снега или льда с поваренной солью. Если на 3 части снега взять 1 часть соли, получается охлаждение до -21° .

Явление охлаждения, поглощения тепла при растворении — явление чисто *физическое*. Охлаждение при растворении можно сравнить с охлаждением при испарении. В обоих случаях происходит затрата тепла на отделение молекул друг от друга.

Однако при растворении некоторых веществ, наоборот, наблюдается *разогревание*, т. е. выделение тепла; например, если растворять в воде едкий натр или едкое кали, то разогревание можно ощущать рукой, прикладывая её к сосуду, в котором идёт растворение.

При растворении в воде серной кислоты раствор может нагреваться до кипения.

Выделение тепла в этих случаях указывает нам на то, что здесь происходит не только физическое явление разъединения молекул растворимого вещества, но и *химические явления*.

Мы уже знаем, что при растворении в воде серной кислоты и многих солей образуются соединения с водой — *гидраты*, как, например: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и др. Гидраты могут образовывать и щёлочи, как, например, едкий натр даёт гидраты $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Итак, при растворении различных веществ в воде могут происходить и физические и химические явления. Получившийся в результате этих явлений **раствор есть однородная смесь растворителя** (жидкость) **с растворёнными или с образовавшимися при растворении веществами.**

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Как можно ускорить растворение твёрдого вещества в воде?
2. Что называется коэффициентом растворимости?
3. Как изменяются коэффициенты растворимости большинства твёрдых веществ с повышением температуры?
4. Назовите какое-либо нерастворимое в воде вещество.
5. Найдите по кривой растворимости концентрацию раствора квасцов, насыщенного при 20° .
6. Перечислите явления, сопровождающие растворение.
7. При каких условиях можно получить пересыщенный раствор?
8. Дайте определение понятия „раствор“.

6. Концентрация растворов. При большинстве приведённых выше реакций мы пользовались растворами различных веществ в воде.

Эти растворы имели различную концентрацию, т. е. различное соотношение между количествами растворителя и растворённого вещества. Так, например, при получении водорода мы пользовались серной кислотой, разбавленной 1 : 5. Это значит, что к 5 объёмам воды прибавлялся 1 объём кислоты.

Однако гораздо чаще растворимые вещества берут не по объёму, а отвечивают.

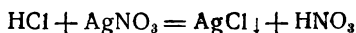
Концентрацию раствора иногда выражают в процентах, например, готовят растворы 10-, 20-процентные и т. д. 10% раствор — это

раствор, в 100 г которого содержится 10 г растворённого вещества и 90 г растворителя. Но чаще концентрацию определяют числом граммов вещества, содержащегося в 100 мл раствора (такие растворы иногда неправильно также называют 10-, 20- и т. д. процентными).

При некоторых опытах желательно брать такие объёмы растворов реагирующих веществ, чтобы по окончании реакции не оставалось значительного избытка ни того, ни другого вещества. В таких случаях, имея растворы, концентрация которых выражена числом граммов вещества в 100 мл раствора, приходится подсчитывать нужные объёмы растворов, исходя из равенства реакции.

Например, мы хотим получить осадок хлористого серебра, действуя раствором соляной кислоты на раствор азотносеребряной соли. Оба раствора содержат по 10 г в 100 мл:

По равенству реакции



на 1 + 35,5 = 36,5 г соляной кислоты нужно взять 108 + 14 + 48 = 170 г AgNO_3 .

Если мы возьмём 10 мл раствора HCl , то в этом объёме будет заключаться 1 г HCl .

Если на 36,5 г HCl нужно 170 г AgNO_3 , то на 1 г потребуется 170 : 36,5, т. е. около 5 г AgNO_3 , а так как в 10 мл раствора AgNO_3 содержится 1 г AgNO_3 , то нам для полноты реакции придётся прилить около 50 мл раствора AgNO_3 , т. е. в 5 раз больше, чем взято раствора HCl .

Гораздо удобнее, если мы приготовим такие растворы HCl и AgNO_3 , которые пришлось бы сливать в равных объёмах. Для этого нужно, чтобы раствор соляной кислоты содержал в некотором объёме одну грамммолекулу хлористого водорода, т. е. 36,5 г HCl , а раствор азотносеребряной соли в таком же объёме — одну грамммолекулу, или 170 г AgNO_3 .

Обыкновенно грамммолекулу вещества растворяют в таком объёме воды, чтобы получился 1 л раствора.

Раствор, в литре которого содержится грамммолекула вещества, называется грамммолекулярным или, сокращённо, **молярным**.

Ясно, что в любых равных объёмах молярных растворов HCl и AgNO_3 будет заключаться одна и та же доля грамммолекулы каждого из веществ, и после сливания равных объёмов у нас не будет оставаться избытка ни одного из взятых реактивов.

Однако не всякие молярные растворы реагируют между собою в равных объёмах.

■ **Опыты.** Приготовьте по 500 мл (по $\frac{1}{2}$ литра) молярных растворов следующих веществ: NaOH , KOH , HCl , H_2SO_4 . Для наших целей нет надобности готовить совершенно точно молярные растворы (что довольно трудно). Достаточно, если растворы будут приблизительно молярные.

Отдельные группы готовят различные растворы.

а) Растворы едкого натра и едкого кали. Рассчитайте молекулярный вес едкого натра или едкого кали, и для приготовления $\frac{1}{2}$ литра молярного раствора отвесьте половину этого количества на аптечных весах. Для этого уравновесьте на весах стакачик или фарфоровую чашку. Поместите на противоположную чашку весов соответствующие разновески и затем быстро кладите в находящийся на весах сосуд приготовленные в банке кусочки щёлочи, беря их щипцами (а не пинцетом для разновеса), пока весы не придут в равновесие. Быстрое отвешивание рекомендуется ввиду того, что едкие щёлочи поглощают из воздуха влагу и углекислый газ. Поэтому, чем дольше отвешивать, тем менее точный раствор будет получен.

Отвешенную щёлочь растворите в воде в том же сосуде, в котором производилось отвешивание. Раствор перелейте в измерительную колбу на 500 мл (с меткой на шейке, рис. 123) или в мензурку и затем долейте водой до метки. Воду приливайте при помощи сосуда, в котором растворяли щёлочь, чтобы всё отвешенное количество перешло в колбу.



Рис. 123. Измерительная колба на 500 мл.

б) Раствор хлористого водорода. Молекулярный вес $\text{HCl} = 36,5$. В 500 *мл* молярного раствора должно заключаться $36,5 : 2 = 18,25$ г HCl .

Для того чтобы получить молярный раствор HCl , берут концентрированную соляную кислоту известной концентрации. Обычно концентрированная соляная кислота удельного веса 1,12 содержит 267 г HCl в литре кислоты. Нужно, значит, взять столько миллилитров этой соляной кислоты, чтобы в отмеренном объёме заключалось 18,25 г HCl . Это рассчитывается таким образом: если в 1000 *мл* кислоты содержится 267 г HCl , то в 1 *мл* содержится $267 : 1000 = 0,267$ г HCl . Если требуется 18,25 г HCl , то нужно взять $18,25 : 0,267 = 68,5$ (*мл*) кислоты.

Влейте в мензурку на 100 *мл* 68,5 *мл* соляной кислоты уд. в. 1,12, перелейте кислоту в измерительную колбу (рис. 123) на 500 *мл*, сполоснув водой мензурку, слейте воду туда же и затем долейте воду до метки.

Следует заметить, что если бы мы взяли 68,5 *мл* соляной кислоты и влили в 500 *мл* воды, то раствор получился бы не молярный, так как он содержал бы половину граммолекулы не в 500 *мл*, а в 538,5 *мл* раствора (если не считать небольшого сокращения объёма при растворении).

в) Раствор серной кислоты. Молекулярный вес серной кислоты 98. В 500 *мл* молярного раствора должно заключаться $98 : 2 = 49$ г H_2SO_4 .

Для получения молярного раствора возьмите концентрированную серную кислоту уд. в. 1,84. В 1000 *мл* такой кислоты заключается 1759 г H_2SO_4 , в 1 *мл* — 1,759 г. Следовательно, для того чтобы взять 49 г H_2SO_4 , нужно отмерить $49 : 1,759 = 27,9$ (*мл*) кислоты.

Отмерьте кислоту, перелейте тонкой струёй при взбалтывании в измерительную колбу на 500 *мл*, в которую предварительно влита примерно 300 *мл* воды (сполосните мензурку водой, приливаемой в колбу). Дайте остыть, долейте водой до метки и хорошо перемешайте взбалтыванием.

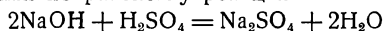
С полученными растворами сделайте следующие опыты.

Влейте в стакан из мензурки или из бюретки 10 *мл* молярного раствора соляной кислоты, прибавьте лакмуса или фенолфталеина и затем, помешивая палочкой, прибавляйте из другой мензурки или бюретки молярный раствор едкого натра до нейтральной реакции. Едкого натра потребуется примерно равный объём (8—10 *мл*).

Повторите опыт, взяв вместо молярного раствора едкого натра молярный раствор едкого кали. Результат получится примерно тот же.

Возьмите в стаканчик 10 *мл* молярного раствора серной кислоты, прибавьте индикатор и нейтрализуйте кислоту молярным раствором едкого натра или едкого кали. ■

Если мы сливаем молярные растворы едкого натра и серной кислоты, то раствора едкого натра нам придётся взять вдвое больший объём, чем раствора серной кислоты, так как по равенству реакции



на одну граммолекулу кислоты идёт две граммолекулы едкого натра.

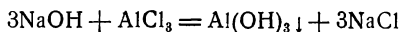
Для получения Na_3PO_4 на один объём молярного раствора кислоты H_3PO_4 нужно взять три объёма молярного раствора NaOH . Для реакции между FeCl_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$: $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{BaCl}_2$ на два объёма молярного раствора FeCl_3 нужно взять три объёма молярного раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и т. д.

Задача. Получите от преподавателя раствор щёлочи или кислоты неизвестной концентрации. Пользуясь ранее приготовленным молярным раствором кислоты или щёлочи, определите приблизительно концентрацию выданного раствора.

7. Нормальные растворы. Вместо молярных растворов удобнее было бы готовить такие растворы различных кислот, щёлочей и солей, которые для реакции можно было бы брать всегда в равных объёмах.

Для этого, например, в литре раствора серной кислоты должна содержаться не граммолекула, а половина граммолекулы. Тогда на один объём молярного раствора едкого натра придётся взять такой же объём раствора серной кислоты.

Для реакции между едким натром и хлористым алюминием:



раствор хлористого алюминия должен содержать $\frac{1}{3}$ граммолекулы AlCl_3 . Тогда на один объём раствора AlCl_3 нужно будет взять не три объёма молярного раствора NaOH , а только один.

Как видно из приведённых примеров, раствор одних веществ должен содержать в 1 л граммолекулу, других — долю граммолекулы, в зависимости от валентности элементов и остатков, входящих в состав соединений.

Чтобы приготовить такие растворы, которые для реакции можно брать в равных объёмах, исходят из понятия об эквиваленте. **Эквивалентом какого либо элемента называется количество этого элемента, соединяющееся с одной весовой частью водорода или замещающее одну весовую часть водорода** и, таким образом, как бы равноценное или эквивалентное (от *aequus* — равный и *valere* — стоить) одной весовой части водорода. Эквивалент углерода по соединению, содержащему 75% углерода и 25% водорода, будет $75 : 25 = 3$. Таким образом, эквивалент элемента может быть найден на основании анализа его соединения с водородом.

Если мы знаем формулу соединения, то мы можем *рассчитать* эквивалент данного элемента по формуле.

Формула хлористого водорода HCl . Здесь на один атом, т. е. на 1 вес. ч. водорода, приходится один атом, т. е. 35,5 вес. ч. хлора. По соединениям H_2O , H_2N эквивалент кислорода равен $16 : 2 = 8$, азота — $14 : 3 = 4,7$. По соли AlCl_3 , которую можно рассматривать как продукт замещения водорода в HCl алюминием, эквивалент Al будет $27 : 3 = 9$ и т. д.

По формуле CaO мы видим, что на один эквивалент, т. е. 8 вес. ч. кислорода, приходится $40 : 2 = 20$ вес. ч. кальция. Таким образом, эквивалент элемента можно определить не только по его соединению с водородом, но и по соединению с кислородом.

Вообще, зная атомный вес и валентность элемента, мы можем *рассчитать* его эквивалент, разделив атомный вес на валентность.

Понятие „эквивалент“ распространяется и на химические соединения. Если мы будем нейтрализовать HCl едким натром NaOH или едким кали KOH , то на граммолекулу HCl , 36,5 г, нам придётся взять одну граммолекулу NaOH или одну граммолекулу KOH . Эти количества NaOH и KOH будут равноценны, эквивалентны друг другу и одной граммолекуле, т. е. 36,5 г HCl . Их называют *граммэквивалентами* NaOH и KOH .

Гидрата окиси кальция Ca(OH)_2 на граммолекулу HCl придётся взять уже не 74 г ($40 + 32 + 2$), а $74 : 2 = 37$ г. Это будет граммэквивалент Ca(OH)_2 — количество, эквивалентное граммолекулам HCl , KOH , NaOH .

Молекулы кислот, щёлочей и солей состоят как бы из двух частей: с одной стороны, — из водорода или металла и, с другой стороны, — из кислотного остатка или гидроксила.

Составляя формулы этих соединений, мы всегда уравниваем число валентностей одной части молекулы с числом валентностей второй части молекулы. Например, в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ шести валентностям двух атомов алюминия соответствуют 6 валентностей трёх остатков (SO_4).

Если реагируют между собой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH , то одной граммолекуле NaOH эквивалентна $\frac{1}{6}$ граммолекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Граммэквивалент H_3PO_4 равен $\frac{1}{3}$ граммолекулы, граммэквивалент $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 = \frac{1}{6}$ граммолекулы, граммэквивалент $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 = \frac{1}{12}$ граммолекулы, граммэквивалент $\text{KHSO}_4 =$ одной граммолекуле и т. д.

При расчёте эквивалентов кислот, солей и оснований можно руководствоваться следующими *правилами*.

1. Эквивалент кислот, солей находится делением молекулярного веса на основность кислоты.

2. Эквивалент соли или основания находится делением молекулярного веса на число атомов металла, умноженное на его валентность.

Ясно, что растворы, содержащие в литре не граммолекулу, а граммэквивалент вещества, нужно брать для реакции в равных объёмах. Такие растворы носят название граммэквивалентных или **нормальных** растворов.

Применение нормальных растворов при химических реакциях представляет большие удобства. Нормальный раствор обозначается 1-н или 1-N.

Вместо того чтобы растворять в 1 л целый граммэквивалент, можно брать $\frac{1}{2}$ граммэквивалента, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ и т. д. Ясно, что если растворы содержат одну и ту же долю граммэквивалента в 1 л, то их точно так же можно брать для реакций в равных объёмах. Такие растворы называются полунормальными ($\frac{1}{2}$ -н, или 0,5-н), одна пятая нормального ($\frac{1}{5}$ -н, или 0,2-н), одна десятая нормального, или децинормальные (0,1-н) и т. д.

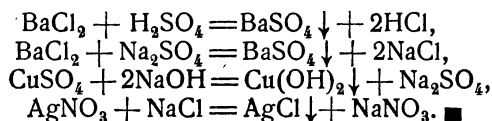
Х. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.

1. Особенности растворов, кислот, щёлочей и солей. Молекулы кислот, щёлочей и солей мы всегда рассматриваем, как бы состоящими из двух частей. В молекулах кислот мы различаем водород и кислотный остаток, в молекулах солей — металл и также кислотный остаток,¹ в молекулах щёлочей — металл и водный остаток, или гидроксил.

Характерной *особенностью* реакций обмена между кислотами, щёлочами и солями является то, что при этих реакциях, протекающих обычно в растворах, кислотные остатки и водный остаток целиком, не разрушаясь и не изменяясь, переходят из молекул веществ, вступающих в реакции, в молекулы вновь образующихся соединений.

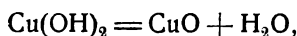
Следующие примеры напомним эту особенность реакций между кислотами, щёлочами и солями.

■ **Опыт 1.** Сливая в пробирках небольшие количества растворов нижеуказанных веществ, наблюдайте происходящие реакции:

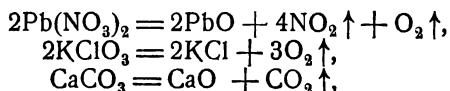


Реакции, протекающие не в растворах, обычно не являются реакциями обмена; при этих реакциях большею частью наблюдается разрушение остатков.

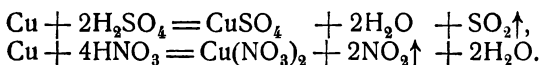
Например, при разложении нагреванием гидратов окислов металлов:



при разложении нагреванием солей:



при реакциях между металлами и концентрированными кислотами:



Вторая особенность реакций, происходящих в водных растворах между кислотами, щёлочами и солями, — это скорость протекания подобных реакций. Реакции протекают *очень быстро*. Если при реакции образуется осадок, как в приведённых выше примерах, то образование осадка обычно начинается сразу же после сливания растворов — образуется муть, которая затем постепенно оседает на дно сосуда.

Точно так же почти мгновенно происходит и реакция нейтрализации между щёлочами и кислотами. Совершенно иначе, медленнее, идут реакции *в растворах* между неэлектролитами.

Растворы кислот, щёлочей и солей в воде имеют ещё *третью особенность* — они являются *проводниками электрического тока*. Это, так

¹ Напомним, что в гидросолях водород входит в состав кислотного остатка (стр. 100).

называемые в физике, проводники второго рода (примером проводников первого рода являются металлы), или **электролиты**.

■ **Опыт 2.** В банку прибора, изображённого на рис. 124, влейте немного раствора поваренной соли, опустите в раствор вставленные в пробку две медные проволоки — электроды и включите ток.

Лампа загорается. Значит, раствор проводит электрический ток. Сейчас же выньте электроды и ополосните их водой.

Вылейте раствор поваренной соли и, тщательно ополоснув баночку сначала обыкновенной водой и затем дистиллированной, влейте в баночку дистиллированной воды и опустите в неё электроды, замкните ток. Лампочка не загорается.

Опустите сухие электроды в банку с сухой поваренной солью. Лампочка также не загорается. ■

Ни вода, ни поваренная соль сами по себе тока не проводят, проводит только раствор поваренной соли в воде.

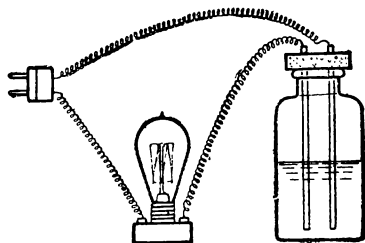


Рис. 124.

■ **Опыт 3.** Возьмите сухую баночку, налейте в неё до половины безводной уксусной кислоты, опустите в кислоту сухие электроды и включите ток. Лампочка не загорается.

Отлейте половину кислоты, добавьте воды доверху, размешайте, снова опустите в баночку проволоки и включите ток. Лампочка загорается. ■

Безводная уксусная кислота не проводит тока, раствор же её в воде ток проводит.

■ **Опыт 4.** Вымойте и высушив баночку и проволоки, сделайте такой же опыт с куском сухого едкого натра, а затем — с раствором его в воде. ■

Сухой едкий натр тока не проводит, раствор же его — проводит.

■ **Опыт 5.** Вымойте баночку и проволоки и сделайте такие же опыты с сухим сахаром и с его раствором в воде, а также с растворами спирта и глицерина. ■

Сахар и растворы сахара, спирта, глицерина тока не проводят.

Не только описанные выше грубые качественные опыты, но и точные исследования с электроизмерительными приборами показывают, что вода, безводные кислоты, сухие соли и щёлочи тока не проводят или, вернее, почти не проводят.

Точно так же можно установить, что электролитами являются только растворы кислот, щёлочей и солей, но не других веществ, как сахар, спирт, глицерин и т. п.

2. Теория электролитической диссоциации. Теория, объясняющая все особенности водных растворов кислот, щёлочей и солей, была предложена в 1887 г. молодым (28-летним) шведским учёным Свэнте Аррениусом (Svanthe Arrhenius).

Аррениус, подобно Дальтону и ряду других учёных, обладал даром научного воображения. Исходя из целого ряда научных данных, он представил себе, что молекулы кислот, щёлочей и солей *при растворении*

в воде распадаются на отдельные части, имеющие противоположные электрические заряды.

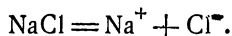
Так, например, молекула поваренной соли NaCl распадается на две части — атом натрия, несущий положительный электрический заряд, и атом хлора, несущий отрицательный заряд.

Эти заряженные части молекул обладают иными свойствами, чем соответствующие простые вещества — натрий и хлор.

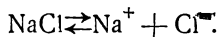
Так, атомы натрия, заряженные положительно, не обладают свойствами металла натрия и, в частности, не вступают в реакцию с водой. Раствор, содержащий атомы хлора, заряженные отрицательно, не имеет ни запаха, ни цвета, ни других свойств раствора простого вещества хлора.

Противоположные заряды натрия и хлора одинаковы по величине. Поэтому раствор NaCl в целом не имеет заряда, он *электронейтрален*.

Явления, происходящие, по теории Аррениуса, при растворении поваренной соли в воде, можно условно изображать в виде равенства, обозначая положительный заряд атома натрия значком $^+$ (плюс) и отрицательный заряд атома хлора — значком $^-$ (минус):

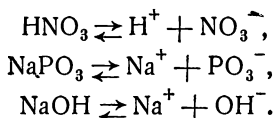


По теории Аррениуса, при растворении поваренной соли в воде на заряженные части распадаются не все её молекулы, а только часть их, причём, в зависимости от различных условий, распадение может быть большее или меньшее. Явление распадаения *обратимо*. Поэтому распадение NaCl Аррениус изображал следующим образом:



Явление распадаения молекул электролитов при растворении называется — *электролитическая диссоциация* или *ионизация в растворе*, а заряженные части молекул — *ионы* (о смысле этого термина будет сказано ниже).

При растворении кислот и солей со сложными кислотными остатками и при растворении щёлочей получаются сложные ионы:

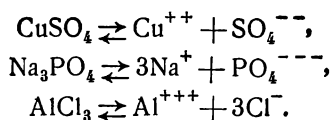


Величина зарядов ионов водорода и других одновалентных элементов и остатков — одна и та же,¹ независимо от знака заряда ($^+$ или $^-$).

Ионы дву- и многовалентных элементов и остатков имеют заряды в два, три и т. д. раз большие, чем ионы водорода и одновалентных

¹ Эта величина может быть определена из опытов и найдена равной $1,5921 \cdot 10^{-19}$ кулона, или $4,77 \cdot 10^{-10}$ электростатических единиц.

элементов:



Ионы в растворах находятся в непрерывном беспорядочном движении так же, как и молекулы.

Теория Аррениуса даёт объяснение всем особенностям растворов электролитов.

3. Объяснение свойств электролитов с точки зрения теории электролитической диссоциации. При всех реакциях между электролитами в растворах новые молекулы образуются из готовых уже частей взятых молекул — из находящихся в растворах ионов. Поэтому вновь образующиеся молекулы и состоят из тех же самых частей, что и взятые молекулы. Например, ионы Ba^{++} с ионами SO_4^{--} дают электронейтральные молекулы BaSO_4 , независимо от того, какие растворимые соли бария были взяты и была ли прилита к ним серная кислота или какая-нибудь растворимая соль серной кислоты.

Так как ионы в растворах всё время движутся и обладают электрическими зарядами, то реакция между положительными и отрицательными ионами при смешении растворов электролитов протекает почти мгновенно. Ионы притягивают друг друга, образуя электронейтральные молекулы новых веществ.

Электролиты как проводники тока отличаются от проводников первого рода (металлы, уголь, графит и т. п.) тем, что прохождение тока через электролиты всегда сопровождается химическими явлениями.

Например, если пропускать электрический ток через раствор хлорной меди CuCl_2 , то на отрицательном электроде — катоде, оседает металлическая медь, а на положительном электроде — аноде, выделяется хлор. Эти явления и самый факт прохождения электрического тока через электролиты могут быть объяснены тем, что в растворе находятся заряженные частички — ионы. Как только мы соединяем опущенные в раствор электроды с источником тока, электроды заряжаются: анод (электрод, соединённый с положительным полюсом) — положительно, катод — отрицательно. После этого ионы сейчас же начинают передвигаться в растворе не беспорядочно, а в определённых направлениях. Заряженные отрицательно ионы хлора Cl^- двигаются к аноду (+). Здесь они отдают свои заряды электроду, нейтрализуются, превращаясь в электронейтральные атомы, которые соединяются в молекулы Cl_2 и выделяются у электрода. В то же время заряженные положительно ионы меди Cu^{++} двигаются к катоду (—); здесь, нейтрализуясь, они превращаются в атомы меди, которая оседает на электроде.

Таким образом, имеющиеся в растворе ионы, передвигаясь, *переносят свои электрические заряды*, а не образуются вследствие прохождения электрического тока. Явление передвижения ионов в растворе наблюдал ещё Фарадэй (Faraday, английский учёный, 1791—1867), изучавший явление электролиза (см. физику) и давший частям молекул, передвигающимся в растворе, название „ионы“. „Ион“ по-гречески значит „идущий“. Ионы металлов и водорода идут, передвигаются в растворе к катоду (—). Фарадэй назвал их — **катионы**. Ионы кислотных остатков и

гидроксила идут, передвигаются к аноду (+), почему были названы — анионы.

Но Фарадэй думал, что ионы образуются под влиянием тока. Пё Аррениусу же, катионы потому передвигаются к катоду (—), что они уже получили свои положительные заряды: Na^+ , Cu^{++} и т. д. в момент растворения электролита в воде. Точно так же анионы передвигаются к аноду (+) потому, что они уже имеют отрицательные заряды: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} и т. д.

Когда Аррениус создавал теорию электролитической диссоциации, о строении атомов ещё ничего не было известно, и объяснения, почему при распадении молекул в растворах на ионы последние получают электрические заряды, теория Аррениуса дать не могла. Современные же данные об электрической природе атомов дают нам возможность уяснить себе механизм процесса электролитической диссоциации.

Электролитами являются прежде всего вещества с ионной связью. При растворении в воде связанные ионы освобождаются и двигаются в растворе каждый отдельно.

Кроме того, у некоторых соединений с неионной связью эта связь при растворении переходит в ионную. Примерами могут служить галогеноводороды, как HCl . В газообразном состоянии молекулы их имеют ковалентную связь. При растворении же в воде эта связь переходит в ионную.

То, что ионы остаются в воде разъединёнными, можно объяснить большой диэлектрической постоянной воды. Из физики известно, что электростатическое притяжение между телами, заряженными разноимённым электричеством, зависит не только от величины зарядов и расстояния между ними, но также и от природы той среды, в которой заряженные тела находятся. Наиболее сильно притяжение в пустоте, немного слабее — в газах и значительно слабее — в жидкостях, причём ослабление силы притяжения зависит от природы жидкости. Так, например, в бензоле притяжение в 2 раза слабее, чем в пустоте, в спирте — в 26 раз и в воде — в 81 раз.

Число, показывающее, во сколько раз электрическое притяжение в данной среде слабее, чем в пустоте, носит название *диэлектрической постоянной* данной среды.

По теории Аррениуса, движущиеся в воде ионы, хотя и разъединённые молекулами воды, всё же от времени до времени сталкиваются между собой, снова образуя молекулы электролита, которые затем опять распадаются на ионы. Поэтому реакция диссоциации электролита и изображается, по Аррениусу, как реакция обратимая.

Следует отметить, что электролитическая диссоциация может происходить не только в воде, но и в других жидкостях с большой диэлектрической постоянной, как сжиженный аммиак, синильная кислота, метиловый спирт и др.

В процессе образования ионов в этих растворителях, так же как и в воде, участвуют молекулы растворителя, образуя с ионами соединения. Общее название соединений ионов с растворителями, включая и соединения с водой (гидраты), — *сольваты ионов*. Состава сольватов мы точно не знаем.

Образование свободных ионов происходит также в *расплавленных солях и основаниях*. Многие металлы получают электролизом расплавленных солей и щёлочей.

4. Свойства ионов. По теории Аррениуса, образующиеся при растворении электролитов ионы имеют противоположные по знаку заряды. Вопрос о том, какой именно заряд имеет тот или другой ион — положительный или отрицательный, разрешается на основании электролиза раствора. Так как ион меди передвигается к катоду, то, значит, он имеет положительный заряд, и так как ион хлора передвигается к аноду, то, значит, он несёт отрицательный заряд.

Хотя уже давно было известно, что все кислоты содержат водород, но дать точное определение, какие именно содержащие водород вещества можно считать кислотами, было трудно. Теория электролитической диссоциации даёт возможность точно определить, какие вещества являются кислотами.

Кислоты — это соединения, которые в растворе дают ионы водорода и не дают других положительных ионов. Это определение обнимает все кислоты, так как все они хотя бы в минимальных количествах растворимы в воде. В то же время под это определение не подходят гидросоли (кислые соли), как KHSO_4 , которые дают ионы H^+ , но, кроме того, дают и ионы металлов.

Способность всех кислот давать в растворе ионы водорода объясняет нам, почему растворы таких различных веществ, как газообразный хлористый водород, жидкая серная кислота и твёрдая ортофосфорная кислота, все имеют в растворе кислый вкус и все изменяют цвет лакмуса в красный. Эти общие свойства кислот являются не свойствами химически различных молекул, а *свойствами ионов водорода*, образующихся при растворении кислот в воде.

Свойствами ионов водорода объясняется и способность кислот реагировать с металлами и способность нейтрализовать щёлочи (см. ниже).

Общие свойства щёлочей — изменять цвет лакмуса в синий, „мыльный“ вкус, способность нейтрализовать кислоты — обусловлены присутствием ионов OH^- .

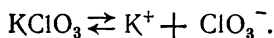
Щёлочи можно определить как вещества, дающие в растворе ионы гидроксидов и не дающие других отрицательных ионов.

Осадок хлористого серебра при реакциях в растворе образуется вследствие соединения не атомов хлора и серебра, а соответствующих ионов.

■ **Опыт.** Налейте в ряд пробирок небольшие количества раствора азотсеребряной соли и приливайте в пробирки понемногу растворов соляной кислоты, хлористого натрия, хлористого алюминия, бертолетовой соли и хлороформа (CHCl_3).

Напишите равенства происшедших реакций. ■

Осадок хлористого серебра получается только в тех случаях, когда в растворе есть ионы Cl^- , с бертолетовой же солью и с хлороформом осадка не получается, так как бертолетова соль при диссоциации даёт ионы не Cl^- , а ClO_3^- :



Хлороформ же CHCl_3 — не электролит и никаких ионов не даёт.

Некоторые ионы, как ионы Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- и т. д., дают бесцветные растворы, но есть ионы, имеющие определённый цвет. Точнее — растворы, содержащие гидраты этих ионов, окрашены в опре-

делённый цвет; но для простоты обычно говорят о цвете ионов. Так, например, гидрат иона двувалентной меди Cu^{++} — синего цвета. Растворы солей двувалентной меди, как: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ — имеют синий цвет. Гидрат иона двувалентного железа Fe^{++} — светлозелёного цвета. Поэтому растворы солей FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и т. д. имеют зелёный цвет.

Этот же цвет имеют кристаллы перечисленных солей, содержащие кристаллизационную воду. В этих кристаллах имеются гидраты ионов металлов. Безводные же соли, как прокалённый медный купорос, не имеют синего цвета.

Примерами окрашенных анионов могут служить анионы хромовой кислоты H_2CrO_4 и марганцовой кислоты HMnO_4 : CrO_4^{--} и MnO_4^- . Первый ион жёлтого цвета. Поэтому растворы солей Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ и т. д. — жёлтого цвета. Ион MnO_4^- — малинового цвета. Поэтому и растворы солей KMnO_4 , NaMnO_4 и др. — также малинового цвета. В то же время марганец как катион Mn^{++} почти бесцветен, что видно по растворам солей марганца с бесцветными ионами, как MnSO_4 и др.

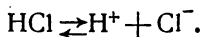
Растворы солей, дающих два цветных иона, имеют цвет, являющийся сочетанием цветов обоих ионов. Так, раствор двуххромовомедной соли CuCr_2O_7 имеет зелёный цвет, как сочетание синего цвета иона Cu^{++} и оранжевого цвета $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$.

5. Механизм электролиза. Из физики известно, что электрический ток в металлических проводниках — это поток электронов. Внутри металла имеются свободные электроны, которые могут свободно передвигаться между нейтральными атомами и положительно заряженными ионами металла. Когда мы соединяем полюсы источника тока проволокой, то электроны бегут по проволоке от катода (—) к аноду (+). Анод как бы втягивает в себя электроны, а катод как бы выталкивает их.

Если электроды, опущенные в раствор электролита, соединить с источником электрического тока, то с пластинки (электрода), соединённой с анодом, „втягивающим“ электроны, уходит часть электронов, и пластинка получает положительный заряд: в этой пластинке будет избыток положительно заряженных ионов металла, не нейтрализуемых ушедшими электронами. Пластинка, соединённая с катодом, откуда „выталкиваются“ электроны, получит отрицательный заряд, так как в ней будет избыток электронов.

Пусть электролитом будет раствор HCl .

В растворе, значит, присутствуют ионы H^+ и Cl^- :



Ионы H^+ можно условно изобразить кружками с выемкой, означающей потерю электрона, ионы Cl^- — кружками с точкой, означающей приобретённый атомом лишний электрон (рис. 125).

На схеме (рис. 126) изображены протекающие при электролизе явления.

Как только замкнут ток, электроды приобретают положительный и отрицательный заряд, и беспорядочно двигавшиеся ионы начинают притягиваться электродом и двигаться по направлению к ним.

Ионы хлора у анода отдают свои лишние электроны, которые бегут по проводу к источнику тока. Ионы хлора, потерявшие электроны, превра-

щаются в атомы хлора, которые сейчас же соединяются в молекулы Cl_2 . Электроны, бегущие от источника тока к катоду, соединяются с притянутыми к катоду ионами водорода (атомами, лишёнными электрона), образуя электронейтральные атомы водорода, которые образуют молекулы H_2 .

Таким образом, исходя из строения атома, мы получаем наглядное представление и о том, каким образом идёт ток через электролит, и как ионы превращаются при этом в электронейтральные атомы.

В некоторых случаях явление электролиза растворов электролитов протекает иначе, чем раствора со-



Рис. 125. Условные обозначения ионов.

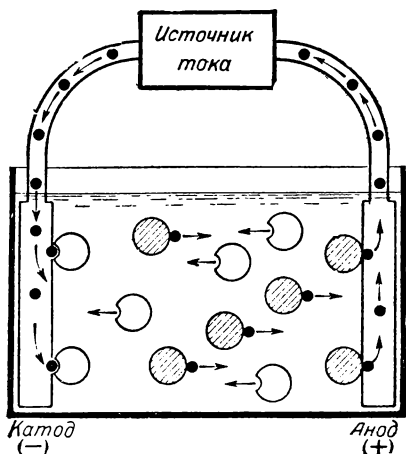


Рис. 126. Схема прохождения тока через электролит.

ляной кислоты. Так, например, при электролизе раствора поваренной соли NaCl (рис. 127) на катоде вместо натрия выделяется водород, при электролизе же раствора медного купороса CuSO_4 на аноде выделяется кислород. Этим явлениям можно дать следующее объяснение.

Чистая вода, которую мы для простоты считаем непроводником, на самом деле обладает некоторой, хотя и ничтожной, электропроводностью. В воде всегда содержится некоторое, хотя и ничтожное, количество ионов H^+ и OH^- :

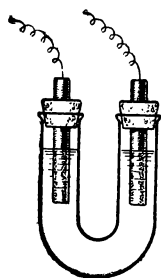
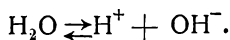
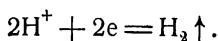


Рис. 127. Прибор для электролиза поваренной соли.

Поэтому при электролизе растворов электролитов к катоду, кроме ионов металлов, движутся также и ионы H^+ воды, к аноду же, кроме ионов кислотных остатков, движутся также и ионы OH^- воды.

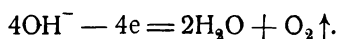
При электролизе растворов солей и щелочей на катоде (—) выделяется либо металл, либо водород в зависимости от того, который из положительных ионов легче принимает от катода недостающие электроны. Такие ионы как Cu^{++} , Ni^{++} , Ag^+ легче принимают электроны, чем ионы H^+ , и на катоде выделяется металл.

Наоборот, ионы H^+ легче принимают электроны, чем такие ионы как Na^+ , K^+ , Ca^{++} , и тогда на катоде выделяется водород:

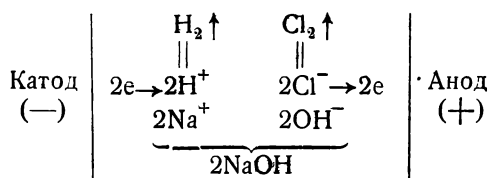


Точно так же на аноде (+) такие ионы как Cl^- , Br^- легче отдают аноду свои электроны, чем ионы OH^- , и потому на аноде выделяется

галоген. Наоборот, ионы OH^- легче отдадут аноду свои электроны, чем такие ионы, как NO_3^- , SO_4^{--} , в таком случае на аноде выделяется кислород:

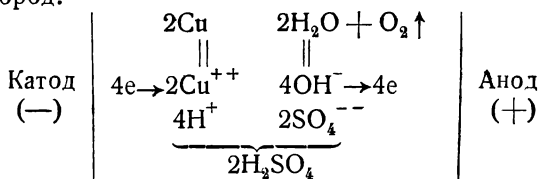


Например, при электролизе раствора NaCl на катоде выделяется водород, на аноде — хлор. Это можно пояснить нижеследующей схемой. На схеме у катода показаны ионы H^+ (из воды) и Na^+ , у анода — ионы хлора Cl^- и ионы OH^- (из воды). Горизонтальные стрелки показывают переход электронов (e) с катода на катион и с аниона на анод. Знаки равенства, направленные вверх, указывают на образующиеся вещества. Вертикальные стрелки — выделение газов.



Ионы Na^+ и ионы OH^- остаются в растворе, и таким образом при электролизе образуется раствор NaOH .

При электролизе раствора CuSO_4 на катоде выделяется Cu , на аноде — кислород:

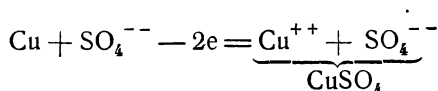


Ионы H^+ и ионы SO_4^{--} остаются в растворе, и таким образом при электролизе образуется раствор H_2SO_4 .

Подобные же явления происходят и при электролизе растворов кислот и щелочей. Так, например, при электролизе раствора серной кислоты H_2SO_4 на катоде выделяется водород, на аноде же — кислород. При электролизе раствора едкого натра NaOH на катоде вместо натрия выделяется водород, а на аноде ионы OH^- , теряя свои заряды, дают воду и кислород.

Теперь для нас делается понятным, почему при опыте разложения воды электрическим током, количество прибавленной к воде серной кислоты или щёлочи остаётся неизменным, сколько бы времени ни пропускать ток, и в конечном итоге разлагается только вода.

При всех описанных опытах анод должен быть или угольный или из такого благородного металла, как платина. Иначе металл анода будет переходить в раствор. Например, при электролизе раствора с медным анодом происходит такая реакция:



Атомы меди анода отдают по два электрона, превращаясь в ионы Cu^{++} . В то же время столько же атомов меди выделяется на катоде. Таким образом количество CuSO_4 в растворе остаётся постоянным, медный же электрод постепенно растворяется.

6. Степень диссоциации. По теории Аррениуса, число молекул данного электролита, распадающихся в растворе на ионы, зависит от концентрации раствора. Чем больше разбавлен раствор, тем больший процент молекул электролита распадается на ионы.

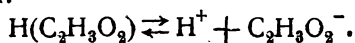
Подтверждением этому положению теории может служить следующий опыт. В прямоугольный плоский сосуд помещаются два электрода в виде пластин таких же размеров, как стенки сосуда (рис. 128). В цепь включается электрическая лампа, как в предшествующих опытах.

В сосуд вливается немного концентрированного раствора уксусной кислоты и включается ток. Лампа начинает слабо светиться.

Если понемногу прибавлять в сосуд воду и размешивать, то свечение лампы постепенно усиливается.

Это усиление тока нельзя приписать уменьшению сопротивления вследствие того, что увеличивается поперечное сечение жидкого проводника. Пропорционально увеличению объёма жидкости уменьшается концентрация кислоты, и потому разбавление не должно было бы влиять на силу тока.

Объяснение наблюдаемого явления заключается в том, что одновременно с уменьшением концентрации кислоты усиливается электролитическая диссоциация:



При том же количестве кислоты процент распавшихся молекул с разбавлением увеличивается, т. е. увеличивается число переносящих электрический ток единиц — ионов.

Возрастание электропроводности с разбавлением в указанных условиях идёт не беспредельно. После достаточно сильного разбавления возрастание электропроводности прекращается. Это объясняется тем, что при данном разбавлении уже все молекулы распались на ионы, произошла *полная диссоциация*. Поэтому при дальнейшем разбавлении число ионов остаётся то же самое, и сила тока не увеличивается.

Полная диссоциация наступает обычно лишь при очень сильном разбавлении. Такое разбавление условно называют „бесконечное разбавление“.

Под „разбавлением“ обычно подразумевают число литров раствора, содержащего граммолекулу данного электролита. Разбавление считается бесконечным, когда граммолекула растворена более чем в 10 000 литров.

У различных электролитов при одинаковом разбавлении *степень диссоциации* молекул на ионы, т. е. процент распавшихся на ионы молекул, различна.

Найти степень диссоциации электролита при данном разбавлении V (раствор граммолекулы в V литрах воды) можно на основании опре-

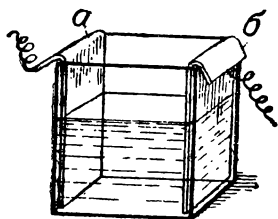


Рис. 128. Прибор для наблюдения изменения электропроводности раствора с разбавлением.

деления электропроводности в сосуде, как на рис. 124.¹ Сначала определяется электропроводность всего раствора при разбавлении, равном V л, и затем электропроводности всего раствора при бесконечном разбавлении.

На практике расчёт ведут, исходя из так называемой молекулярной электропроводности всего раствора, содержащего грамммолекулу электролита в V литрах воды и помещённого в сосуд между плоскими электродами (как на рис. 128), находящимися на расстоянии 1 см друг от друга, при разности потенциалов в 1 вольт. Так как устроить такой прибор достаточных размеров было бы трудно, электропроводность определяют в меньшем сосуде и молекулярную электропроводность находят путём расчёта.

В проведении тока участвует только диссоциированная часть электролита. Очевидно, что электропроводность первого раствора будет во столько раз меньше электропроводности второго раствора, во сколько раз число молекул, распавшихся на ионы в первом растворе, меньше числа молекул, распавшихся на ионы во втором растворе, т. е. меньше числа всех взятых молекул, так как при бесконечном разбавлении распадаются все молекулы.

Если, например, было найдено, что электропроводность 0,1-нормального раствора уксусной кислоты равна 4,73, а при бесконечном разбавлении (60 г в 10 000 л) равна 364, то можно составить такую пропорцию:

$$\frac{\text{Число распавш. молекул при разб. } V}{\text{Число распавш. молекул при беск. разб.}} = \frac{4,73}{364} = 0,0133.$$

Это значит, что при разбавлении V (в 0,1-н растворе) распадается 0,0133 всего количества молекул, или 1,33 из 100 взятых молекул. Иначе, степень диссоциации уксусной кислоты в данном растворе равна 1,33%.

Электропроводность зависит не только от разбавления, но и от температуры: с повышением температуры электропроводность электролитов (в противоположность электропроводности металлов) увеличивается. Поэтому, сравнивая степени диссоциации электролитов, берут определения, сделанные при одной и той же температуре.

При определении степени диссоциации концентрации можно рассчитывать не в грамммолекулах, а в граммэквивалентах (см. стр. 165).

Если сравнивать степени диссоциации в растворах, содержащих один граммэквивалент в 10 л (0,1-нормальные растворы), то мы получим следующие данные.

Степени диссоциации **кислот** сильно различаются между собою.

Разной степенью диссоциации объясняется то, что кислоты имеют различную „силу“.

Сильными кислотами являются: HNO_3 , HCl , HJ , HBr , H_2SO_4 (степень диссоциации близка к 100%).

Средней силы кислоты: H_2SO_3 , H_2CrO_4 , H_3PO_4 , HF (степень диссоциации 30—10%).

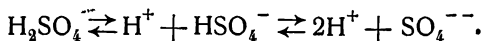
Слабые кислоты: $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, H_2CO_3 , H_2S , H_3BO_3 (степень диссоциации около 1% и меньше).

¹ Из физики известно, что электропроводность есть величина, обратная сопротивлению. Если сопротивление раствора равно R омам, то $\frac{1}{R}$ есть электропроводность раствора.

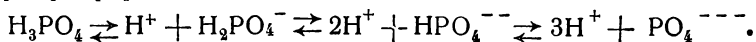
Щелочи все сильно диссоциированы, за исключением NH_4OH (степень диссоциации около 1%).

Соли почти все сильно диссоциированы.

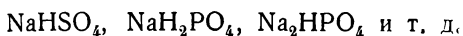
При диссоциации дву- или многоосновных кислот образуется несколько анионов. Так, молекулы серной кислоты дают анионы HSO_4^- и анионы SO_4^{--} :



Ортофосфорная кислота даёт 3 аниона:



Этой постепенной диссоциацией объясняется образование гидросолей (кислых солей), например:



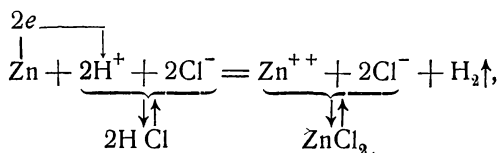
7. Степень диссоциации электролитов и скорости реакций:

Степень диссоциации электролитов определяет их активность при химических реакциях.

Так, например, реакция между кислотами одной и той же нормальной концентрации и различными металлами протекает тем быстрее, чем сильнее, т. е. чем более диссоциирована кислота.

Причина заключается в том, что реакция происходит не между молекулами, а между ионами. Чем больше концентрация ионов, тем реакция идёт быстрее.

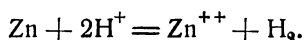
Реакцию между цинком и соляной кислотой мы можем себе представить так:



2 электрона (e) от атома цинка переходят к двум ионам водорода, которые превращаются в электронейтральные атомы H. Атомы соединяются в молекулы H_2 ; выделяется газ водород.

По мере того как ионы H^+ удаляются из раствора, идёт дальнейшая ионизация молекул HCl, которые постепенно нацело ионизируются, и в конце концов весь водород выделяется. В растворе останутся только ионы Zn^{++} , Cl^- и некоторое количество неионизированных молекул ZnCl_2 .

Таким образом, реакция идёт, по существу, только между Zn и H^+ , и её можно выразить так:



К этому же равенству сводится реакция между цинком и любой другой кислотой.

Ясно, что чем сильнее диссоциирована кислота, тем больше концентрация ионов H^+ в растворе, и тем быстрее должна идти реакция.

■ **Опыт 1.** Получите от преподавателя двуноральные (2-н) растворы соляной и уксусной кислот.

Влейте в три стакана по 100 мл каждой кислоты, бросьте в каждый стакан почти одновременно по кусочку ленты магния длиной 5 см и наблюдайте течение реакций.

Вместо магния можно взять по совершенно одинаковому кусочку цинковой пластинки. ■

Раньше всего заканчивается реакция в соляной кислоте, а затем, значительно позже, — в уксусной, малодиссоциированной.

Скорости реакции соответствуют степени диссоциации кислот.

■ **Опыт 2.** Повторите опыт, взяв концентрированную серную кислоту уд. в. 1,84 (36-н) и 2-н кислоту. ■

Концентрированная кислота диссоциирована только на 1%. Поэтому с нею металл реагирует едва заметно. Реакция с 2-н раствором кислоты и тем же металлом идёт значительно быстрее.

■ **Опыт 3.** В две одинаковые колбочки поместите по 1г порошка CaCO_3 . В одну колбочку влейте отмеренные мензуркой 20 мл 2-н соляной кислоты, в другую — столько же 2-н уксусной кислоты. Старайтесь влить кислоты почти одновременно.

Наблюдайте результаты. Какая разница? ■

8. Ионные равновесия. Выше было сказано, что, по Аррениусу, реакция диссоциации обратима. При изменении концентрации или температуры реакция преимущественно идёт в ту или в другую сторону. Как же можно себе представить взаимоотношение молекул и ионов в растворе при неизменной концентрации и при постоянной температуре?

Мы можем нарисовать себе такую картину. Молекулы внесённого в воду электролита сейчас же начинают диффундировать, т. е. распространяться в воде во все стороны.

В то же время начинается и диссоциация этих молекул на ионы. Ионы (или сольваты ионов) также начинают беспорядочно двигаться среди молекул воды. При своём движении анионы и катионы между собою встречаются, сталкиваются и снова образуют молекулы. Чем больше ионов накапливается в растворе, тем чаще они встречаются и образуют молекулы.

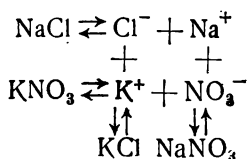
В то же время молекулы опять распадаются на ионы. Эти два противоположных процесса в конце концов друг друга уравнивают. Сколько молекул в единицу времени распадается на ионы, столько же вновь образуется. Таким образом устанавливается постоянное соотношение между числом неразложенных молекул и числом ионов, или, как говорят, наступает равновесие. Это равновесие, в отличие от механического — статического, т. е. неподвижного равновесия какого-нибудь тела, называют — **подвижное равновесие**.

Если раствор разбавить, то число столкновений ионов уменьшается, степень диссоциации раствора увеличивается. При очень сильном разбавлении, наконец, наступает полная диссоциация.¹

¹ По новейшим научным данным для сильных электролитов полная диссоциация наступает, по видимому, при любых концентрациях, а не при бесконечном разбавлении, как думал Аррениус. Последнее справедливо только для слабых электролитов. Вопрос о диссоциации сильных электролитов рассматривается в курсах физической химии, и мы на этом вопросе здесь останавливаться не можем. Кроме того, для разрешения тех задач, которые себе ставит курс средней школы, эти подробности не играют роли. В целом же теория распада электролитов на ионы не только не опровергнута, но получила ряд новых подтверждений и объяснений.

Если в растворе находятся два электролита, то при столкновении анионов и катионов могут образоваться новые молекулы.

Мы знаем, что при сливании растворов NaCl и KNO_3 никакого осадка не образуется (стр. 10). Теперь мы это явление можем изобразить более отчётливо:



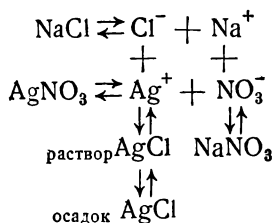
Здесь приведены четыре реакции: первая горизонтальная строка — диссоциация NaCl , вторая — диссоциация KNO_3 . Первая (после знака равновесия) вертикальная строка — образование и обратная диссоциация новых молекул KCl и вторая — образование и диссоциация новых молекул NaNO_3 .

Из приведённого выше равенства мы видим, что ни одна из четырёх реакций не идёт до конца. В растворе находится восемь сортов различных частиц: 4 сорта молекул (все в ничтожных количествах, так как соли — сильные электролиты) и 4 сорта ионов. Но если бы мы могли удалять из раствора либо KCl либо NaNO_3 , то реакция у нас пошла бы до конца.

9. Условия, при которых химические реакции между электролитами идут до конца. Условия, при которых реакции обмена доходят до конца, уже были разобраны выше (стр. 12, правило Бертолле). Здесь мы можем рассмотреть их с точки зрения равновесия между ионами.

Образование осадка.

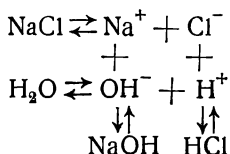
В качестве примера разберём уже известную нам реакцию между хлористым натрием и азотносеребряной солью. При этой реакции получается осадок хлористого серебра AgCl . Реакции идут здесь таким образом:



Ионы Cl^- и Ag^+ , встречаясь, образуют очень мало растворимое (практически нерастворимое) хлористое серебро AgCl . Сразу же образуется насыщенный раствор, и хлористое серебро выпадает в осадок.

По мере удаления ионов Cl^- и Ag^+ идёт дальнейшая диссоциация NaCl и AgNO_3 . Происходит это потому, что вследствие удаления из раствора Cl^- и Ag^+ процесс обратного образования молекул NaCl и AgNO_3 из ионов перестаёт уравновешивать процесс диссоциации этих молекул. Таким образом, равновесие нарушается, и в конце концов всё серебро

В растворе же поваренной соли получились бы при гидролизе хорошо и приблизительно одинаково диссоциирующие NaOH и HCl:



Поэтому практически реакция гидролиза не идёт, и раствор поваренной соли имеет на лакмус нейтральную реакцию.

■ **Опыт.** Нагрейте в стакане почти до кипения дистиллированную воду и при помощи стеклянной палочки внесите в неё несколько капель раствора FeCl₃. Вы замечаете, что жидкость в стакане приобретает бурый цвет. Это образовался гидрат окиси железа Fe(OH)₃.

Прибавьте к раствору лакмуса. Лакмус краснеет. Объясните наблюдаемое явление и напишите соответствующую схему реакции. ■

Задача. Напишите схемы реакций гидролиза для следующих солей: AlCl₃, CuSO₄, Na₂S и ответьте на вопрос, какую реакцию на лакмус должны иметь растворы этих солей.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Перечислите общие характерные особенности кислот, щелочей и солей.
2. Как объясняется общность свойств кислот? щелочей?
3. Чем отличаются ионы от атомов и молекул?
4. Как влияет на степень диссоциации разбавление раствора?
5. Чем объясняется различная химическая активность кислот?
6. Как точно определить понятия „кислота“ и „щёлочь“?
7. Почему раствор глицерина не проводит электрического тока?
8. Почему концентрированная и сильно разбавленная серная кислота очень слабо действует на цинк?
9. Какой анион и какой катион находятся в растворе бертолетовой соли?
10. Как объяснить прохождение электрического тока через растворы электролитов?
11. Почему газообразный хлористый водород не называют кислотой?
12. Назовите известные вам „цветные“ ионы.
13. Каким образом можно определить степень диссоциации электролита?
14. Что понимается под бесконечным разбавлением электролита?
15. Как влияет температура на степень диссоциации электролитов?
16. Почему уксусная кислота плохо проводит ток, а соляная — хорошо?
17. Как должна измениться электропроводность раствора уксусной кислоты, если мы прильём к нему аммиак?
18. Какие ионы всегда имеются в хорошо приготовленном супе?
19. Нарисуйте, пользуясь обозначениями, применяемыми на рис. 125, картину электролиза серноалюминиевой соли.
20. Какой электрод при никелировании должен делаться из никеля?
21. Назовите две сильных и две слабых кислоты.
22. Назовите слабую щёлочь.
23. Почему на этикетках бутылок с лечебными минеральными водами обычно пишут содержание в воде не солей, а ионов?
24. Напишите в виде ионных схем следующие равенства реакций:
KBr + AgNO₃; CuCl₂ + 2KOH; Cu(NO₃)₂ + Na₂HPO₄; Pb(C₂H₃O₂)₂ + K₂SO₄.
25. Как изменится степень диссоциации водного раствора кислоты, если к нему прибавить спирт?
26. При действии натрия на спирт выделяется водород и получается соединение, в состав которого входит натрий. Почему спирт нельзя назвать кислотой?
27. Какую реакцию на лакмус имеет раствор K₂CO₃, какую — ZnCl₂, какую CuSO₄?
28. Разберитесь с электронно-ионной реакцией между Al и H₂SO₄.

XI. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ.

1. Суспензии и эмульсии. Мы до сих пор строго отличали раствор, представляющий совершенно однородную смесь растворителя и растворённого вещества, от мутной жидкости, **суспензии**, содержащей вещество во взвешенном состоянии.

В *растворе твёрдого вещества* мы видим только *одну жидкость*, или, как принято говорить, *одну жидкую фазу*, и никаким способом не можем различить отдельных частичек твёрдого вещества, хотя бы мы рассматривали раствор в **самый** сильный микроскоп.

В *суспензии* же мы различаем *две фазы*: 1) жидкую—взятую жидкость и 2) твёрдую—взвешенные частички нерастворимого твёрдого вещества, образующие муть.

В суспензии твёрдая фаза постепенно оседает на дно, в растворе же растворённое вещество никогда не оседает, если только не изменяется температура и не испаряется растворитель. Раствор всегда однороден.

Чем мельче частички твёрдой фазы в суспензии, тем медленнее они оседают.

■ **Опыт 1.** Разотрите с водой кусочек глины, влейте полученную кашу в пробирку с водой, взболтайте и поставьте пробирку в штатив. Наблюдайте постепенное оседание мути на дно пробирки. ■

Наиболее крупные частички быстро опускаются на дно, затем постепенно оседают всё более и более мелкие.

Самые мелкие частички не оседают в течение долгого времени. Жидкость над осадком в нашей пробирке остаётся мутной целые дни и даже десятки дней.

Если бы мы взяли твёрдое вещество, измельчённое так, чтобы оно состояло из частичек нескольких совершенно определённых размеров, то мы получили бы несколько резко отделяющихся слоев осадка.

Постепенным оседанием из жидкости всё более и более мелких частичек пользуются в производстве для получения очень тонких порошков. Измельчённое в порошок вещество взбалтывают с водой в каком-нибудь сосуде, дают осесть крупным частичкам, а затем сливают мутную жидкость в другой сосуд, в котором оседают более мелкие частички.

Чем дольше шло оседание в первом сосуде, тем мельче будет порошок который осядет во втором.

Такой способ разделения взвешенных в жидкости твёрдых частичек по их размерам на отдельные порции, или „фракции“, носит название—*отмучивание*.

На рис. 129 изображён ряд чанов для отмучивания глины на фарфоровых заводах. Вода со взболтанной глиной медленно протекает из одного чана в другой. В первом—оседают самые крупные частички, во втором—более мелкие и т. д. В последнем чане собираются самые мелкие частички, которые после отстаивания и идут в производство.

Подобным же образом отмучивают мел для зубного порошка, различные материалы для полирования и т. п.

Полировальные порошки, как наждак и т. п., в производстве часто различают по „минутам“: 5-минутный, 10-минутный, 20-минутный и т. д. Это означает, что

мутная жидкость была слита во второй сосуд после 5 мин., 10 мин., 20 мин. отстаивания.

Взбалтывая две нерастворяющиеся друг в друге *жидкости*, мы можем получить взвешенные в жидкости капельки второй жидкости.

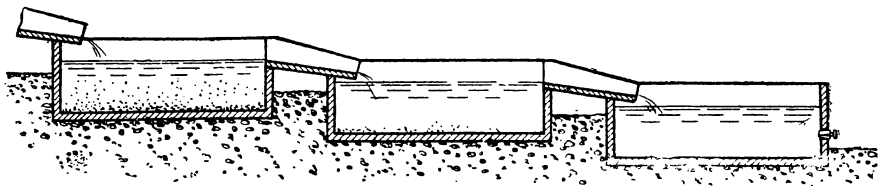


Рис. 129. Отмучивание глины.

■ **Опыт 2.** Возьмите $\frac{3}{4}$ пробирки 4—5% раствора буры, прибавьте несколько капель подсолнечного или другого растительного масла и сильно и долго взбалтывайте, закрыв отверстие пробирки пальцем. Затем поставьте пробирку в штатив и наблюдайте. ■

При взбалтывании получается мутная, похожая на молоко, жидкость, состоящая из двух жидких фаз. Это так называемая **эмульсия**.

Такой эмульсией является молоко, представляющее собой капельки масла, взвешенные в водном растворе.

При стоянии полученной нами эмульсии более крупные капельки масла быстро отделяются, всплывая вверх, так как масло легче воды.

Мелкие же капельки очень долго не всплывают. Жидкость остаётся мутной.

В производстве молочных консервов искусственно разбивают шарики масла на более мелкие в особых машинах. Такое механически обработанное и стерилизованное нагреванием молоко называется „гомогенизированным“ (сделанное гомогенным, однородным). Оно не отстаивается в течение очень долгого времени

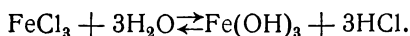
Суспензии и эмульсии носят название—**дисперсии**.

2. Коллоидные растворы. Чем мельче частички, взвешенные в жидкой фазе, тем меньше заметна муть, тем всё более и более прозрачной делается жидкость.

Можно приготовить такую тонкую дисперсию, что она будет казаться совершенно прозрачной и однородной.

Подобную дисперсию легко наблюдать на примере *гидрата окиси железа* $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который, как известно, нерастворим в воде.

Гидрат окиси железа в виде тончайшей мути получается путём *гидролиза* (стр. 182) хлорного железа FeCl_3 :



Для этого нагревают в химическом стакане до кипения дистиллированную воду и вливают в неё тонкой струёй, лучше по каплям, при энергичном размешивании стеклянной палочкой, немного раствора хлорного железа.

Получается совершенно *прозрачная* тёмнобурого цвета жидкость, которая не отстаивается в течение очень долгого времени.

Почему же мы говорим, что это всё-таки дисперсия, а не раствор? Может быть мы неправильно считаем гидрат окиси железа нерастворимым в воде?

За то, что это не раствор, говорят два обстоятельства. Во-первых, при очень долгом стоянии жидкости, в течение месяцев и даже лет, частички гидрата окиси железа в конце концов оседают на дно сосуда. Во-вторых, твёрдую фазу в жидкости, невидимую простым глазом в обычных условиях, мы можем обнаружить, освещая жидкость в тёмной комнате *лучом света сбоку*.

Всякий знает, что, находясь в закрытом тёмном помещении — в сарае или в комнате с окнами, закрытыми тёмными шторами или ставнями, — мы отчётливо видим проникающий в помещение через какую-нибудь щель „луч света“. В этом луче мы легко различаем „танцующие“ в воздухе пылинки, которых обычно, при полном освещении, мы не замечаем. Нужно сказать, что и самый-то „луч“ мы видим только потому, что в воздухе есть пылинки. Это можно показать на следующем опыте.

Стенки стеклянного ящика смазываются глицерином. Ящик закрывается и оставляется на долгое время. Пылинки постепенно прилипают к глицерину, и воздух в ящике делается совершенно чистым, „беспыльным“.

Если на такой ящик направить в тёмной комнате „луч“ света, солнечного или от проекционного фонаря, то в воздухе до и после ящика луч будет виден, в ящике же *виден не будет* (рис. 130).

То же самое наблюдается, если мы пропустим луч света через прямоугольный сосуд с дистиллированной водой или с раствором поваренной соли в дистиллированной воде, очень долго стоявший спокойно, чтобы все случайно попавшие в него пылинки осели. Луч света в сосуде не виден.

Если же мы после этого сосуда поставим второй сосуд с полученным нами „раствором“ гидрата окиси железа, то в нём тот же луч будет отчётливо виден (рис. 131). Из этого мы можем заключить, что полученная нами жидкость не является истинным раствором, как раствор поваренной соли, а содержит взвешенную твёрдую фазу.

Наблюдение светящегося луча—конуса в неоднородной среде—или **явление Тиндаля** (Тиндаль, Tyndall—английский учёный) очень часто применяется в науке для отличия неоднородных дисперсий от однородных растворов.

Веществ, которые можно получить в виде столь же тонких дисперсий, как и гидрат окиси железа, известно очень много. Полученные дисперсии кажутся совершенно однородными прозрачными растворами, и отли-

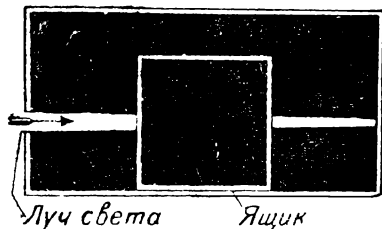


Рис. 130. Луч света невидим в ящике без пыли.

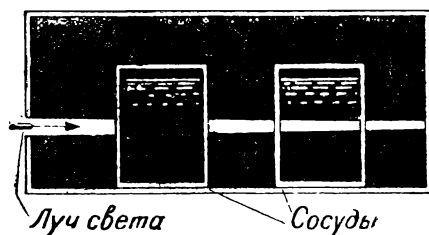


Рис. 131. Луч света невидим в растворе поваренной соли и видим в растворе гидрата окиси железа.

чить их от истинных растворов можно только при помощи явления Тиндаля или иными косвенными способами.

В отличие от *грубых дисперсий*, неоднородность которых сразу заметна, и от *истинных растворов*, такие тонкие дисперсии носят название—**коллоидные растворы** или **золи**. Ясно, что резкой границы между грубыми дисперсиями и золями нет. Получая вещество всё в более и более измельчённом виде, мы можем постепенно перейти от **грубой дисперсии к коллоидному раствору**.

По существу не должно быть резкой границы и между коллоидными и истинными растворами. Истинный раствор какого-нибудь вещества в воде мы можем представить себе как смесь молекул воды с молекулами или ионами растворённого вещества, движущимися между молекулами воды. Золи нерастворимых веществ отличаются от истинных растворов растворимых веществ только тем, что частички нерастворимого вещества сами собой не распадаются в растворителе до молекул или ионов, как частички растворимых веществ. Но мы можем себе представить столь тонкое измельчение коллоидных частичек зольей, что они по своим размерам будут приближаться к размерам молекул и в конце концов будут раздроблены до отдельных молекул. С другой стороны, есть вещества с такими большими молекулами, что их истинные, никогда не дающие осадка растворы показывают явление Тиндаля.

Примером вещества с такими крупными молекулами может служить *гемоглобин*, красящее вещество крови, молекулы которого имеют состав $C_{758}H_{1203}N_{105}O_{216}FeS_8$.

Таким образом, отличие коллоидных растворов от истинных растворов, как и коллоидных растворов от грубых дисперсий, заключается в *степени измельчения*, или, как говорят, в **степени дисперсности**.

3. Дисперсные системы. И грубые дисперсии и коллоидные растворы являются отдельными случаями **дисперсных систем**, или смесей различных фаз.

В каждой дисперсной системе можно различать основное однородное вещество, или **дисперсионную среду**, и распределённую в ней **дисперсную фазу**. Дисперсионной средой могут быть и твёрдое вещество, и жидкость, и газ. То же относится и к дисперсной фазе.

Для того чтобы нагляднее представить все возможные комбинации, обозначим твёрдое вещество буквой Т, жидкость буквой Ж и газ буквой Г. Если соединять буквы попарно и под первой буквой понимать дисперсионную среду, а под второй—распределённую в ней дисперсную фазу, то мыслимы следующие **9 систем**:

ТТ,	ТЖ,	ТГ,
ЖТ,	ЖЖ,	ЖГ,
ГТ,	ГЖ,	ГГ.

Можно привести примеры на все системы, кроме последней—ГГ, так как все газы в любой пропорции образуют между собой однородные смеси, т. е. одну газообразную фазу.

Следует отметить, что название „дисперсные системы“ относят ко всем смесям, независимо от степени измельчения, или степени дисперсности, дисперсной фазы.

Мы уже встречались с дисперсными системами—*дымами*, которые применяются в военном деле. Дым фосфорного ангидрида, образующегося при горении фосфора, дым хлористого аммония являются системами ГТ. В военном деле к дымам обычно относят и системы ГЖ, которые правильнее называть туманами. Примером таких туманов являются мельчайшие капельки серной кислоты, образующейся при взаимодействии с влагой воздуха серного ангидрида и олеума. Серный ангидрид и олеум находят широкое применение как ДВ, особенно при постановке дымовых завес с самолётов. Жидкое ДВ выливается из баков при помощи разбрызгивающих аппаратов.

В нижеследующей таблице приведены примеры всех типов дисперсных систем.

ПРИМЕРЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.

Система	Название	Дисперсионная среда	Дисперсная фаза
ТГ	бетон	цемент	щебень, песок
ТЖ	мокрый кирпич	обожжённая глина	вода
ТГ	древесный уголь	уголь	воздух
ЖТ	мутная вода	вода	твёрдые частички
ЖЖ	молоко	жидкость	капли масла
ЖГ	пена	жидкость	газ
ГГ	дым	воздух	твёрдые частички
ГЖ	туман	воздух	капельки жидкости

Возвращаясь к *золям* как к одному из случаев дисперсных систем, остановимся на вопросе о том, на основании каких признаков мы можем считать данную жидкость коллоидным раствором, а не истинным раствором и не дисперсией (т. е. суспензией или эмульсией).

Ввиду непрерывности переходов, это деление может быть *только условным*. Дисперсные системы классифицируются по размерам частиц. Размер же частиц может быть определён при помощи микроскопа для более крупных частиц и при помощи *ультрамикроскопа*—для более мелких.

Устройство ультрамикроскопа основано на явлении Тиндаля. Рассматриваемая под микроскопом жидкость освещается не снизу, как в обыкновенном микроскопе, а сбоку тонким лучом света при помощи проекционного фонаря (рис. 132). Благодаря рассеянию света взвешенными частичками они кажутся гораздо большими, и, невидимые в микроскоп при обычном освещении, они делаются видимыми при боковом освещении.

Размеры частичек измеряются *микронами*. Один микрон, обозначаемый греческой буквой μ (μ), равен 0,001 мм. Один миллимикрон $m\mu$ ($эм-мю$) равен 0,001 μ , или 0,000001 мм.

Если частички дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде имеют размеры больше 0,1 μ , то такая система называется *дисперсией*. Дисперсии делятся на *суспензии* и *эмульсии*. Дисперсии имеют обычно мутный вид и более или менее быстро отстаиваются.

Системы с частичками дисперсной фазы, имеющими размеры 0,1 μ —5 $m\mu$, называются *коллоидными растворами*; они разделяются на *суспензоиды* и *эмульсоиды*. Частицы видимы в ультрамикроскоп.

Системы с частичками меньше 5 $m\mu$ называются *истинными растворами*. Частицы невидимы в ультрамикроскоп.

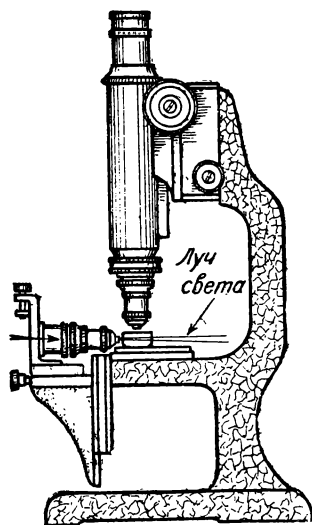


Рис. 132. Ультрамикроскоп

Установив непрерывность перехода от суспензий и эмульсий к коллоидным растворам и от них — к истинным растворам, следует отметить, что у типичных представителей каждой из этих дисперсных систем, в связи с количеством, т. е. с размерами их частиц, имеются и свои качественные особенности.

Если считать, что истинные растворы являются, по существу, смесями отдельных молекул или молекул и ионов, то мы уже не можем отличать в них отдельных фаз, так как одну молекулу нельзя назвать ни твёрдой, ни жидкой, ни газообразной (то же относится и к одному иону). Соответственно с этим у истинных растворов есть свои особые свойства, отличающие их от коллоидных растворов, у которых всегда имеется наличие двух фаз.

4. Получение коллоидных растворов. Коллоидные растворы могут получаться различными способами; остановимся на некоторых из них.

1. Целый ряд веществ, как яичный белок, мыло, гуммиарабик (клей), декстриновый клей (из декстрина готовится фотографический клей), желатина, столлярный клей (нечистая желатина), будучи помещены в воду, *сами собой* образуют коллоидные растворы. Самое название „коллоид“ происходит от греческого слова „колла“, что значит клей. Коллоид — „вещество, подобное клею“. Это название было предложено английским учёным Грэмом (Graham, 1805—1869), который впервые отличил коллоидные растворы от истинных растворов. Грэм думал, что коллоиды — это особые вещества. Он противопоставлял их кристаллоидам — веществам, способным кристаллизоваться и давать истинные растворы. Теперь же мы знаем, что коллоидные растворы — это один из случаев дисперсных систем, и в виде золь могут быть получены самые разнообразные вещества, даже и такие, которые могут давать истинные растворы. Так, поваренную соль, если вместо воды взять другую дисперсионную среду, например, бензол, можно получить в виде коллоидного раствора.

2. Коллоидные растворы могут быть получены *механическим растиранием и измельчением* вещества.

Золь крахмала можно получить продолжительным (не менее $\frac{1}{2}$ часа) растиранием смоченного водой крахмала в ступке. Если растёртый крахмал взболтать с водой и профильтровать через плотный фильтр, то раствор кажется совершенно однородным; но при помощи раствора йода можно открыть в нём крахмал (напомним, что крахмал от йода синее).

3. Многие металлы можно получить в виде коллоидных растворов по методу *электрического распыления*. Для этого две проволоки из распыляемого металла (рис. 133), соединённые с источником электрического тока, сближают так, чтобы между концами проволок образовалась под водой *вольтова дуга*.

Если проделать опыт с электродами из серебряной проволоки, то можно видеть, как в жидкости расплываются тёмнокоричневые облака распыленного серебра. В конце концов вся вода в сосуде принимает тёмнокоричневую окраску. Профильтровав полученную жидкость, мы получим устойчивый коллоидный раствор серебра.

Таким же образом можно получить коллоидный раствор золота пурпурового цвета, платины — бурого цвета и т. д.

Распыление металла в вольтовой дуге можно объяснить тем, что металл при температуре вольтовой дуги испаряется, и пары, охлаждаемые водой, сгущаются в мельчайшие коллоидные частички.

Коллоидный раствор серебра под названием „колларгол“ применяется в медицине как лекарство при заражении крови и в некоторых других случаях.

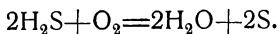
4. Коллоидный раствор может получиться, если раствор какого-либо вещества вливать в жидкость, в которой данное вещество нерастворимо.

Происходит *замена растворителя*, и получается коллоидный раствор. Так, золи серы и канифоли можно получить, вливая спиртовый раствор серы или канифоли в воду.

5. Целый ряд веществ получается в виде коллоидных растворов при различных *химических реакциях*.

Мы уже знакомы с образованием золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при гидролизе (стр. 184).

При медленном *окислении* сероводородной воды кислородом воздуха выделяется сера, образующая золь:



Коллоидный раствор серебра можно получить, *восстанавливая* раствор азотно-серебряной соли танином (танин—легко окисляющееся органическое вещество).

При химических спосо-

бах получения коллоидных растворов часто одновременно с коллоидным раствором получаются и другие вещества, дающие истинный раствор. Так, полученный нами золь гидрата окиси железа (стр. 184) не является вполне чистым коллоидным раствором, так как при гидролизе хлорного железа, кроме гидрата окиси железа, получается ещё соляная кислота. Как *отделить* её от коллоидного раствора?

Зная, что размер частиц в коллоидных растворах больше, чем в истинных, мы можем представить себе пористую перепонку с такими размерами

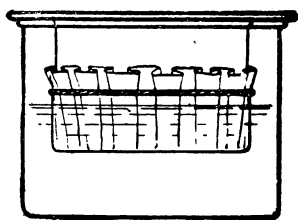


Рис. 134. Диализатор.

отверстий, что частицы истинного раствора через них будут проходить, частицы же коллоидного раствора—не будут. Такой перепонкой может служить обыкновенная *пергаментная бумага*, которую применяют для завёртывания масла и других продуктов.

Прибор устраивается из банки без дна, затянутой снизу пергаментной бумагой (рис.134). В банку наливается полученный гидролизом коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$, банка погружается в сосуд с дистиллированной водой. Через некоторое время в воде наружного сосуда легко обнаружить присутствие соляной кислоты (от AgNO_3 получается белая муть AgCl).

Что же касается коллоидных частичек, то они через пергаментную бумагу не проходят. Вода в наружном сосуде не желтеет.

Воду в наружном сосуде меняют, пока в ней не перестанет обнаруживаться HCl .

Описанный способ отделения коллоидного раствора от истинного раствора называется *диализ*, а прибор—*диализатор*.

5. Свойства коллоидных растворов. Одно из характерных свойств коллоидных растворов, качественно отличающее их от истинных раство-

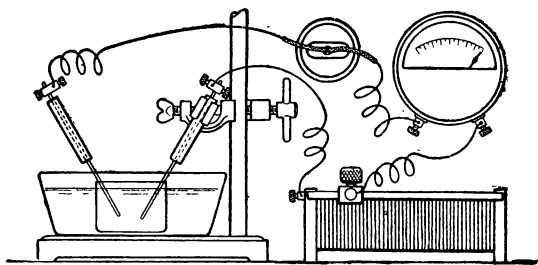


Рис. 133. Распыление металла в вольтовой дуге.

ров,—это способность при продолжительном стоянии (иногда в течение многих лет) выделять растворённое вещество в *осадок*.

Этот процесс идёт таким образом, что сначала коллоидные частички как бы слипаются между собою, образуя частички всё более и более крупные. Степень дисперсности раствора постепенно уменьшается, но раствор остаётся золев.

При дальнейшем увеличении размера частичек раствор делается мутным, превращается в дисперсию, и, наконец, появляются видимые простым глазом хлопья, которые постепенно оседают на дно сосуда.

Процесс постепенного уменьшения степени дисперсности коллоидного раствора называется — **коагуляция**.

Процесс коагуляции можно наблюдать не только у коллоидных растворов, но и у более грубых дисперсий. Частички дисперсии не просто оседают на дно, а образуют сначала более крупные частички.

Коагуляцию золью можно ускорить прибавлением к коллоидному раствору растворов электролитов (щёлочей, кислот и солей).

Коагуляцию золя легко наблюдать на золе $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

■ **Опыт.** Возьмите в пробирку немного золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, прибавьте несколько миллилитров раствора квасцов $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ или серноалюминиевой соли $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и наблюдайте. ■

Через некоторое время после прибавления раствора квасцов раствор начинает постепенно мутнеть, затем начинают появляться бурые хлопья, которые постепенно оседают на дно сосуда.

Коагуляцию некоторых золью можно вызвать не только прибавлением раствора электролита, но и *кипячением*. Золя яичного белка коагулирует при кипячении (белок варёного яйца—коагулированный белок).

Есть такие золи, которые коагулируют от прибавления к ним *других определённых золью*. Примером этого явления может служить взаимная коагуляция золью As_2S_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, если их смешать в определённой пропорции. Но чаще мы встречаемся с обратным явлением, когда прибавление к данному золю другого золя делает первый золя *более устойчивым*.

Таковыми *защитными* свойствами, т. е. способностью увеличивать устойчивость других золью, обладают коллоидные растворы желатины и тому подобных коллоидов, которые сами собой образуют с водой коллоидные растворы. Это так называемые *обратимые коллоиды*.

Если пропускать сероводород в раствор хлористого свинца, то образуется сернистый свинец PbS в виде чёрного осадка. Но если к хлористому свинцу прибавить предварительно раствор желатины, то сернистый свинец образует золя коричневого цвета.

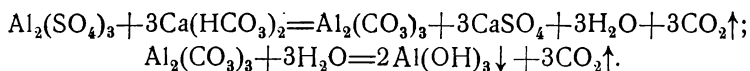
В присутствии защитных коллоидов золи делаются более устойчивыми по отношению к электролитам. Коагуляция золя с защитным коллоидом происходит только при значительно большем количестве электролита, чем без защитного коллоида.

Некоторые коллоиды при коагуляции образуют студенистые **осадки**, которые носят название—**гели** или **жели**.

В виде гелей выпадают, например, в осадок гидраты окиси железа и алюминия, которые сначала получают в виде коллоидных растворов.

Образование гелей иногда сопровождается загустеванием всей жидкости, или *желатинизацией*. Такую желатинизацию мы наблюдали на кремниевой кислоте (стр. 130). Точно так же в виде сплошного студия получаются гели желатины и столярного клея при остывании горячих растворов. Постепенно теряя воду, гель превращается в плотную, твёрдую массу. На этом основано применение столярного клея.

Коагуляцией солей пользуются на практике для *очистки воды*. Вода рек, берущих начало в болотистых местностях, обычно бывает окрашена в более или менее жёлтый цвет солями органических веществ. Эти соли коагулируют от прибавки к воде небольших количеств серноалюминиевой соли. Кроме того, серноалюминиевая соль вступает в реакцию с содержащейся в воде кислой углекальциевой солью $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Образуется углеалюминиевая соль $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$, которая, как известно, нацело гидролизуется с образованием гидрата окиси алюминия:



Гидрат окиси алюминия коагулирует в виде *хлопьев геля*, который адсорбирует взвешенные в воде частички суспензий, а также бактерии. Благодаря этому при последующем фильтровании воды через песок вода получается гораздо более чистая и бесцветная. Кроме того, воду, содержащую крупные хлопья, можно фильтровать гораздо быстрее, чем до коагуляции. Серноалюминиевой солью под названием коагулянта очень широко пользуются при очистке воды на городских водопроводах.

Вообще, благодаря тонкому раздроблению веществ в коллоидном состоянии, они обладают большой *адсорбционной способностью*.

Моющие свойства мыла объясняются тем, что оно образует коллоидный раствор, который адсорбирует частички грязи. Кроме того, мыло способствует превращению жиров в эмульсии.

Соли почвы не вымываются нацело водой, так как их адсорбируют органические коллоиды почвы.

Многие растительные волокна имеют характер гелей, которые при крашении адсорбируют красители. Относительно многих солей выше упомянулось, что они применяются в красивном деле как *протрава*. Роль протравы заключается в том, что она, гидролизуясь, даёт гель, который осаждается на волокне и при последующем крашении адсорбирует краситель (при крашении обычно играют роль также и химические процессы).

Коллоиды играют громадную роль в целом ряде *биологических процессов*. Кровь, соки растений являются коллоидными растворами.

С коллоидными явлениями приходится иметь дело при приготовлении пищи (коагуляция белков) и в целом ряде производств, как производство каучука, искусственного шёлка, лаков, красок, мыла, клея, чернил, цемента (при твердении цемента происходит образование гелия), фотографических материалов (суспензии и коллоидные растворы бромистого серебра, защитная роль желатины) и т. д.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Что вы знаете о суспензиях и эмульсиях?
2. Что такое коллоидный раствор и как отличить его от истинного раствора?
3. Каким образом можно отличить истинный раствор от дисперсии?
4. Приведите примеры различных дисперсных систем.
5. Как получают коллоидные растворы?
6. Какие качественные особенности имеют коллоидные растворы?
7. Чем можно вызвать коагуляцию коллоидного раствора?
8. Как используется адсорбционная способность коллоидов?

ХИИ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.

Всех металлов известно около 70. Но большинство из них — элементы крайне редкие.

Напомним, что главная масса земной коры состоит из элементов-металлов — кислорода и кремния, которые вместе составляют около 75% по весу земной коры. Из элементов-металлов в наибольших количествах

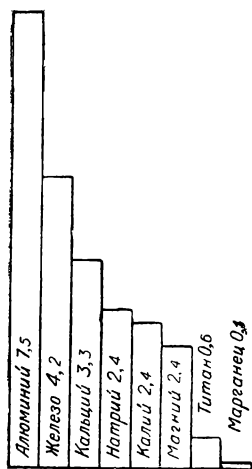


Рис. 135. Диаграмма распространённости металлов в земной коре (в процентах).

находится в земной коре (рис. 135) алюминий (полевые шпаты, глины). Затем идёт железо, имеющееся в виде громадных залежей различных соединений во многих местах; кальций (известняки, полевые шпаты); натрий (поваренная соль, полевые шпаты); калий (полевые шпаты, слюда, хлористый калий); магний (хлористый магний, магнезиты, доломиты); титан (ильменит, титаномагнетиты); марганец (пирролюзит — двуокись марганца) и др.

Как видно из диаграммы (рис. 135), широко применяемые в технике металлы, как медь, цинк, олово и другие, в неё не попали, так как они встречаются в сравнительно очень незначительных количествах. Что же касается таких металлов, как золото, платина и многие другие, то их количества в земной коре относительно ничтожны.

характерный *металлический блеск*, по которому всегда легко отличить металл от неметалла.

1. Физические свойства металлов.

Металлы в виде простых веществ обладают целым рядом общих свойств. Прежде всего обращает на себя внимание общее свойство металлов —

Для *цвета* металлов мы не имеем особых слов и условно называем некоторые металлы белыми, как алюминий, цинк, олово, хотя они, конечно, не белые, как фарфор, бумага и т. п. И красный цвет чистой меди и жёлтый цвет золота точно так же являются своеобразными.

Большинство металлов имеет условно белый цвет с различными оттенками, и лишь немногие металлы более или менее окрашены. Это: медь красного цвета, золото жёлтого цвета, висмут красноватого цвета, никель слегка желтоватого.

В настоящее время в производстве принято условно делить металлы на две группы: чёрные металлы и цветные металлы.

Чёрные металлы — это железо и его сплавы. Название зависит от того, что железо и его сплавы в неотделанном виде покрыты слоем чёрной магнитной окиси железа Fe_3O_4 .

Цветные металлы — все остальные металлы.

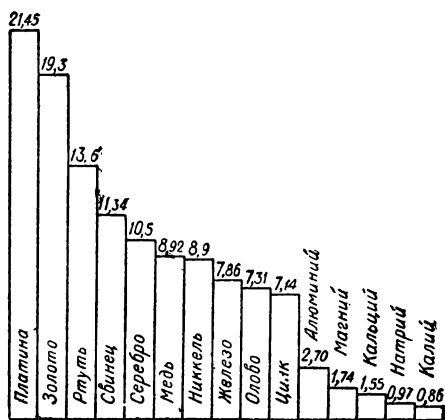


Рис. 136. Диаграмма удельных весов металлов.

Все металлы, кроме ртути, при обыкновенных условиях — твёрдые кристаллические вещества.

Все металлы *непрозрачны*.

Все металлы — более или менее *хорошие проводники тепла и электричества*.

По *удельному весу* различают металлы *лёгкие*, удельный вес которых меньше 5, и *тяжёлые* — остальные. На рис. 136 дана диаграмма удельных весов металлов, из которой видно, что по удельному весу металлы сильно различаются между собой. Самые лёгкие металлы — калий и натрий, которые легче воды. Самые тяжёлые — платина, золото, ртуть (на диаграмме дан уд. в. твёрдой ртути).

По *температурам плавления* металлы различаются ещё значительно больше, чем по удельным весам. Из диаграммы (рис. 137) видно, что самый легкоплавкий металл — ртуть, которая жидка при обыкновенной температуре и затвердевает только при температуре на 39° ниже нуля. Затем идут калий и натрий. Из применяемых в технике металлов самые легкоплавкие — олово и свинец. Наиболее тугоплавкие — никкель, железо, платина и некоторые редкие металлы. Самый тугоплавкий металл — вольфрам, из которого готовят нити для электрических лампочек.

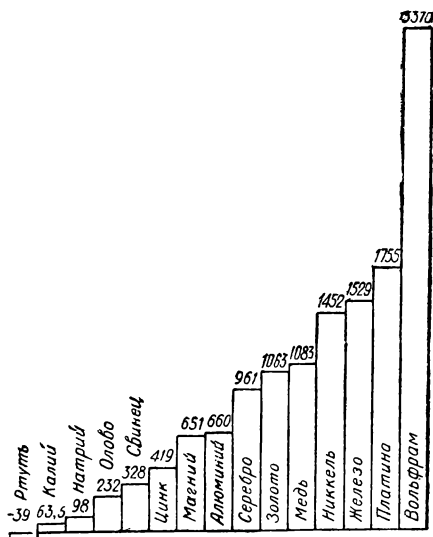


Рис. 137. Диаграмма температур плавления металлов.

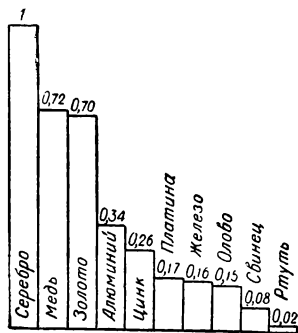


Рис. 138. Диаграмма относительной теплопроводности металлов.

На диаграмме (рис. 138) даны *теплопроводности* некоторых металлов. За единицу взята теплопроводность серебра. Наибольшей теплопроводностью после серебра обладают медь и золото, наименьшей — ртуть. Но теплопроводность ртути всё же в 10 раз больше теплопроводности стекла. По *электропроводности* металлы располагаются в том же порядке, что и по теплопроводности. Из диаграммы (рис. 138) видно, почему для электрических проводов обыкновенно применяют медь. Она стоит рядом с обладающим наибольшей электропроводностью серебром, которое не применяется только вследствие его дороговизны. Из более дешёвых металлов, чем медь, наиболее подходящим для проводов является алюминий, который за последнее время и начали применять в электротехнике.

При сравнении *твёрдости* различных веществ более твёрдым считают то вещество, которое оставляет след на другом веществе при царапании

или нажимании. Из всех известных веществ наибольшей твёрдостью обладает алмаз (стр. 109). Из металлов наибольшей твёрдостью отличаются хром Cr, вольфрам W и никель Ni. Самые мягкие металлы — щелочные;

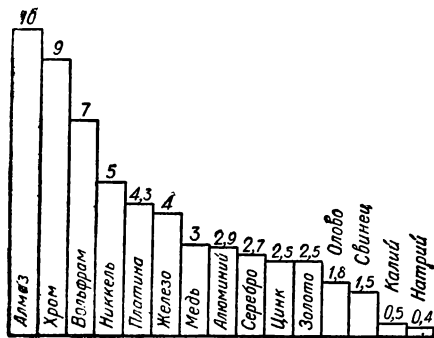
из металлов же, имеющих значительное практическое применение, наиболее мягкие — олово и свинец.

На диаграмме (рис. 139) показаны твёрдости различных металлов по сравнению с алмазом, твёрдость которого принята за десять.

Большинство металлов *ковки*, т. е. могут быть расплющены ударами молотка в более или менее тонкие листы.

Лишь небольшое число металлов, как сурьма Sb, висмут Bi, марганец Mn — *хрупки* и под ударами молотка рассыпаются в

Рис. 139. Диаграмма твёрдости металлов по сравнению с твёрдостью алмаза.



мелкие куски. Сурьму можно растереть в порошок в фарфоровой ступке.

Из приведённых данных относительно физических свойств металлов видно, что металлы по различным физическим свойствам располагаются в различном порядке.

■ **Опыты.** Рассмотрите имеющиеся в школе металлы и научитесь узнавать их по внешнему виду.

Если имеются наборы металлических пластинок одинакового размера, которые могут быть выданы учащимся на руки, то, беря металлы в руку, прикиньте их удельный вес и сравните полученные результаты с диаграммой.

Попробуйте царапать одним металлом другой, чтобы сравнить их твёрдость. Убедитесь, какие металлы легче гнутся.

Для сравнения температур плавления металлов разместите кусочки имеющих металлов (олово, свинец, цинк, алюминий) на кружке жести (рис. 140), нагревайте середину кружка на спиртовке и наблюдайте, в каком порядке металлы будут плавиться. ■

2. Сплавы. Будучи в расплавленном состоянии, металлы обыкновенно легко смешиваются между собой, образуя однородную жидкость — раствор. Большинство металлов, например: олово и свинец, медь и цинк, серебро и золото — могут смешиваться в *какой угодно пропорции*, но некоторые металлы растворимы друг в друге только *до известной степени*. Так, например, если смешать расплавленные цинк и свинец, то они при остывании образуют два слоя, подобно эфиру и воде. Нижний —

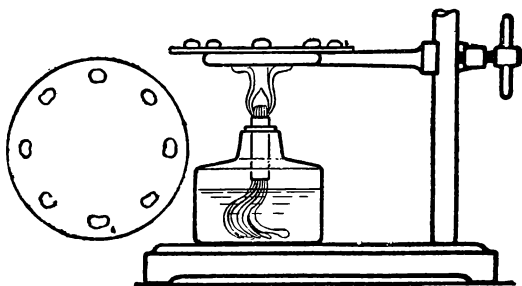


Рис. 140. Плавление кусочков металлов на жестяной пластинке.

раствор цинка в свинце, содержащий 1,2% Zn, верхний — раствор свинца в цинке, содержащий 6% Pb.

Взаимная растворимость металлов повышается при повышении температуры.

При застывании однородного раствора одного металла в другом получается твёрдая масса, называемая — **сплав**. Сплавом называется также и жидкий раствор металлов друг в друге.

■ **Опыт.** Поместите в коробочку из жести кусочек олова с горошину и такой же кусочек свинца. Нагрейте на спиртовке. Когда металлы начнут плавиться, размешайте проволокой. У вас получится однородная жидкость. Вылейте её на кусок доски. Вы получите сплав олова со свинцом. ■

Твёрдые сплавы могут иметь различное строение.

1. Сплавы могут быть вполне *однородными*. В таком случае они представляют или определённое химическое соединение, выражаемое химической формулой, обычно не соответствующей валентностям металлов, проявляемым ими при соединении с неметаллами, например, $AuAl_2$,



Рис. 141. Сплав меди и олова под микроскопом (увелич.—165).



Рис. 142. Сплав меди и магния под микроскопом (увелич.—110).

$SnSb$, Cu_3Sn и т. п., или однородную смесь неопределённого состава, называемую *твёрдым раствором*. Такую однородную смесь представляет, например, сплав золота Au с серебром Ag.

Твёрдый раствор может представлять также однородную смесь определённого химического соединения обоих металлов с избытком одного из них.

2. Сплав может представлять вещество *неоднородное*. Подобно тому как масса гранита состоит из сросшихся между собой отдельных частей кварца, полевого шпата и слюды, так и в сплавах иногда можно различить кристаллические участки отдельных металлов и определённых соединений металлов между собой. В состав сплава могут входить также и участки твёрдого раствора.

Отдельные составные части сплава обыкновенно бывают хорошо видны только при более или менее значительном увеличении. Для того чтобы обнаружить неоднородность сплава, обыкновенно поверхность его полируют, а затем действуют на неё какой-нибудь кислотой, раствором брома, йода или другим реактивом (травление). Вещества, легко поддающиеся действию реактива, разъедаются сильнее, и на отполированной поверх-

ности получают очертания различных составляющих частей сплава. Рисунки 141—144 изображают такие разведенные поверхности кусков различных сплавов под микроскопом.

Большинство сплавов являются веществами *неоднородными*. Все сплавы — и неоднородные и однородные — суть вещества *кристаллические*.

Сплавы могут быть образованы не только двумя металлами, но и несколькими.

Подобно сплавам металлов между собой, могут быть получены также сплавы *металлов с неметаллами*. Так, например, чугун представляет сплав железа с углеродом, кремнием и марганцем. С металлами могут давать сплавы также сера, фосфор и другие неметаллы.



Рис. 143. Сплав меди и цинка под микроскопом (увелич.—44).



Рис. 144. Сталь с 0,5% С под микроскопом (увелич.—100).

3. Физические свойства сплавов. *Удельный вес* сплава обыкновенно лежит между удельными весами образующих сплав металлов. Температура плавления большинства сплавов бывает *ниже* температуры плавления наиболее легкоплавкого из металлов, образующих сплав.

Так, например, сплав 35 ч. олова и 65 ч. свинца плавится около 190° , тогда как более легкоплавкий из образующих сплав металлов — олово — плавится при 232° .

Примером сплава с особенно низкой температурой плавления может служить сплав Вуда, состоящий из 2 ч. свинца, 2 ч. олова, 7—8 ч. висмута и 1—2 ч. кадмия. Он плавится ниже температуры кипения воды, а именно около 70° , тогда как наиболее легкоплавкий из входящих в его состав металлов — олово — плавится при 232° .

Вообще физические свойства сплава (за исключением уд. веса) по большей части *не являются средними* между свойствами составляющих металлов. Сплав обыкновенно получает некоторые *новые свойства*.

Например, латунь, или жёлтая медь, представляющая сплав меди и цинка, значительно твёрже обоих этих металлов. К серебру или золоту, которые в чистом виде очень мягки, для придания им твёрдости, при изготовлении монет и других изделий, всегда прибавляют некоторое количество меди; медь же сама по себе также значительно мягче полученного сплава. Сплав меди, имеющей красный цвет, и белого с желтоватым оттенком никкеля, употребляемый для чеканки монет, имеет не желтовато-красный цвет, как можно было ожидать, а почти белый.

Свойства металлов часто резко изменяются даже от небольшой примеси других металлов или неметаллов. Так, например, сталь, т. е. же-

лезе с содержанием небольшого количества (1—2%) углерода, обладает очень большой твёрдостью по сравнению с чистым железом.

Чугун — сплав железа с углеродом, кремнием и марганцем (всех трёх вместе 5—12%) — очень твёрд и хрупок.

Сплав железа с хромом (около 15%) и никкелем (около 0,5%) является необыкновенно стойким по отношению к ржавлению (нержавеющая сталь).

Сплавы вольфрама с углеродом и с небольшими количествами кобальта и других металлов обладают твёрдостью, почти равной твёрдости алмаза, который теперь в целом ряде случаев заменяется этими сплавами (сталитин и победит) при бурении горных пород, при обработке твёрдых чугунов и сталей и т. д.

Из обычных сплавов следует упомянуть о следующих.

Латунь, или жёлтая медь, представляет сплав меди и цинка. Обычный состав — 1 ч. Zn и 2 ч. Cu, но различные сорта латуни различаются по своему составу: к некоторым сортам прибавляют большие количества Sn, Pb, Al и других металлов. Латунь, как уже было сказано выше, значительно твёрже меди и цинка и потому имеет очень широкое применение (части машин, самовары, примусы, лампы, части часов, физические приборы и т. д.).

Бронза — сплав меди и олова. Различные сорта содержат 75—90% Cu. Это один из древнейших сплавов, известный человечеству с доисторических времён. Древние бронзы получались при выплавке руд, содержащих медь и олово. Благодаря своей твёрдости бронза до открытия железа служила главным материалом для приготовления различных орудий и оружия (бронзовый век). В настоящее время бронза служит для приготовления различных частей машин (например, подшипников). Благодаря тому, что бронза даёт очень чистые отливки и сравнительно мало изменяется на воздухе, её употребляют также для отливки статуй и различных художественных изделий.

Дуралюмин (дюралюмин) — сплав алюминия с небольшими количествами меди (4%), марганца и магния. Этот сплав, почти сохраняя лёгкость алюминия, по твёрдости равняется мягким сортам стали. Это даёт возможность применять его при постройке самолётов, дирижаблей и везде, где требуется лёгкость при достаточной твёрдости. Дуралюмин был выработан за границей, в СССР же близкий по свойствам сплав был впервые приготовлен на Кольчугинском заводе, в 200 км от Москвы; отсюда и происходит его название — кольчугалюмин.

Припой (мягкий) — сплав олова со свинцом, содержащий 2 ч. Sn и 1 ч. Pb, употребляется для пайки железных, медных и других изделий. Он более легкоплавко, чем свинец и олово. Кроме того, в расплавленном состоянии он легко пристаёт к поверхности спаиваемых металлов, если они хорошо очищены и покрыты слоем какого-нибудь вещества, препятствующего образованию окислов. Таким веществом обыкновенно служит хлористый цинк (паяльная жидкость, или „травлёная кислота“, — раствор хлористого цинка).

Кроме мягкого, т. е. легкоплавкого и мало твёрдого припоя, для паяния пользуются также и более тугоплавкими и твёрдыми сплавами, в состав которых входят Cu, Zn, Ag и другие металлы.

Типографский сплав (гарт) — сплав свинца с сурьмой (10—25%) и с небольшим количеством олова — употребляется для отливки типографских шрифтов. Он легкоплавко и значительно твёрже свинца, но не обладает хрупкостью сурьмы; при застывании слегка расширяется и поэтому даёт очень точную отливку, что при изготовлении „литер“, часто весьма малых размеров, имеет очень большое значение. Кроме Pb, Sb и Sn в состав типографского сплава входят иногда и другие металлы.

Антифрикционные сплавы (баббиты) — белые, хорошо сопротивляющиеся износу от трения сплавы, применяемые для заливки подшипников. В состав баббитов входят: свинец, сурьма, медь, цинк и другие металлы.

Амальгамы — сплавы различных металлов со ртутью. Амальгама серебра применяется при пломбировании зубов. В гальванических элементах применяют амальгмированный цинк; для отделения золота и серебра от примесей пользуются растворимостью этих металлов в ртути и т. д.

Применение чистых металлов в производстве очень ограничено. Как пример, можно указать применение чистой меди для электрических проводов.

В громадном же большинстве случаев в производстве применяются не чистые металлы, а сплавы.

В настоящее время разработано громадное количество сплавов, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям производства. Комбинируя различные металлы в различных пропорциях, можно получать сплавы с самыми разнообразными свойствами. Известны сплавы сверхтвёрдые и мягкие, сплавы, выдерживающие очень высокие температуры, не окисляясь, как нихром (сплав никкеля с хромом), применяемый при изготовлении электрических плиток и т. п. приборов, и сплавы, дающие при пилении напильником снопы искр (сплавы, содержащие церий и применяемые в зажигалках), сплавы сверхлёгкие (сплавы магния), сплавы с ничтожным коэффициентом расширения, применяемые для часов и измерительных приборов, сплавы вязкие, хорошо сопротивляющиеся растяжению и сгибанию, сплавы жидкие при обыкновенной температуре, как сплав натрия с калием, и т. д.

Такое исключительное разнообразие свойств сплавов имеет громадное значение в производстве. Успехи современного машиностроения, автомобилостроения, авиации, средств нападения и защиты (дальнобойные и скорострельные орудия, танки, броненосцы и броневой снаряды и т. п.) тесно связаны с изучением сплавов и с разработкой всё новых и новых сплавов с самыми разнообразными свойствами.

4. Химические свойства металлов. Все металлы дают соединения с кислородом, с серой, с галогенами.

Соединения с кислородом. Окислы почти всех металлов могут получаться при непосредственном соединении металлов с кислородом. Металлов, которые не окисляются ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании, известно только три. Это так называемые „благородные“ металлы: *серебро, золото, платина*. Все другие металлы при тех или иных условиях могут непосредственно соединяться с кислородом.

Очень легко соединяются с кислородом калий К, натрий Na и кальций Ca, которые при обыкновенной температуре быстро превращаются в окислы, почему их можно хранить только в плотно закрытых сосудах. Натрий и калий обыкновенно хранят под керосином или маслом.

Легко окисляется также магний Mg, который постепенно покрывается серой коркой окиси. Магний значительно более стоек, чем первые три металла.

Алюминий Al, цинк Zn и свинец Pb быстро покрываются на воздухе тонкой плёнкой окиси, которая предохраняет от дальнейшего окисления. При этом на алюминии этот слой окиси настолько тонкий и плотный, что алюминий мало теряет в своём блеске.

Медь Cu, олово Sn, никкель Ni, хром Cr и ртуть Hg в чистом воздухе при обыкновенных условиях *практически не окисляются*. То же можно сказать и про совершенно чистое, не содержащее примесей железо Fe. Но такое железо получить трудно, и обычное железо на практике легко окисляется, особенно во влажном воздухе (ржавеет).

Щелочные металлы, натрий и калий, а также кальций, магний, цинк, будучи накалены, могут *гореть* на воздухе; железо, никкель, хром — горят в кислороде.

Остальные металлы, кроме благородных, при накаливании только окисляются.

Окислы металлов на практике очень редко получают путём соединения металлов с кислородом. В производстве таким способом получают окись цинка ZnO, которая, растёртая с варёным маслом, применяется как белая краска — цинковые белила.

Цинковые белила получают на производстве сжиганием цинка,

который нагревается в муфельных печах до кипения. Пары цинка сгорают в токе нагретого воздуха синевато-зелёным пламенем, и получающийся тончайший порошок окиси цинка оседает в длинном железном канале.

Обычный способ получения окислов металлов — это *разложение* нагреванием их *углекислых* или *азотнокислых солей*, а также гидратов окислов.

Задача. Приведите несколько примеров реакций получения окислов металлов.

Все металлы дают с кислородом основные окислы. Кроме того, нам уже известно, что некоторые металлы, как хром, марганец, дают также и кислотные окислы.

Соединения с серой. *Все металлы*, за исключением золота, могут непосредственно *соединяться с серой*.

Даже платина в мелкоиздробленном виде (губчатая платина) реагирует при нагревании с серой, но в виде пластинки или проволоки она, как и золото, в расплавленной сере не изменяется.

Щелочные металлы и кальций соединяются при нагревании с серой со взрывом.

Цинк, алюминий в порошке реагируют с серой с сильной вспышкой. Остальные металлы также более или менее легко реагируют с серой.

■ **Опыт 1.** Отвесьте 3 г цинка в порошке и 1,5 г серы. Хорошо смешайте, поместите на кусок жести, на кирпич и т. п. и нагрейте кучку сверху пламенем длинной лучинки (не спички). Происходит бурная реакция, и образуется сернистый цинк ZnS .

Повторите опыт с порошком алюминия, взяв 0,5 г порошка алюминия и рассчитав, сколько нужно отвесить серы.

Возьмите в пробирки понемногу каждого из полученных веществ и прилейте несколько капель соляной кислоты.

Происходит выделение сероводорода, который вы узнаете по запаху.

Напишите равенства реакций. ■

Получающиеся сернистые металлы, как мы уже знаем по примеру сернистого железа FeS , являются солями сероводородной кислоты H_2S .

В начале курса мы проделывали реакцию соединения серы с железом, которая сопровождается сильным раскаливанием. Подобным же образом можно было бы проделать опыты и с рядом других металлов.

Можно также наблюдать горение металлов в парах серы.

Если нагреть серу в пробирке или в колбе до кипения и опустить в пары серы зажжённую ленту магния, то магний продолжает гореть в парах серы ярким пламенем.

Если опустить в пары серы тонкую медную или железную пластинку или спираль из тонкой железной или медной проволоки, полоску оловянной или свинцовой бумаги, то эти металлы сами собой раскалятся в парах серы и образуют сернистые соединения (рис. 145).

Соединения с галогенами. С галогенами все металлы, включая и золото, и платину, могут соединяться *непосредственно*.

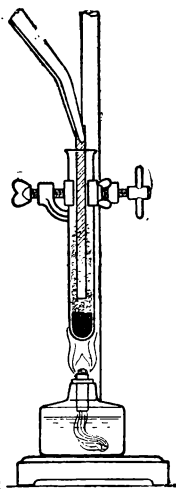


Рис. 145. Горение меди в парах серы.

Здесь, как и в соединениях с кислородом и с серой, мы наблюдаем тот же *порядок активности металлов*. Наиболее активно, с большим выделением тепла, соединяются щелочные металлы, а наименее активно — благородные металлы. Мы наблюдали уже горение в хлоре натрия, железа, раскаливание меди.

Наиболее сильно реагируют металлы с фтором, затем по порядку идут хлор, бром и йод.

Многие металлы сами собой загораются в бrome. Если есть хороший вытяжной шкаф, то легко наблюдать горение в бrome алюминия. В пробирку наливается немного брома и бросается свёрнутая комочком алюминиевая проволока или несколько стружек алюминия (рис. 146).

Алюминий легче брома и плавает на его поверхности. Реакция начинается при обыкновенной температуре. Через некоторое время, благодаря выделяющемуся при реакции теплу, алюминий сам собою загорается, плавится и в виде раскалённой добела капли бежит по поверхности брома. Получается бромистый алюминий $AlBr_3$.

Таким же образом горит на поверхности брома и сурьма. Другие металлы реагируют менее сильно.

Вытеснение металлов друг другом. По химической активности металлы можно расположить в определённом порядке (см. таблицу на стр. 201).

В этом ряду металлов каждый предыдущий металл вытесняет все последующие металлы из их соединений.

Среди металлов помещён и водород. Металлы, стоящие выше водорода, вытесняют его из кислот, стоящие ниже — не вытесняют, и наоборот, водород может вытеснить эти металлы из растворов их солей. Медь вытесняется водородом под давлением при нагревании, ртуть же и серебро вытесняются и при обыкновен-

ной температуре.

Мы уже проделывали ряд опытов на вытеснение металлов друг другом (стр. 7); мы вытесняли медь из раствора медного купороса железом и цинком, свинец — из уксусноцинковой соли цинком.

Аналогичным образом можно наблюдать и вытеснение других металлов. Так, медь легко вытесняет ртуть.

■ **Опыт 2.** Погрузите медную или латунную пластинку, держа её щипцами, на несколько секунд в крепкую азотную кислоту, чтобы очистить поверхность меди от окиси, и затем, сполоснув в стакане с водой, перенесите пластинку в раствор азотнортутной соли $Hg(NO_3)_2$ (с солями ртути следует обращаться осторожно: они очень ядовиты).

Как только поверхность металла делается серого цвета, выньте пластинку, ополосните чистой водой и хорошо протрите полотенцем. ■

Выделившаяся ртуть смачивает чистую поверхность металла и распределяется на ней ровным, ярко блестящим слоем. Медная пластинка на вид превращается в серебряную.

Если в раствор азотносеребряной соли погрузить медную пластинку или кусок свёрнутой в комок медной проволоки, предварительно очистив их азотной кислотой, то через некоторое время на меди вырастают красивые блестящие кристаллы серебра. Не следует только трясти и переставлять сосуд с раствором, чтобы кристаллы не отваливались.

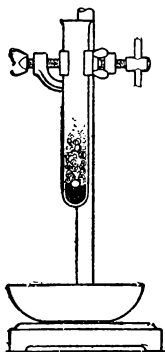


Рис. 146. Соединение алюминия с бромом.

Металлы могут вытеснять друг друга не только из раствора, но и в *твёрдом состоянии*, и не только из солей, но и из окислов. Так, например, алюминий очень энергично вытесняет железо из окиси железа, о чём более подробно будет сказано при рассмотрении алюминия.

5. Коррозия металлов. Мы касались выше вопроса о разрушении металлов от ржавления и о борьбе со ржавлением металлов.

Металлы в производстве и в быту разрушаются не только от окисления кислородом воздуха, но и от воды, кислот, щёлочей и солей, от процессов электролиза. Все эти виды разрушения металлов носят название — *коррозия металлов*.

В наше время, когда металл играет такую громадную роль в производстве и военном деле, изучение условий коррозии металлов и способов борьбы с нею представляет вопрос громадной важности. Особенно большое значение имеет борьба с коррозией металлов в СССР, где социалистическое строительство и оборона страны требуют громадных количеств металла и где производство металлов растёт такими бурными темпами.

Советская власть проводит самые энергичные мероприятия по борьбе с коррозией. С одной стороны, развёрнута широкая исследовательская работа по изучению коррозии и борьбы с нею. С другой стороны, на фабриках и заводах организованы особые ячейки по борьбе с коррозией, издаётся литература по борьбе с коррозией, печатаются статьи в газетах и журналах, созываются съезды и т. д.

Поэтому изучающий химию должен иметь ясное представление о том, что такое коррозия и какие меры должен принимать каждый советский гражданин для сбережения металла.

Особенно подвержен коррозии важнейший из металлов — *железо*.

Процесс *ржавления железа* до сих пор ещё не вполне разъяснён теоретически. Но в основном, благодаря усилиям целого ряда учёных, и в том числе советских, явление ржавления за последние годы сделалось несравненно более ясным, чем несколько лет назад.

Всем хорошо известно, что железо ржавеет во влажном воздухе и что ржавчина есть гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.¹ Мы легко можем написать равенство реакции ржавления железа:



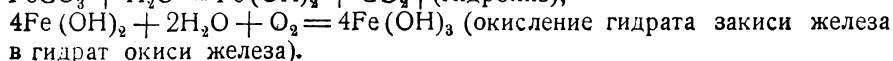
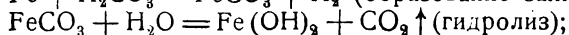
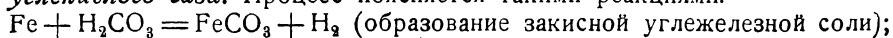
Но многочисленные наблюдения над ржавлением железа показывают, что это равенство есть лишь *конечный итог* целого ряда протекающих при ржавлении сложных процессов и что на ржавление, помимо присутствия кислорода и паров воды, влияют самые разнообразные условия. Так, например: совершенно чистое железо не ржавеет, нечистое — ржавеет; в заводском городе железо ржавеет значительно сильнее, чем в деревне; лужёное оловом железо в местах, где полуда нарушена царапиной, ржавеет сильнее, чем нелужёное, а оцинкованное железо в местах, где слой

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

¹ Правильнее было бы написать формулу гидрата окиси железа $m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, так как окись железа может образовать несколько различных гидратов.

цинка нарушен, ржавеет меньше, чем неоцинкованное; два куска железа, соединённые медной заклёпкой, ржавеют гораздо быстрее, чем такие же два куска, соединённые алюминиевой заклёпкой.

Одно время ржавление железа объясняли присутствием в воздухе *углекислого газа*. Процесс поясняется такими реакциями:



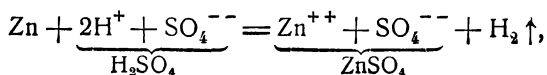
Несомненно, что присутствие в воздухе кислот, как угольная кислота, может ускорять ржавление железа, но, как показали опыты, железо может ржаветь и при отсутствии в воздухе CO_2 и других ангидридов и кислот.

Объяснение всем приведённым выше фактам было дано *электрохимической теорией*, разработанной за последнее время. Чтобы понять, в чём суть этой теории, припомним и рассмотрим химический процесс, происходящий в гальваническом элементе, на котором мы наблюдали переход химической энергии в электрическую. Прделанный нами опыт (стр. 94) заключался в том, что мы опускали в раствор серной кислоты две палочки—цинковую и медную (элемент Вольта), соединённые проволокой с гальванометром (рис. 66). Цинк растворялся в кислоте, но водород выделялся не на цинке, а на меди. Между палочками по проволоке шёл электрический ток, т. е. поток электронов, который обнаруживался по отклонению стрелки гальванометра.

Явление это объясняется таким образом.

В растворе имеются ионы, на которые распадается серная кислота: 2H^+ и SO_4^{--} . Атомы цинка теряют по 2 электрона и превращаются в ионы Zn^{++} , которые переходят в раствор, — цинк „растворяется“, отданные же цинком электроны бегут по проводу к медному электроду. У поверхности меди они переходят на имеющийся в окружающем растворе ионы водорода H^+ , которые превращаются в атомы H. Атомы соединяются в молекулы H_2 , и водород в виде пузырьков поднимается от медного электрода.

Таким образом происходит реакция:



причём электроны от цинка не непосредственно переходят на ионы водорода, а через медный электрод. При таких условиях реакция идёт гораздо быстрее, чем при непосредственном переходе электронов с цинка на ионы водорода. В этом легко убедиться, если вынуть из раствора медную пластинку. Водород продолжает выделяться на цинке, но значительно слабее. При этом, очевидно, и цинк растворяется медленнее.

Вместо цинка и меди можно взять другие металлы, причём роль цинковой палочки всегда играет более активный из металлов (см. таблицу на стр. 201).

Связь наблюдаемых явлений с явлением коррозии можно проследить на следующем опыте.

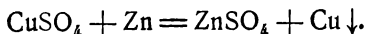
■ **Опыт.** Положите в две пробирки по несколько кусочков по возможности чистого цинка. Прилейте разбавленной серной кислоты и затем в одну из пробирок бросьте несколько кристаллов медного купороса.

Вы замечаете, что реакция выделения водорода в последней пробирке значительно усиливается по сравнению с реакцией в другой пробирке.

Чем чище был цинк, тем больше разница в скоростях реакций в той и другой пробирках. ■

Если взять химически чистый цинк, то он почти не выделяет водорода из кислоты. Реакция идёт крайне медленно.

Если же прибавить раствора медного купороса, происходит сначала реакция замещения:



На поверхности цинка местами оседает медь, и выделение водорода значительно усиливается.

Объяснить это явление очень легко, исходя из схемы работы гальванического элемента. Осевшая на кусочке цинка медь делается одним электродом, цинк делается другим электродом и в то же время — проводником, по которому идёт ток электронов. При этом цинк начинает быстро растворяться, на меди же выделяется водород, что пояснено схемой (рис. 147).

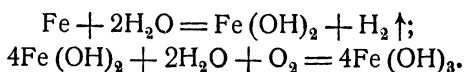
Данное явление носит название — *местные токи*.

Если опустить в кислоту кусочки нечистого цинка, то он растворяется значительно быстрее, чем чистый. В нечистом цинке имеются *включения посторонних металлов*, которые играют роль меди в нашем опыте, благодаря чему возникают местные токи и цинк хорошо растворяется. Чистый же цинк плохо растворяется, потому что он однороден и посторонних включений не имеет.

Вместо медного купороса можно прибавить раствор никелевого купороса, соли ртути, платины и любого *металла, менее активного*, чем цинк (стр. 201). Так же как в гальваническом элементе, выделившийся на цинке менее активный металл всегда играет ту же роль, что и медь. Электроны идут от цинка к этому металлу.

Подобные же местные токи возникают и при ржавлении железа. Железо, сталь, чугун обычно бывают неоднородны, и на поверхности металла всегда могут быть менее активные и более активные участки.

Железо может ржаветь не только в кислоте, но и в чистой воде, так как, хотя и в ничтожной степени, оно разлагает воду и при обыкновенной температуре:



Незаметная *плёнка влаги* на поверхности металла уже служит *средой, в которой идут электрохимические процессы*, как в гальваническом элементе.

Но в воздухе всегда есть углекислый газ, который даёт с влагой воздуха угольную кислоту. В растворе кислоты, даже слабой угольной, процесс идёт быстрее, чем в чистой воде. В воздухе фабричных городов обычно имеется SO_2 , образующийся при горении каменного угля, весьма часто содержащего колчедан. Сернистая кислота — уже более сильная

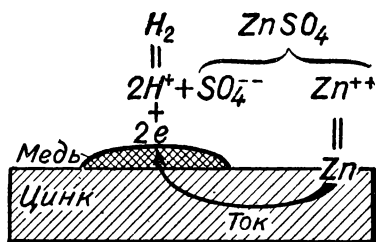


Рис. 147. Местные токи.

кислота, чем угольная. Вот почему в городах железо и другие металлы больше страдают от коррозии.

Делается понятной также роль медной заклёпки, соединяющей два куска железа. Ржавление ускоряется благодаря тому, что медь является электродом.

Ту же роль играет олово при ржавлении лужёного железа в местах, где железо обнажилось. Олово, как и медь, — *менее активный металл*, чем железо.

Почему же железо меньше ржавеет, если в нём имеется алюминиевая заклёпка или если оно покрыто цинком? Объясняется это тем, что железо *менее активно*, чем алюминий и цинк. Токи идут в обратном направлении, и разрушается не железо, а цинк или алюминий, что и наблюдается на практике.

В процессе коррозии большую роль играет *плёнка окиси*, всегда покрывающая поверхность металла. Иногда эта плёнка настолько плотна и прозрачна, что совершенно незаметна, как у алюминия и у хрома. Такая плёнка хорошо предохраняет металл от коррозии. Иногда плёнка лишает металл блеска, как у цинка и свинца. Плёнка у железа легко нарушается, благодаря кристаллизации окиси железа, и тогда железо продолжает ржаветь.

Мы могли коснуться только самых основных вопросов коррозии наиболее важных металлов и не останавливались на целом ряде ещё не вполне выясненных вопросов коррозии. Но, во всяком случае, из того, что было сказано, видно, что многое теперь уже разъяснено, а это облегчает и борьбу с коррозией.

Теперь уже невозможны случаи вроде происшедшего не так давно в Америке с очень дорогой яхтой, которая была частично обшита сплавом меди с никелем, частично же, в подводной части, была железной. Благодаря такому неправильному сочетанию железа с менее активным металлом, подводная часть яхты очень быстро совершенно проржавела и яхта пришла в полную негодность. Подобные случаи в более мелком масштабе происходили очень часто. Теперь же при всех сооружениях избегают таких неблагоприятных сочетаний металлов и даже иногда для сбережения ценных железных частей, как, например, винтов пароходов, к ним приклёпывают цинковые накладки, которые по мере их разрушения меняют.

Металлы для предохранения от коррозии, где возможно, покрывают искусственными предохранительными плёнками, как *окраска* масляной краской, покрытие *эмалью*, покрытие *другими*, не подверженными или менее подверженными коррозии *металлами*, как серебро, золото, хром, никель, цинк, кадмий, алюминий и т. п., считаясь в каждом данном случае с условиями коррозии данных металлов.

Покрытие производится либо при помощи электролиза, либо погружением в расплавленный металл (лужение, оцинкование), либо путём нагревания изделия с порошком металла, например цинка, алюминия, которые, диффундируя в покрываемый металл, образуют на его поверхности прочный слой сплава (покрытие цинком по этому способу называется „шерардизация“, покрытие алюминием — „алютирование“).

Иногда производят покрытие не изделия, а материала. Так, за последнее время очень часто применяются так называемые *биметаллы*. Заготовка металла покрывается толстым слоем другого металла, после чего подвергается обработке — прокатке, вытягиванию в проволоку и т. п., и уже после такой обработки из биметалла изготавливаются изделия.

Применяются также искусственные чёрные плёнки на железе из солей *ортофосфорной кислоты* (фосфорножелезная и фосфорномарганцовая соли), хорошо

предохраняющие железо и сталь от коррозии (паркеризация и кослетизация).
Есть и ещё целый ряд различных способов покрытия металлов.

Металл, не покрытый никаким предохранительным слоем, требует *постоянного ухода*: предохранения от сырости, чистки, смазывания маслом и т. д. Такой уход за металлом является обязанностью каждого имеющего дело с металлом советского гражданина. Только совместными усилиями и работой мы можем спасти столь нужный нам металл от разрушения.

Помимо предохранения металлов от коррозии, идёт работа над созданием *сплавов*, наименее подверженных коррозии, о чём уже было сказано выше и будет говориться при рассмотрении отдельных металлов.

6. Нахождение металлов в природе и способы их добывания.
В свободном виде в природе встречаются только такие металлы, которые при обыкновенных условиях или совсем не соединяются непосредственно с кислородом или сравнительно трудно окисляются. К первым принадлежат: платина, золото, серебро и ртуть; ко вторым: медь, сурьма, висмут. Металлы, встречающиеся в природе в свободном состоянии, называются *самородными*.

Самородные металлы встречаются сравнительно очень редко и лишь в небольших количествах, обыкновенно — в виде отдельных вкраплений в различные горные породы. Самородные золото и платина встречаются также в „россыпях“ в виде отдельных зёрен (иногда — слитков) среди разрушенных пород, содержащих эти металлы в виде вкраплений.

Что касается *соединений металлов*, то они входят в состав большинства горных пород, образующих земную кору. Это главным образом соли кремниевых, угольной, серной, фосфорной, галогеноводородных и других кислот (со многими из этих солей мы уже встречались), затем *окислы* (например марганца, олова), *гидраты окислов* (например, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), сернистые соединения ZnS , PbS и т. д.

Горные породы, содержащие металлы или соединения металлов и пригодные для добычи металлов заводским путём, носят название — **руды**. В качестве руд пользуются, главным образом, окислами, углекислыми солями и сернистыми металлами. Большинство металлов добывается из их соединений. Только золото, платина и отчасти ртуть добываются как самородные металлы.

Богатые руды идут непосредственно на выплавку металлов, *бедные руды* предварительно *обогащаются* — отбором руды вручную, отмывкой водой, отделением при помощи просеивания, при помощи электромагнита, если руда обладает магнитными свойствами, при помощи флотации (стр. 69) и т. д.

Важнейший способ добывания металлов из руд — восстановление окислов металлов углеродом и окисью углерода, — способ, применяемый в металлургии железа. Восстановление углеродом применяется также при выплавке меди, цинка, свинца, олова.

В простейшем случае уголь вступает непосредственно в реакцию с окислом металла, образуя с кислородом углекислый газ CO_2 или окись углерода CO , например:



Опыт восстановления окиси свинца углём можно проделать в железном тигле, если есть достаточно сильная горелка или жаровня.

Однако обычно реакция восстановления окислов металлов протекает несколько сложнее. Это происходит тогда, когда добытие металла ведётся в так называемых шахтных печах, имеющих вид вертикальной трубы, в которую сверху засыпается кокс и руда, а снизу вдувается воздух. Кокс при этом горит, и в печи получается *окись углерода* CO, как в газогенераторе (стр. 116).

Окись углерода может не только гореть, но и отнимать кислород от окислов металлов, т. е. их *восстанавливать*. Этот процесс и идёт при выплавке металлов в шахтных печах.

В лаборатории восстановление окисью углерода можно наблюдать на следующем опыте. В трубку (рис. 148) насыпают древесный уголь и небольшую кучку зернёной окиси меди так, чтобы она не соприкасалась с углем.

Уголь и окись меди накаливают на двух горелках и из бутылки, в которую через воронку вливают воду, пропускают в трубку ток кислорода.

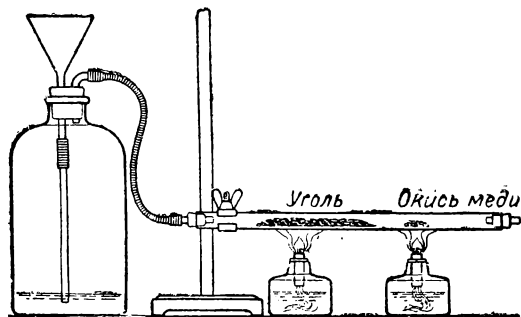
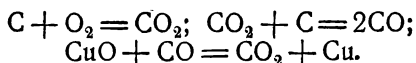
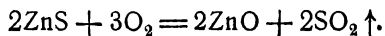


Рис. 148. Восстановление окиси меди окисью углерода.

Уголь сгорает в кислороде в углекислый газ CO₂. Углекислый газ, проходя через накалённый уголь, превращается в окись углерода CO. Окись углерода отнимает кислород от накалённой окиси меди, т. е. восстанавливает её до металлической меди, а сама снова окисляется в углекислый газ: мы видим, как окись меди быстро краснеет. Здесь происходят следующие реакции:



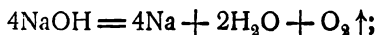
Сернистые руды некоторых металлов подвергаются *предварительному обжигу*, причём сернистые соединения переходят в окислы. Например:



Образующийся *сернистый газ*, как известно, весьма губительно действует на растения и вреден для животных и человека. Напомним, что этот газ (стр. 69), который до недавнего времени превращал в пустыню окрестности заводов, где обжигались руды, теперь *используется для производства серной кислоты*. Уже целый ряд наших медеплавильных и цинковых заводов превращен в кислотно-металлургические комбинаты.

Многие металлы получают также при помощи *электролиза*. При пропускании электрического тока через раствор соли металла, через расплавленную соль или расплавленный гидрат окиси металла *металл выделяется* на отрицательном электроде — *катоде*.

Так, например, Na и K получают электролизом расплавленных щёлочей:



магний и кальций — электролизом хлористых солей $MgCl_2$ и $CaCl_2$; алюминий — электролизом окиси адюминия, растворённой в расплавленных солях алюминия.

С электролитическим способом добывания металлов мы подробнее познакомимся ниже на примере выплавки алюминия.

Некоторые металлы получают путём реакции замещения другими металлами. Например, алюминий может вытеснять ряд металлов из их окислов, как хром, марганец, железо. С этим способом мы также познакомимся ниже.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Перечислите общие свойства металлов.
2. Назовите 5 цветных металлов.
3. Назовите металлы: самые лёгкие и самые тяжёлые, самые легкоплавкие и самые тугоплавкие, самые мягкие и самые твёрдые, лучшие и худшие проводники электрического тока.
4. Перечислите физические свойства сплавов и припомните важнейшие сплавы и их состав (без чисел).
5. Как получают окислы металлов? Приведите примеры и напишите равенства реакций.
6. Характеризуйте отношение металлов к сере и к галогенам.
7. Приведите три примера реакции вытеснения металлов друг другом.
8. Какие условия способствуют коррозии металлов и какие меры принимаются против коррозии?
9. Для чего обжигают серпистые руды и как используют продукты обжига?
10. Перечислите важнейшие способы добывания металлов и напишите соответствующие равенства реакций.

ХИИ. ЩЕЛОЧНЫЕ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ.

1. Щелочные металлы. Это элементы 1-й подгруппы I группы периодической системы. Мы уже встречались со многими соединениями щелочных металлов — Na и K. На них мы остановимся подробно, остальные же металлы этой группы — литий Li, рубидий Rb и цезий Cs — большого практического значения не имеют, и мы их особо рассматривать не будем.

Все щелочные металлы одновалентны, имеют во внешней оболочке атома один электрон. Их гидраты окислов являются едкими щёлочами.

Все щелочные металлы легко вступают в химические реакции. На воздухе быстро окисляются. Разлагают воду при обыкновенной температуре. Из них *цезий* является наиболее легко реагирующим *из всех металлов*. На воздухе он сам собою загорается при обыкновенной температуре. Вообще металлические свойства в данной подгруппе, как и во всех группах периодической системы, с увеличением атомного веса усиливаются.

Соли щелочных металлов почти все растворимы в воде.

Сохранять щелочные металлы можно только *без доступа воздуха*. Их хранят в запаянных сосудах или под слоем керосина, или каких-либо других жидких углеводородов. Как элементы активные, щелочные металлы в свободном виде в природе не встречаются. Li, Rb и Cs принадлежат к числу сравнительно редких элементов.

2. Натрий. Натрий встречается в природе в соединениях. Наиболее распространённое соединение натрия — поваренная соль (стр. 21).

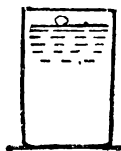
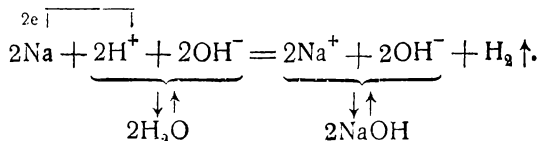


Рис. 149. Натрий на воде.

Натрий по своим физическим свойствам очень мало похож на обычные металлы, за исключением металлического серебристого блеска, который можно заметить на свежем разрезе кусочка натрия. Но этот блеск на наших глазах пропадает. Поверхность металла покрывается плёнкой едкого натра, так как натрий необыкновенно *легко окисляется* кислородом воздуха, а образовавшаяся окись даёт с влагой воздуха гидрат окиси — NaOH.

Натрий настолько *мягок*, что его можно мять пальцами, как воск, и резать ножом. Натрий плавится *ниже температуры кипения воды*, при 98°. По удельному весу он *легче воды* (уд. в. 0,97). Если натрий опустить в стакан с водой, то он плавает на поверхности воды (рис. 149) и сильно с нею реагирует, вытесняя водород:



Благодаря выделяющемуся теплу натрий при этом *плавится* и превращается в каплю — шарик, который бежит по поверхности воды, подталкиваемый выделяющимся из воды водородом.

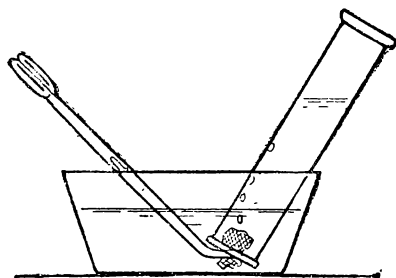
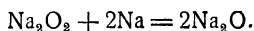


Рис. 150. Действие натрия на воду и собиание водорода.

Для того чтобы убедиться, что при реакции действительно *выделяется водород*, можно завернуть кусочек натрия в металлическую сетку и подвести под цилиндр с водой (рис. 150).

Нагретый на воздухе или в кислороде натрий *сгорает жёлтым пламенем*. При этом образуется не окись натрия Na_2O , как мы до сих пор для простоты принимали, а главным образом *перекись натрия* Na_2O_2

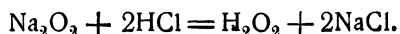
Окись натрия можно получить из перекиси, нагревая её с натрием:



Технического применения окись натрия не имеет.

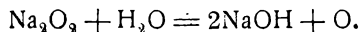
Перекись натрия является *солью перекиси водорода* H_2O_2 , имеющей, как известно, свойства *слабой кислоты* (стр. 18).

Из перекиси натрия можно получить перекись водорода, всыпая порошок перекиси натрия в охлаждённый до 0° раствор соляной кислоты:



Соляная кислота вытесняет более слабую кислоту — перекись водорода.

При растворении перекиси натрия в воде выделяется кислород:



Кислород в момент выделения, как мы знаем, очень легко окисляет. Поэтому перекись натрия применяется как *окислитель*.

Едкий натр NaOH может быть получен при кипячении раствора соды Na_2CO_3 с гашёной известью:

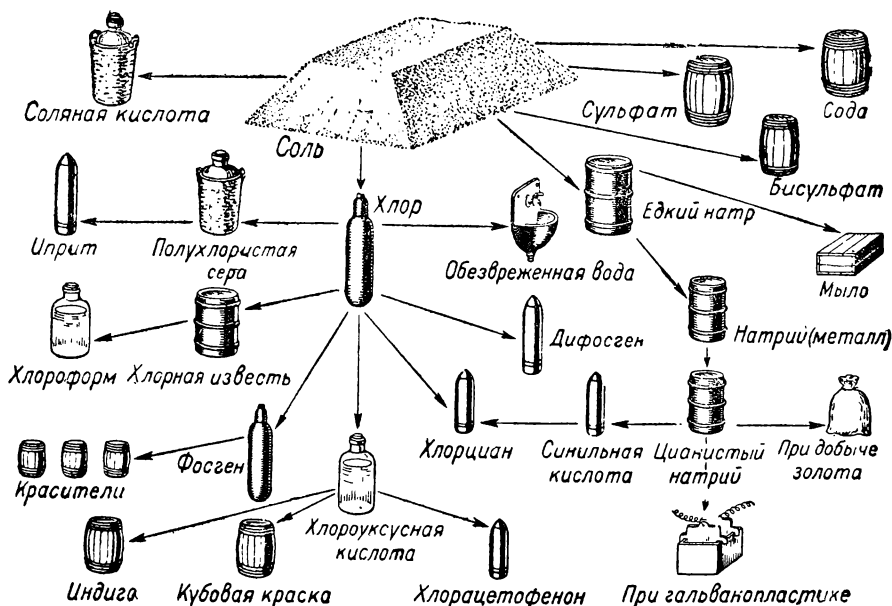
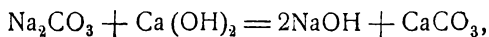


Рис. 151. Продукты, получаемые из поваренной соли, и некоторые их применения. В баллонах и снарядах — ОВ.

а также электролизом раствора поваренной соли (важный промышленный способ, стр. 36).

Со свойствами едкого натра мы уже знакомы (см. часть I, стр. 87).

Из солей натрия мы уже знакомы с *поваренной солью* NaCl (стр. 21).

На схеме (рис. 151) дан обзор важнейших продуктов производства, для которых исходным материалом служит поваренная соль (не для заучивания).

Сернонатриевая соль, или сульфат натрия, получается при производстве соляной кислоты (стр. 24). Она встречается в природе в виде мирабилита, или глауберовой соли — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Громадные запасы этой соли имеются у нас в заливе Кара-Богаз-Гол, на восточном побережье Каспийского моря. При понижении температуры зимой эта соль выделяется в больших количествах из раствора и может иметь то же применение, что и искусственный сульфат. В настоящее время идёт эксплуатация этих запасов.

Другие громадные залежи глауберовой соли имеются в Алтайском крае.

Большое значение имеет *угленатриевая соль*, или сода. Под общим названием „сода“ известны три угленатриевые соли, или карбоната натрия: водная, или кристаллическая, сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; безводная, или кальцинированная, сода Na_2CO_3 и гидроугленатриевая соль, или двууглекислая сода, NaHCO_3 , носящая обыденное название „питьевая сода“.

Сода имеет почти столь же разнообразные применения в химической промышленности, как и серная кислота. Это — *один из важнейших продуктов основной химической промышленности*.

Так как реакция между содой и различными кислотами легко идёт до конца вследствие удаления углекислого газа, то сода является *исходным материалом* для получения самых разнообразных солей натрия, как уксусонатриевая соль $\text{Na}(\text{H}_3\text{C}_2\text{O}_2)$, гидросернистонатриевая соль (кислая соль) NaHSO_3 , бромистый натрий NaBr , бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,¹ кремниевонатриевая соль Na_2SiO_3 (сплавлением соды с кремнезёмом SiO_2).

Задача. Напишите равенства реакций получения этих солей (для получения буры берут борную кислоту H_3BO_3).

Сода идёт на приготовление стекла (стр. 132). Как вещество, имеющее вследствие гидролиза щелочную реакцию, сода применяется в целом ряде производств в качестве щёлочи — в текстильном производстве, для стирки белья, в бумажном производстве, в кожевенной промышленности и т. д. Сода применяется также в медицине.

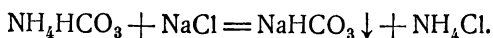
В 1933 г. производство соды в СССР не покрывало потребности страны в соде. Со второй пятилетки содовая промышленность сильно развернулась, а в 1950 году производство соды будет доведено до 813 *тыс. тонн* (Закон о пятилетнем плане восстановления и развития народного хозяйства СССР на 1946—1950 гг.; раздел II, пункт 12-й).

Большинство вновь выстроенных заводов, как и заводы, намеченные к постройке, рассчитаны на так называемый *аммиачный способ* производства соды, на котором мы и остановимся.

Сырьём для производства соды по аммиачному способу служат два природных продукта: *поваренная соль* NaCl , которая даёт соде натрий, и *известняк* CaCO_3 , который даёт кислотный остаток (CO_3).

Аммиак NH_3 при производстве соды служит для получения нужных для реакций промежуточных продуктов и в процессе производства *регенерируется*, т. е. получается обратно и снова идёт в производство.

Промежуточным продуктом при производстве соды является гидроуглеаммониевая соль NH_4HCO_3 . При реакции обмена этой соли с поваренной солью получается гидроугленатриевая соль, иначе двууглекислая сода, или *бикарбонат натрия*, NaHCO_3 :



Бикарбонат натрия значительно менее растворим, чем образующийся хлористый аммоний NH_4Cl , от которого бикарбонат отделяется фильтрованием.

Бикарбонат при нагревании легко переходит в *карбонат* Na_2CO_3 (безводная сода).

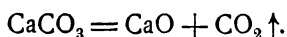
¹ Соль тетраборной (т. е. четырёхборной) кислоты: $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Бикарбонат аммония NH_4HCO_3 не готовится заранее, а получается в процессе производства, который идёт следующим образом.

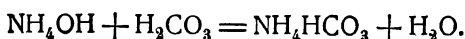
1. Производство начинается с приготовления насыщенного раствора поваренной соли — *рассола*. Рассол получается обычно накачиванием воды в буровую скважину, доходящую до пласта каменной соли. Получившийся в недрах земли рассол перекачивается по трубам непосредственно на завод.

2. В рассол пропускается аммиак. Получается раствор двух веществ — NaCl и NH_4OH (едкий аммоний).

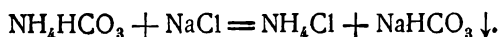
3. В полученный раствор затем пропускается углекислый газ, получаемый разложением известняка в известковообжигательных печах:



Углекислый газ растворяется в воде, образуя H_2CO_3 , которая вступает в реакцию с едким аммонием и даёт промежуточный продукт — бикарбонат аммония:

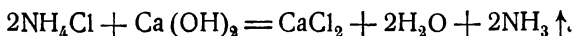


4. Образовавшийся бикарбонат аммония сейчас же вступает в реакцию обмена с NaCl и даёт бикарбонат натрия NaHCO_3 :



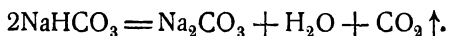
Бикарбонат натрия мало растворим в воде и выпадает в осадок, который отфильтровывается.

5. Фильтрат, содержащий хорошо растворимый хлористый аммоний, нагревается с известью, полученной при обжиге известняка (известь предварительно гасится и взбалтывается с водой; получается так называемое известковое молоко). При реакции выделяется аммиак:



Аммиак снова идёт на насыщение соляного раствора. Таким образом аммиак должен быть получен со стороны только для начала процесса, а в дальнейшем он *находится в постоянном кругообороте*, и приходится лишь пополнять незначительные случайные потери его.

6. Полученный и высушенный бикарбонат натрия NaHCO_3 подвергается прокаливанию, или *кальцинации*, и превращается в карбонат Na_2CO_3 , *кальцинированную соду* — конечный продукт производства:



■ **Опыт.** Поместите в пробирку немного гидроугленатриевой соли NaHCO_3 , вставьте пробку с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой погрузите в стакан с известковой водой.

Нагрейте соль в пробирке. Выделяющийся газ мутит известковую воду. ■

На производстве выделяющийся при прокаливании углекислый газ, так же как и аммиак, не теряется, а идёт обратно в производство. Таким образом, *единственным отбросом* производства является хлористый кальций CaCl_2 .

Аммиачный способ производства соды был разработан бельгийским инженером С о л ь в ё (Solvay, 1838—1922).

Все основные процессы производства соды по способу Сольвэ: насыщение рассола аммиаком, реакция между полученным раствором и углекислым газом, регенерация аммиака, — идут в высоких *башнях-колоннах*, в которых газы двигаются снизу вверх навстречу протекающим через колонны жидкостям.

Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, применяемая в обыденной жизни для стирки белья, готовится растворением кальцинированной соды в воде и кристаллизацией полученного раствора.

Двууглекислая сода, получаемая в процессе производства соды аммиачным способом, — не чистая. Для получения чистой двууглекислой соды, применяемой как лекарство, в раствор хорошо растворимой очищенной нормальной соли Na_2CO_3 пропускают углекислый газ. Менее растворимая кислая соль выпадает в виде осадка.

В заключение следует отметить, что среди неисчерпаемых природных богатств СССР имеется и готовая *природная сода* — в Западной Сибири, в Славгородском районе. Сода содержится в воде имеющихся здесь соляных озер и частью залегает в твёрдом виде на дне озёр. Запасы определяют в 10 млн. т. Намечено строительство заводов для разработки этих запасов природной соды, которая до настоящего времени добывалась лишь кустарным способом.

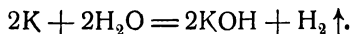
3. Калий. Знакомясь со щёлочами, легко заметить большое *сходство* едкого натра NaOH и едкого кали KOH . По внешнему виду их различить невозможно, да и свойства у них почти одинаковые — оба хорошо растворяются в воде, оба — сильные щёлочи, оба дают раствор, мыльный на ощупь, сильно разъедающий кожу и т. д. Едкий натр и едкое кали гораздо более сходны между собой, чем с другими щёлочами — едкой известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и едким баритом $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

При электролизе расплавленного едкого кали может быть получен и самый *металл калий*. По своим свойствам калий имеет *большое сходство с натрием*. Это также мягкий металл, режущийся ножом. Разрез, как и у натрия, имеет в первый момент металлический блеск, быстро исчезающий вследствие окисления. Калий, как и натрий, очень легкоплавок, легче воды. Он плавает на воде и сильно с нею реагирует.

Отличие от натрия то, что калий ещё легче натрия (уд. в. 0,86), ещё легче плавится (т. пл. $63,5^\circ$), ещё сильнее реагирует с водой.

Если калий опустить в стакан с водой, то благодаря выделяющемуся при реакции теплу, водород и калий загораются. Калий горит *фиолетовым* пламенем (в отличие от натрия, который горит жёлтым пламенем). Горение кончается лёгким взрывом. Поэтому, опустив калий на воду, стакан следует сейчас же закрыть воронкой (рис. 152).

При реакции образуется едкое кали:



Калий, так же как и натрий, горит в кислороде, в хлоре и в парах серы, образуя соединения, очень похожие на соединения натрия.

Весьма *сходны* между собой и другие соединения калия и натрия. Так, поташ K_2CO_3 похож на соду Na_2CO_3 , хлористый калий KCl очень

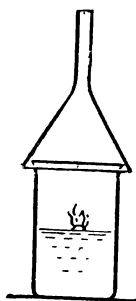


Рис. 152. Калий на воде.

похож на поваренную соль NaCl : у хлористого калия также солёный вкус, но сопровождающийся некоторым чувством жжения.

Азотнокалиевая соль KNO_3 сходна с азотнатриевой NaNO_3 . Обе они носят название *селитры*. Азотнатриевая соль, как уже известно, называется чилийской селитрой, так как большие залежи её находятся в Чили (Южная Америка). Натриевая селитра отличается от калиевой своей гигроскопичностью — она легко отсыревает.

Калий является одним из элементов, необходимых растениям. Растения получают соединения калия из почвы, всасывая их растворы своими корнями.

Но растворимых соединений калия в почве немного. На возделываемой почве, с которой ежегодно снимаются урожаи, растения часто начинают испытывать недостаток в соединениях калия. Они начинают плохо расти и приносят меньший урожай.

Поэтому растворимые соли калия для многих почв применяются в сельском хозяйстве как *минеральные удобрения*.

Одним из таких удобрений является *зола растений*, содержащая полученный растениями из почвы калий в виде углекалиевой соли, или *поташа*, K_2CO_3 . В золе содержатся также и соли фосфорной кислоты, как фосфорнокальциевая соль $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Поэтому зола является ценным удобрением. Содержание фосфора и калия в золе различных растений различно. Больше всего эти элементы содержатся в золе, полученной при сжигании соломы, меньше в древесной золе и очень мало в золе каменного угля и торфа.

Поташ применяется при производстве некоторых сортов стекла, жидкого мыла, солей калия, едкого кали.

В СССР поташ получается, главным образом, из золы растений. Много поташа даёт зола, получаемая из стеблей и „тарелок“ подсолнечника, которые сжигаются после вылушивания из них семян.

В качестве минерального калийного удобрения большую ценность представляют природные *залежи* растворимых соединений калия. Но таких залежей, в противоположность залежам соединений натрия, как поваренная соль, в природе немного. До недавнего времени единственным значительным источником калийных солей были залежи хлористого калия, найденные в Германии, около Стассфурта (в районе Магдебурга), откуда хлористый калий вывозился как минеральное удобрение во все страны, включая и Америку.

Для социалистического сельского хозяйства СССР калийные удобрения представляют громадное значение. Поэтому советским правительством была организована исследовательская работа по изысканию у нас залежей калийных солей. Эта работа привела к открытию в 1926 г. (акад. Курнаковым и инженером Преображенским) богатейших залежей хлористого калия в верховьях Камы, близ Соликамска. Эти залежи во много раз превосходят стассфуртские и составляют около 85% мировых запасов соединения калия.

В Соликамском районе полным ходом работают калийные рудники, которые уже в 1936 г. дали 1 797 000 т калийных солей. Следует отметить, что в 1935 г. открыты ещё залежи солей калия около г. Чкалова, в толще Илецких соляных отложений. Кроме того, имеются залежи в Западной Украине, в районе Львова.

За годы первой послевоенной пятилетки производство калийных удобрений будет резко увеличено и это значительно поднимет урожай наших полей (стр. 68).

Хлористый калий находится в залежах в виде минералов — *сильвинита* (KCl) и *карналлита*, в состав которого входят хлористый калий KCl и хлористый магний $MgCl_2$. Последний минерал может служить не только источником для получения калия, но и источником для получения соединений магния, а также металла магния, приобретающего большое значение. Магний входит в состав лёгких сплавов, нужных для авиации.

Залежи хлористого калия образовались одновременно с соляными залежами поваренной соли при медленном усыхании морей отдалённых геологических эпох. Вследствие различия в растворимости KCl и NaCl, соли отлагались отдельными слоями (сначала менее растворимый NaCl, а потом более растворимый KCl), образуя минералы галит (NaCl), сильвинит и карналлит.

Из солей калия следует отметить ещё двойные соли — квасцы: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — алюминиевые квасцы, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — хромовые квасцы.

Алюминиевые квасцы применяются в больших количествах для выделки сыромятной кожи, идущей на ремни и сбрую, для проклейки бумаги и для протравливания тканей в красильном деле.

Хромовые квасцы применяются при выделке кожи — „хромовая кожа“, „хром“.

4. Щёлочно-земельные металлы. Элементы II группы периодической системы: магний Mg, кальций Ca, стронций Sr, барий Ba и радий Ra носят название щёлочно-земельных металлов. Все они — элементы *двувалентные*, имеют по 2 электрона в наружной оболочке атома. Как и щелочные металлы, они принадлежат к числу активных элементов, но они менее активны, чем щелочные металлы.

С соединениями большинства из этих металлов мы неоднократно встречались и здесь о них лишь напомним.

Гидраты окислов их — *сильные основания*, но слабее, чем гидраты окислов щелочных металлов. Наиболее слабое основание — $Mg(OH)_2$.

Углекислые соли их, в противоположность углекислым солям щелочных металлов, нерастворимы в воде.

Все щёлочно-земельные металлы, кроме Mg, вытесняют из воды водород при обыкновенной температуре, Mg — при нагревании до 100° . В природе в свободном виде не встречаются.

5. Магний. Магний — серебристо-белый металл очень лёгкий (удельный вес 1,74). На воздухе постепенно окисляется. Будучи накалён, загорается и горит ослепительно белым пламенем.

В природе встречается в виде соединений: углемагниева соль $MgCO_3$ (минерал магнезит), серномагниева соль $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — горькая соль, придающая горький вкус морской воде, карналлит — $MgCl_2 \cdot KCl$ и др.

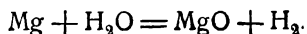
Магний получается путём электролиза расплавленного карналлита.

Металлический магний как самый лёгкий из металлов, не подвергающихся быстрому окислению на воздухе, особенно в виде сплавов, и как металл горючий получил громадное значение в минувшей войне.

Магний входит в состав очень лёгких сплавов, как *магналий*, содержащий до 30% магния, и *электрон* — сплав около 95% магния с алюминием и небольшими количествами других металлов.

Удельный вес электрона 1,8. Будучи очень лёгким, электрон отличается достаточной прочностью и твёрдостью. Поэтому он получил применение для изготовления арматуры и различных частей самолётов.

Как и магний, электрон, будучи накалён, загорается и горит ярким пламенем, имеющим очень высокую температуру до (3000°). Поэтому электрон применяется для изготовления оболочек зажигательных бомб. Электронная бомба, будучи очень лёгкой, обладает большим зажигательным эффектом. Кроме того, ее нельзя заливать водой (из ведра и т. п.). При высокой температуре магний реагирует с водой с выделением водорода:



Горение от воды только усиливается и сопровождается взрывами, разбрасывающими горящую массу. Электронную бомбу удаётся погасить только очень сильной струёй воды, но лучше всего засыпать её песком (см. также ниже, в главе „Алюминий“).

Порошок магния, смешанный с окислителями, как марганцовокалиевая соль KMnO_4 и перекиси металлов, даёт яркие вспышки, применяемые при фотографировании. Магний применяется также в военном деле для осветительных бомб и снарядов. При разрыве бомбы или снаряда развёртывается парашют, несущий горючую смесь, содержащую магний. Свет получается настолько яркий, что даже в очень тёмную ночь становится светло как днём. Магний применяется также для производства трассирующих (светящихся при полёте) снарядов и пуль.

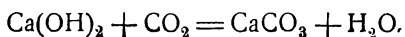
6. Кальций. Кальций похож цветом на никкель, по твёрдости почти равен меди. Кальций в 1,5 раза тяжелее воды, на воздухе очень быстро окисляется, рассыпается в белый порошок, превращаясь за счёт влаги воздуха в $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Применяется с недавнего времени как составная часть сплавов для подшипников. Небольшая примесь кальция к свинцу придаёт последнему нужные для подшипникового металла качества.

Соединения кальция весьма распространены в природе; таковы — известняк, мел, мрамор CaCO_3 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфориты $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и др. Соединения кальция, главным образом CaCO_3 , всегда содержатся в почве.

Получается кальций при помощи электролиза расплавленного хлористого кальция.

Оксид кальция CaO (жжёная известь) применяется в строительном деле. Получается из природной углекальциевой соли прокаливанием.

Жжёная известь „гасится“ водой, превращаясь в гашёную известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гашёная известь мало растворима в воде и является более слабой щёлочью, чем едкий натр и едкое кали. Смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с песком и водой образует так называемый „известковый раствор“, который при постройках может служить материалом для скрепления кирпичей (теперь для этого обычно пользуются цементом), а также употребляется для штукатурки. Гашёная известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ поглощает из воздуха углекислый газ и постепенно твердеет, превращаясь в CaCO_3 :



Из солей кальция большое значение имеют сернокальциевая и углекальциевая соли.

Сернокальциевая соль встречается в виде *гипса*, содержащего две молекулы кристаллизационной воды — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Гипс* — распространённый минерал — встречается во многих местах, иногда в виде целых гор. Кристаллы гипса бесцветны, прозрачны и отличаются малой твёрдостью — царапаются ногтём. Мелкокристаллическая разновидность белого цвета носит название *алебастр*. Часто встречается волокнистый гипс, или селенит, который употребляется для различных мелких поделок (чернильниц, статуэток и т. п.).

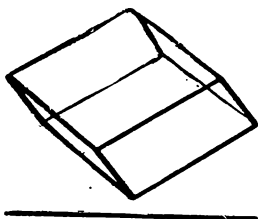


Рис. 153. Кристалл исландского шпата.

Обожжённый при температуре не выше 170° и потерявший часть кристаллизационной воды гипс применяется для изготовления различных украшений, для отливки статуй, в хирургии для наложения гипсовых повязок и т. п. Менее чистые сорта гипса и алебастра под названием „алебастр“ идут на штукатурку, для выделки искусственных строительных материалов и т. п.

Если гипс „пережечь“, т. е. нагреть выше 200° , то он теряет кристаллизационную воду полностью и обратно её присоединяет с трудом.

Углекальциевая соль широко распространена в природе и встречается в виде различных горных пород. Наиболее чистая природная разновидность *углекальциевой соли* — минерал *известковый шпат*, или *кальцит*. Иногда встречаются хорошо образованные, совершенно бесцветные и прозрачные кристаллы известкового шпата, имеющие форму ромбоэдров (рис. 153). Это так называемый *исландский шпат* (встречается в Исландии), применяемый в оптических инструментах.¹

Кальцит является основным минералом разнообразных горных пород, состоящих из углекальциевой соли.

Это, прежде всего, различные *известняки*. Все известняки являются отложениями морей отдалённых геологических эпох, морей, находившихся когда-то в тех местах, где теперь мы видим пласты и целые горы известняка и мела.

Меловые горы находятся, например, на Волге (ниже Ульяновска), в районе Белгорода, вдоль берегов Дона и в других местах.

Известняки и мел образовались из остатков морских организмов — из раковин моллюсков, скорлупок и панцирей микроскопических организмов (рис. 154), из кораллов, из обломков скелетов иглокожих и т. п. Остатки всех этих животных мы находим в слоях известняков.

Известняк применяется как строительный материал и для выжигания извести. Мел применяется как белая краска, для писания на



Рис. 154. Мел под микроскопом.

¹ Приборы для поляризации света: поляриметры, поляризационные микроскопы и др. — рассматриваются в курсе физики.

доске, для чистки и полировки, а также в качестве углекальциевой соли в различных химических производствах.

Путём происходящих в природных условиях растворения и кристаллизации из аморфных известняков получились *кристаллические известняки*, где среди плотной массы известняка имеются мелкие кристаллы кальцита. Наконец встречаются сплошные кристаллические массы — *мрамор*.

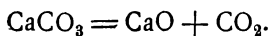
Углекальциевая соль часто является также связующим материалом различных других горных пород, как некоторые *песчаники*, где главная масса породы состоит из зёрен песка — кремнезёма SiO_2 , связанного известняком.

Известняки с большой примесью глины носят название *мергелей* и идут на изготовление цементов.

Породы, в состав которых, кроме углекальциевой соли CaCO_3 , входит углемагнезиевая соль MgCO_3 , называются *доломитами*.

Известняки легко отличить от других пород при помощи слабого раствора соляной кислоты, от которой известняки легко „вскипают“, выделяя углекислый газ.

Очень важное применение известняков — это получение из них извести CaO и углекислого газа CO_2 при разложении их нагреванием (обжиг):



■ **Опыт 1.** Накалите плоский кусочек мрамора или известняка в пламени примуса или в пламени спиртовки, в которое вдуйте воздух при помощи паяльной трубки. Старайтесь накалывать наиболее тонкие, острые края кусочка.

Нацело обжечь в таких условиях известняк не удаётся, но частично он разлагается.

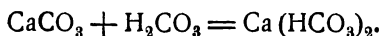
Когда заметите, что вам удалось накалить края кусочка до ярко-красного каления, бросьте кусочек в пробирку с небольшим количеством красного раствора лакмуса. От образовавшейся щёлочи лакмус синее. Убедитесь, что непрокалённый мрамор на лакмус не действует. ■

Известь применяется в громадных количествах не только как строительный материал, но и *в целом ряде производств*.

Известь, например, необходима в содовом производстве, в производстве едкого натра, хлорной извести, кальциевой селитры, карбида кальция, для очистки свекловичного сока на сахарных заводах, при варке стекла, для удаления волоса с кожи (в кожевенной промышленности), в металлургической промышленности при выплавке чугуна (как плавень), при переработке чугуна на сталь по способу Томаса, о чём будет сказано ниже.

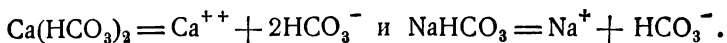
Получающийся при обжиге известняков *углекислый газ* тоже имеет обширные применения (стр. 121).

Углекальциевая соль в чистой воде нерастворима, но растворяется в воде, содержащей раствор угольной кислоты. При этом получается кислая углекальциевая соль, или гидроуглекальциевая соль, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



В гидроуглекальциевой соли кальций соединён с одновалентным остатком (HCO_3) так же, как и натрий — в гидроугленатриевой соли NaHCO_3 .

Они диссоциируют в растворе таким образом:



Гидроуглекальциевая соль отличается от нормальной тем, что растворяется в воде. Образование гидросоли легко наблюдать, если пропускать CO_2 в раствор извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

■ **Опыт 2.** Разбавьте насыщенный раствор извести, известковую воду, равным объёмом воды и пропускайте в раствор углекислый газ. Опыт лучше производить в стаканчике, но можно и в пробирке (не слишком узкой). Наблюдайте происходящие явления. ■

Сначала образуется осадок нерастворимой нормальной соли CaCO_3 , и раствор мутится. При дальнейшем же пропускании в раствор CO_2 получается *гидросоль*: образовавшаяся муть пропадает, и раствор делается прозрачным. Поэтому часто говорят, что углекальциевая соль растворяется в воде, содержащей углекислый газ.

■ **Опыт 3.** Нагрейте полученный при опыте 2-м раствор гидросоли до кипения и кипятите некоторое время. В жидкости появляется муть. ■

Гидроуглекальциевая соль — вещество *непрочное*. Она легко разлагается, если избыток углекислого газа удаляется из раствора. При нагревании или при продолжительном стоянии на воздухе при обыкновенной температуре прозрачный раствор гидросоли снова мутнеет, так как гидросоль разлагается на нормальную соль CaCO_3 и на CO_2 и H_2O :



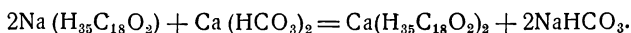
Вышеприведённые реакции объясняют происходящий в земной коре *перенос углекальциевой соли* с места на место. Вода, содержащая углекислый газ, растворяет нормальную соль (известняк, мрамор, мел). Когда же углекислый газ, выделяется из раствора, образующаяся гидросоль разлагается и выпадает нормальная соль, образуя различные минеральные формы: *сталактиты*, *известковый туф* и др.

Природная вода, содержащая в растворе гидроуглекальциевую соль $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ или сернокальциевую соль CaSO_4 — гипс, называется *жёсткой* водой. Вода же, содержащая мало кальциевых солей или совсем их не содержащая, называется *мягкой*.

Жёсткая вода не имеет неприятного вкуса, но в ней плохо развариваются овощи, так как содержащиеся в них белковые вещества образуют с кальцием нерастворимые соединения. На ней плохо настаивается чай. Мыло при реакции обмена с кальциевыми солями даёт нерастворимое кальциевое мыло. Поэтому в жёсткой воде мыло не пенится и плохо моет.

Мыло состоит из солей щелочных металлов и так называемых жирных кислот, одна из которых нам известна, — это стеариновая кислота $\text{H}(\text{H}_{35}\text{C}_{18}\text{O}_2)$.

В обычном мыле содержится стеариновонатриевая соль $\text{Na}(\text{H}_{35}\text{C}_{18}\text{O}_2)$. При реакции между этой солью и солями кальция получается осадок нерастворимой стеариновокальциевой соли в виде белых хлопьев:

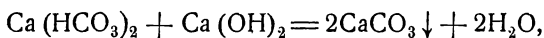


При кипячении жёсткой воды образуется *накипь* в самоварах, кастрюлях, паровых котлах в виде слоя CaCO_3 . Накипь в паровых

котлах представляет большую опасность, так как железо под слоем накипи сильно накаливается, и в случае образования в накипи трещины вода приходит в соприкосновение с накалившимся железом, давление внезапно повышается, и может произойти взрыв котла.

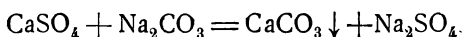
Кроме того, на прогревание котла с накипью затрачивается больше топлива, а железо котла быстрее прогорает. Поэтому для питания паровых котлов жёсткую воду приходится „смягчать“. Также необходимо устранять жёсткость воды, применяемой в системе охлаждения трактора.

Для *смягчения воды*, содержащей гидроуглекальциевую соль, к воде прибавляют *известь*. При реакции с известью гидросоль превращается в нормальную соль:



нерастворимая же нормальная соль выпадает в осадок.

Для удаления сернокальциевой соли к воде прибавляют соду Na_2CO_3 :



Нерастворимая углекальциевая соль CaCO_3 выпадает в осадок, и вода делается „мягкой“.

7. Стронций и барий. Стронций и барий по свойствам близки к кальцию, но являются металлами более активными. Однако они всё же менее активны, чем щелочные металлы. Гидраты окислов их $\text{Sr}(\text{OH})_2$ и $\text{Ba}(\text{OH})_2$ являются более сильными щёлочами, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Они лучше растворимы в воде.

В группе щёлочно-земельных металлов, так же как в группе щелочных металлов и как вообще во всех группах периодической системы, по мере увеличения атомного веса нарастают металлические свойства.

Сернобариевая соль BaSO_4 применяется как белая краска „бланфикс“ и входит в состав краски литопона — смеси BaSO_4 и ZnS .

Сернобариевая соль BaSO_4 встречается в виде минерала тяжёлого шпата. В СССР имеются большие залежи тяжёлого шпата на Кавказе, в районе Кутаиси. При производстве красок нечистая природная соль восстанавливается углём до BaS , а затем очищенный раствор осаждают сернокислыми солями. Это даёт лучший материал, чем измельчение природной соли.

Задача. Напишите равенства реакций восстановления и обратного получения BaSO_4 .

Соли бария и стронция применяются в пиротехнике (бенгальские огни, сигнальные ракеты), так как они окрашивают пламя в яркие цвета: соли бария — в зелёный, стронция — в красный.

Многие соли бария сильно ядовиты и применяются в борьбе с вредителями сельского хозяйства.

XIV. МЕДЬ.

Медь Cu относится к металлам I группы периодической системы элементов, но находится не в первой подгруппе, которую составляют щелочные металлы, а во второй, вместе с серебром Ag и золотом Au . Металлы второй подгруппы расположены не в начале, а в середине боль-

ших периодов, и потому по свойствам сильно отличаются от щелочных металлов. Медь, как и щелочные металлы, имеет в наружной оболочке атома один электрон и даёт соединения как одновалентный элемент, однако, более известен ряд соединений, где она теряет ещё один электрон из следующей электронной оболочки и является двухвалентной. Серебро во всех своих соединениях одновалентно (только с фтором недавно удалось получить соединение AgF_2), золото же может давать соединения и как одновалентный и как трёхвалентный элемент. Переменная валентность вообще характерна для металлов, находящихся в середине больших периодов.

1. Свойства меди, её распространение в природе и получение. Медь является одним из двух яркокрасочных металлов: Cu и Au . Медь „красного“ цвета. Медь — мягкий металл, она ковкая при обыкновенной температуре и весьма тягуча. Медь немного тяжелее железа, но плавится при более низкой температуре (стр. 193).

Медь очень хороший проводник электрического тока. Она стоит на первом месте после серебра (стр. 193).

При обыкновенной температуре медь сухим воздухом не окисляется, но при нагревании выше 300° начинает покрываться чёрным налётом окиси меди CuO . Если же накалить медь до яркочерного каления, чёрная окись меди переходит в бурую закись меди Cu_2O .

Во влажном воздухе медь зеленеет, покрывается слоем основной углемедной соли $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, или $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, образующейся при участии углекислого газа воздуха.

В городах, где в воздухе есть примесь сернистого газа, зелёный налёт состоит обыкновенно из зелёной основной серномедной соли $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Медь известна с незапамятных времён. Это, повидимому, первый металл, который был применён доисторическим человеком для производства орудий и утвари. Медь, подобно серебру и золоту, изредка встречается в самородном состоянии и благодаря своей мягкости и ковкости могла подвергаться обработке первобытными орудиями. Помимо чистой меди, в глубокой древности человек применял сплав меди с оловом — бронзу (стр. 197), которую впервые получил, вероятно, случайно. Бронза сравнительно легко плавится, и из неё доисторический человек мог отливать топоры и другие орудия, оружие, инструменты. „Бронзовый век“ сменил собою „каменный век“, когда орудия делались из камня.

В настоящее время медь — один из самых важных промышленных металлов — добывается из руд. Чистая медь как хороший проводник электрического тока находит широкое применение в электропромышленности. Из красной меди делают кухонную посуду и сосуды для некоторых отраслей промышленности (например, для сахарного и кондитерского производства). Из чистой меди готовят гальваническим способом (гальванопластика) типографские клише, но главная масса добываемой меди идёт на приготовление сплавов — латуни (стр. 197), бронзы и др.

Соединения меди довольно распространены в природе, но редко встречаются в больших количествах. Руды меди бывают обыкновенно вкраплены в другие горные породы небольшими участками. Самые богатые руды редко содержат более 4% Cu . Поэтому при выплавке

меди из руд их обыкновенно предварительно подвергают флотации (стр. 69).

Важнейшие медные руды: медный колчедан $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$, медный блеск Cu_2S , красная медная руда, или куприт, Cu_2O и малахит, основная углемедная соль, $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ —красивый зелёный камень с тёмными прожилками, хорошо полирующийся и применяемый для выделки украшений.

Наибольшие количества медных руд находятся в США и в Чили. В СССР наиболее ценные месторождения находятся в Казахской ССР, на Урале, на Кавказе и на Алтае.

Из кислородных руд медь восстанавливается углём. Выплавка меди из сернистых руд является сложным процессом, на котором мы останавливаться не будем.

Выплавленная из руды медь всегда содержит много примесей, и её приходится очищать—рафинировать. Рафинирование меди производится обычно посредством электролиза. Из „сырой“ меди отливаются большие, толстые пластины, служащие в качестве анодов. Катоды делаются из тонких пластин чистой меди. Аноды и катоды подвешиваются в большом числе в длинные ванны (рис. 155), в которые в качестве электролита наливается раствор медного купороса и серной кислоты.

При прохождении электрического тока чистая медь оседает на катодах, у анодов же ион SO_4^{--} с медью анода даёт CuSO_4 . Концентрация CuSO_4 в ванне таким образом не уменьшается, аноды же постепенно растворяются, причём посторонние примеси садятся на дно ванны в виде ила (шлам), нередко содержащего серебро, золото, селен и теллур, которые из него затем извлекаются.

2. Соединения меди. Медь образует два ряда соединений—соединения одновалентной меди, или соединения закиси, и соединения двувалентной меди, или соединения окиси. Соединения одновалентной меди часто являются нестойкими и легко окисляются в соединения окиси. Нам знакома закись меди Cu_2O , получающаяся при окислении меди при высокой температуре (часть I, стр 85). Закисная сернистая медь Cu_2S получается при соединении меди с серой (рис. 145, стр. 199).

Окись меди CuO чёрного цвета, получается при окислении меди кислородом воздуха при нагревании ниже температуры красного каления, при разложении углемедной соли, при разложении нагреванием гидрата окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Гидрат окиси меди очень легко разлагается, даже при нагревании под водой.

■ **Опыт.** Возьмите в пробирку немного раствора медного купороса и прилейте раствор едкого натра до образования голубого студенистого осадка гидрата окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Нагрейте пробирку с осадком в пламени спиртовой лампочки. Осадок чернеет вследствие разложения гидрата окиси меди. Напишите равенства происшедших реакций. ■

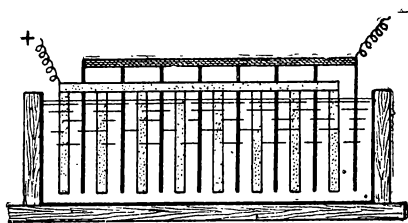


Рис. 155. Ванна для рафинирования меди (разрез).

Медь образует соли закиси, в которых одновалентный ион Cu^+ бесцветен, и соли окиси, в которых двухвалентный ион Cu^{++} синего цвета.

Из солей меди мы остановимся на серномедной соли.

Серномедная соль. Эта соль, как уже известно, кристаллизуется с 5 молекулами воды в виде соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, которая носит обыденное название медный купорос или „синий камень“. В кристаллах медного купороса имеются синие гидраты ионов меди Cu^{++} (стр. 172).

Медный купорос получается растворением окиси меди в разбавленной серной кислоте: $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, а также при нагревании меди с концентрированной серной кислотой (стр. 55).

Медный купорос как ядовитое вещество применяется в больших количествах для уничтожения паразитов, вредящих плодовым деревьям и виноградникам. В обезвоженном виде он применяется для протравливания семян, чтобы убить гнездящихся на них вредителей полей (головню). Из медного купороса готовится углемедная соль (стр. 125), применяемая для сухого протравливания семян, и „бордосская жидкость“, являющаяся наилучшим средством в борьбе с вредителями огородов и садов. Бордосская жидкость получается смешиванием раствора медного купороса с известковым молоком. Медный купорос применяется также как протрава при крашении, особенно шерсти, в гальванических элементах, в гальванопластике и т. п.

XV. АЛЮМИНИЙ.

Из металлов III группы периодической системы элементов мы остановимся на алюминии.

Алюминий в настоящее время по своим ценным свойствам является важнейшим из цветных металлов. В то же время он является металлом, самым распространённым в природе. Вспомним, что в составе земной коры алюминий стоит на третьем месте: он следует за кислородом и кремнием.

1. Алюминий в природе. Свойства алюминия. Алюминий в природе в свободном виде не встречается. Он входит в состав наиболее распространённых минералов и горных пород, как *полевые шпаты, слюды, нефелин, глины, бокситы*.

Безводная окись алюминия Al_2O_3 встречается в виде *корунда, наждака* и драгоценных камней — голубого *сапфира* и красного *рубина*.

По внешнему виду алюминий всем хорошо знаком по алюминиевым ложкам, кружкам, кастрюлям и т. д. Чистый алюминий — серебристо-белый металл с чуть заметным синеватым оттенком. Поверхность алюминия всегда несколько тусклая, так как он быстро покрывается на воздухе стекловидной плёнкой окиси, предохраняющей его от дальнейшего окисления.

Алюминий принадлежит к числу лёгких металлов. Его удельный вес 2,7.

Алюминий легко плавится (около 660°); в расплавленном состоянии мало окисляется, так как и в данном случае плёнка окиси предохраняет его от окисления. При $100\text{—}150^\circ$ и даже без нагревания алюминий хорошо куётся, прокатывается в листы и вытягивается в проволоку.

По химическим свойствам алюминий принадлежит к активным метал-

лам (стр. 201) и только благодаря плёнке окиси кажется мало активным химически.

Легко показать, что если нарушить цельность плёнки окиси, то алюминий быстро окисляется кислородом воздуха.

Для этого алюминиевую пластинку или проволоку очищают с поверхности погружением в горячий раствор едкого натра, растворяющего как плёнку, так и самый металл. Затем, сполоснув водой, опускают не надолго в раствор азотной ртути соли $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, снова споласкивают водой и вытирают насухо.

Алюминий вытесняет ртуть и образует сплав с ртутью, который покрывает поверхность алюминия. Благодаря этому защитная плёнка не образует плотного цельного слоя, и алюминий покрывается серым налётом окиси, которая на наших глазах растёт на алюминии в виде рыхлой массы, отваливается и снова нарастает.

Ртуть и её соединения являются опасным ядом для алюминиевых изделий, и их следует оберегать от этого яда.

Сплавы алюминия менее стойки по отношению к коррозии, чем чистый алюминий.

2. Соединения алюминия. Окись алюминия Al_2O_3 , глинозём, как уже сказано, встречается в природе.

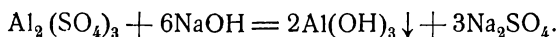
Все разновидности безводной окиси алюминия отличаются большой твёрдостью. Корунд и наждак имеют широкое применение в качестве „абразивных материалов“ для обработки и точки твёрдых металлов (в виде порошков, брусков, кругов, конусов, наждачной бумаги), для шлифовки твёрдых каменных пород на гранильных фабриках и т. д.

Кристаллическая окись алюминия получается тоже искусственно — плавкой водной окиси алюминия (боксит) с углём в электрической печи. Искусственный корунд дешевле и лучше по качеству естественного, который сравнительно мало распространён в природе.

Абразивные материалы в настоящее время имеют гораздо большее значение, чем в сравнительно недавнее время, так как без них невозможна обработка новейших твёрдых сплавов.

Гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ получается при реакции обмена солей алюминия с едкими щёлочами.

■ **Опыт 1.** Возьмите в пробирку немного раствора серноалюминиевой соли и приливайте к нему понемногу раствор едкого натра. Получается белый коллоидный осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$:

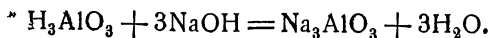


При дальнейшем прибавлении едкого натра этот осадок неожиданно начинает растворяться и, наконец, совсем исчезает. ■

Растворение гидрата окиси алюминия в едких щёлочах — совершенно новое для нас явление. Оно объясняется тем, что гидрат окиси алюминия, являясь основанием, в то же время может играть и роль кислоты.

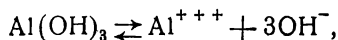
При реакции между гидратом окиси алюминия и едким натром получается соединение, в котором алюминий оказывается в кислотном остатке.

Гидрат окиси алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ мы можем считать и *основанием* и *алюминиевой кислотой*. В последнем случае удобнее будет писать его формулу так, как мы привыкли писать формулы кислот — H_3AlO_3 . Тогда реакцию между гидратом окиси алюминия и едким натром можно будет изобразить так:

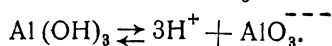


Полученное вещество Na_3AlO_3 является солью алюминиевой кислоты. Соли алюминиевой кислоты носят обычно название *алюминаты*.

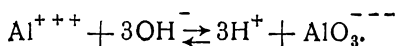
Объяснение этой особенности гидрата окиси алюминия заключается в том, что гидрат окиси, хотя и очень мало, но растворим в воде. В растворе часть молекул дают ионы Al^{+++} и OH^- :



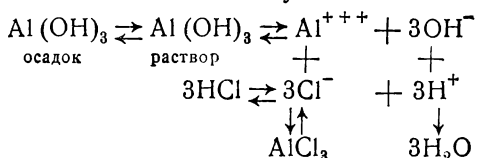
часть же молекул дают ионы H^+ и AlO_3^{---} :



Обе пары ионов находятся в равновесии как с молекулами, так и между собой:

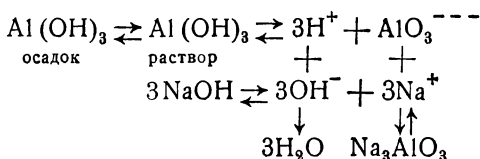


Если мы приливаем к осадку кислоту, например, соляную, то ионы OH^- дают с ионами H^+ кислоты воду.



По мере образования молекул малодиссоциированной воды идёт дальнейшее образование ионов OH^- и Al^{+++} , в раствор переходят всё новые и новые количества осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$, пока весь осадок не превратится в ионы Al^{+++} и Cl^- , т. е. в раствор соли AlCl_3 . По мере течения реакции ионы H^+ и AlO_3^{---} переходят в ионы Al^{+++} и OH^- , и реакция доходит до конца.

Совершенно аналогичная картина получается, если к осадку прилить раствор NaOH . Здесь ионы OH^- раствора щёлочи с ионами H^+ раствора $\text{Al}(\text{OH})_3$ дают молекулы малодиссоциированной воды:

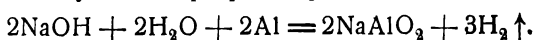


Реакция опять доходит до конца, и в растворе остаются ионы Na^+ и AlO_3^{---} , т. е. получается раствор алюминиевонатриевой соли Na_3AlO_3 , или *алюмината натрия*.

Гидрат окиси алюминия легко теряет молекулы воды, образуя „метаалюминиевую кислоту“:



Алюминаты в большинстве случаев являются солями этой кислоты. Такой алюминат получается при растворении алюминия в едкой щёлочи:



Этой реакцией иногда пользуются для получения водорода.

■ **Опыт 2.** Облейте в пробирке кусочки или порошок алюминия раствором едкого натра и наблюдайте выделение водорода. ■

Кроме алюминия, такой же двойственный характер имеют и некоторые другие гидраты окислов металлов, как $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$. Подобные гидраты окислов металлов носят название **амфотерные** гидраты окислов.

С солями алюминия, как металла, мы неоднократно встречались раньше и здесь их рассматривать не будем.

3. Выплавка алюминия. Алюминий добывается электролизом окиси алюминия, получаемой в чистом виде из бокситов.

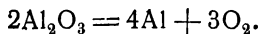
Так как чистая окись алюминия крайне тугоплавка, то для электролитического получения алюминия окись алюминия растворяют в расплавленном *криолите*.

Криолит — это сложная соль, соединение одной молекулы фтористого алюминия с тремя молекулами фтористого натрия: $AlF_3 \cdot 3NaF$.

Реакцию производят в электрической ванне, которая устраивается довольно просто (рис. 156 — разрез). Железный ящик выложен внутри огнеупорным кирпичом (тепловая изоляция) и затем плотным прессованным углём, в который заложена медная пластина, соединённая с отрицательным полюсом динамомшины (катодная шина).

В ванну погружён ряд толстых призм из плотного угля, насаженных на железные стержни, которые укреплены на горизонтальной перекладине, соединённой с положительным полюсом динамомшины (анодная шина).

Ванну загружают криолитом и пропускают электрический ток. От электрического тока криолит нагревается и плавится. После того как криолит расплавился, добавляют окись алюминия (глинозём), которая в криолите растворяется и под влиянием тока разлагается на алюминий и кислород:



На дне выделяется металлический алюминий, который вычерпывается железной ложкой. На угольных электродах выделяется кислород. Кислород, соединяясь с углеродом электродов, сжигает их, образуя окись углерода CO , которая выделяется прямо на воздух и сгорает.

4. Применения алюминия. Алюминиевой промышленности в Советском Союзе уделяется большое внимание, потому что алюминий находит себе такое громадное применение, как, пожалуй, ни один из цветных металлов, причём применение алюминия и его твёрдых сплавов, как дюралюмин (стр. 197) и силумин (сплав алюминия с кремнием), настолько быстро растёт, что он может быть назван металлом будущего. Трудно, да и едва ли нужно, перечислять всё, что делают из алюминия, достаточно остановиться на основном, чтобы иметь возможность по справедливости оценить роль этого металла и его значение в хозяйстве страны и особенно в военном деле.

Алюминий применяется прежде всего в транспорте как лёгкий металл. Сплавы алюминия имеют громадное значение в самолётостроении. В военном самолёте до 40—45% алюминия, 35—40% стали и 5—10% магния. Автомобили и грузовики из алюминия получаются более лёгкими и более грузоподъёмными.

В США делают из алюминия мебель — столы, стулья, шкафы и т. д., используют алюминий при постройке домов — на крыши, своды, карнизы, подоконники, оконные рамы, двери, притолоки, решётки. Из алюминия делают мачты, подъёмные краны, баки для нефти и керосина, для различных растворов и жидкостей, например уксусной кислоты. Алюминий применяется вместо меди для электрических проводов. Есть и ещё целый ряд применений алюминия: для химической аппаратуры, для домашней утвари, вплоть до пепельниц, фляжек, ламп и т. д.

При высокой температуре алюминий является *сильным восстановителем*. Он может отнимать кислород от окислов металлов. Например, если смесь порошка алюминия с измельчённой окисью железа очень сильно нагреть в одном месте, то в смеси начинается экзотермическая реакция, распространяющаяся по всей массе, которая сильно раскаляется. Температура поднимается выше 3000°:

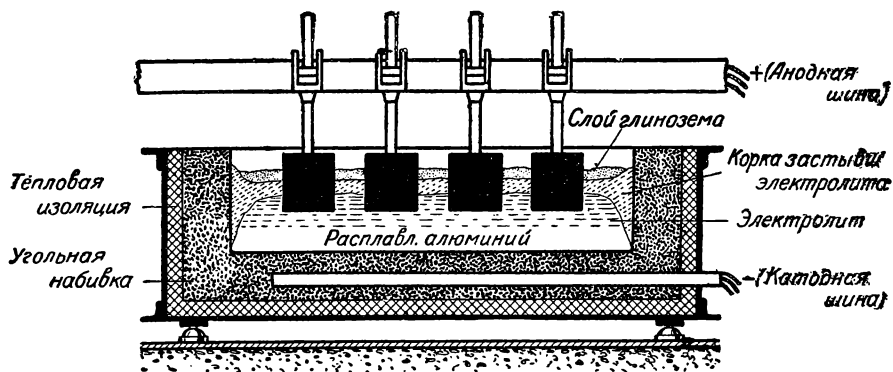
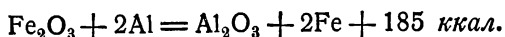


Рис. 156. Ванна для выплавки алюминия.

Образующиеся Fe и Al_2O_3 получаются в расплавленном состоянии. Этим способом получается очень чистое, не содержащее углерода железо.

Смесью порошков алюминия и окиси железа, известной в производстве под названием *термита*, пользуются для сваривания железа. Особенно большое применение имеет термит при сваривании трамвайных рельсов, при починках сломанных частей машин и т. п. Не разбирая машины, сломанное место окружают коробкой из огнеупорной глины. В коробку затем вливают из тигля полученное при помощи термита расплавленное железо. Благодаря очень высокой температуре расплавленного железа оно сплавляется с починяемыми частями, соединяя их в одно целое (рис. 157). По остывании остаётся только удалить лишнее железо.

Термит имеет применение в военном деле для зажигательных снарядов. Преимущество термита перед фосфором заключается в том, что термит прожигает железные крыши и вызывает пожары там, где фосфор и другие вещества оказываются недействительными.

Оболочка термитной бомбы делается или из железа или из горючего сплава алюминия с магнием —электрона (стр. 215). Обычные размеры последних бомб, в большом количестве применявшихся фашистами, — около полулитровой бутылки.

Термитную бомбу, упавшую на чердак дома или в квартиру и уже начавшую гореть, разбрасывая искры, можно обезвредить, засыпав песком. Для этого на чердаке всегда должен быть запас песка. Можно также бросить бомбу в в заранее приготовленную бочку с водой, взяв бомбу щипцами или даже просто руками, лучше в рукавицах. На дне бочки должен быть небольшой слой песка.

Помимо металлического алюминия, очень широкое распространение имеют сплавы алюминия с другими металлами.

Если принять во внимание, что в СССР имеется для получения алюминия сырьевая база —тихвинские (в Ленинградской обл.), уральские и украинские бокситы и, наконец, недавно открытые на Кольском полуострове мировые залежи нефелинов и каинитов ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), — то делаются ясными те громадные перспективы, которые имеет алюминиевая промышленность СССР. В ряде производств алюминий должен вытеснить другие металлы, более дорогие и более редкие.

По производству алюминия СССР в 1937 г. стоял на 2-м месте в Европе и на 3-м в мире. В 1940 г. по сравнению с 1937 г. выплавка алюминия возросла на 59%, а в первой послевоенной пятилетке она будет удвоена.

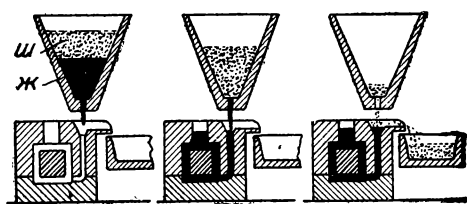


Рис. 157. Сварка термитом (схематический разрез).

Термитом наполняется тигель. После реакции расплавленное железо (Ж) стекает в форму, окружающую свариваемую часть. Шлак (ш) стекает в сторону.

Производство алюминия и целый ряд других химических производств, требующих электрической энергии, тесно связаны с развитием электрификации СССР. Электрификации страны придавал особо важное значение В. И. Ленин, который свой доклад на VIII съезде Советов в 1920 г. закончил словами: „...если Россия покроется густой сетью электрических станций и мощных технических оборудований, то наше коммунистическое хозяйственное строительство станет образцом для грядущей социалистической Европы и Азии“.

XVI. ХРОМ И МАРГАНЕЦ.

Хром Cr и марганец Mn находятся в середине первого большого периода таблицы Менделеева, рядом с элементами VIII группы Fe, Co, Ni. По своей высшей валентности хром и марганец оказываются в VI и VII группах, в которых сосредоточены типичные неметаллы. Хром и марганец входят вместе с другими более редкими металлами в состав металлческих подгрупп VI и VII групп.

Положением хрома и марганца в периодической системе объясняется слабость их основных свойств в низших окислах и способность давать высшие окислы, являющиеся ангидридами.

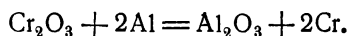
1. Хром — белый, с ярким металлическим блеском металл, очень твёрдый (стр. 194) и тугоплавкий (т. пл. около 1520°). Применяется как важная составная часть многих сплавов — хромовой и хромоникелевой твёрдых сталей, нержавеющей сталей (стр. 197) и т. п.

Хром приобрёл за последнее время большое значение в качестве металла для покрытия других металлов электролитическим способом и во многих производствах, например, в автомобильном деле, почти вытеснил обычно применявшийся никкель. В США теперь хромируют целые паровые котлы. Преимущества хрома — его твёрдость и его стойкость по отношению к коррозии, благодаря чему блестящая поверхность хромированного изделия не царапается и не тускнеет. Хромом покрывают инструменты, трущиеся части машин и приборов, измерительные приборы, крышки часов и т. п.

Электролитическое осаждение хрома долго не удавалось; только недавно научились делать прочные покрытия хромом.

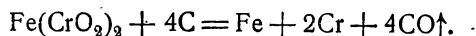
Хром встречается в природе в виде хромистого железняка $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, мало распространённого, но встречающегося в виде значительных залежей. Самые мощные в мире залежи хромистого железняка находятся на Урале; СССР владеет 65% мировых запасов хрома.

Чистый хром можно получить восстановлением окиси хрома алюминием, как и железо:



В производстве хром получают в электрических печах восстановлением окиси хрома или хромистого железняка углём.

При восстановлении хромистого железняка в электрических печах или в доменных печах получается сплав хрома с железом — феррохром:



Феррохром обычно содержит около 60% хрома и служит как добавка (присадка) к стали при получении хромистых сталей.

Хром даёт один основной окисел CrO — закись хрома, один амфотерный окисел — окись хрома Cr_2O_3 и один кислотный окисел — хромовый ангидрид CrO_3 , аналогичный серному ангидриду SO_3 .

Соли закиси хрома неустойчивы и легко окисляются в соли окиси.

Соли окиси хрома — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (хромовые квасцы) — зелёного или фиолетового цвета. Эти соли гидролизуются водой и употребляются в качестве протрав (стр. 192), а также в кожевенном производстве — для выработки „хромовой“ кожи.

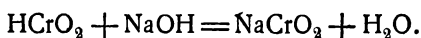
Соли хрома ядовиты и применяются в борьбе с вредителями сельского хозяйства.

При действии едких щёлочей на соли окиси хрома получается гидрат окиси хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

■ **Опыт 1.** Приливайте к небольшому количеству сернохромовой соли понемногу едкий натр и наблюдайте образование осадка гидрата окиси хрома и растворение его в избытке щёлочи. ■

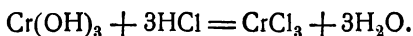
Гидрат окиси хрома является таким же амфотерным гидратом, как и гидрат окиси алюминия (стр. 225). Теряя воду, он даёт гидрат HCrO_2 —

хромистую кислоту. Соли этой кислоты — *хромиты* — получаются при растворении гидрата окиси хрома в щёлочах:



Солью этой кислоты является и природное соединение хрома — *хромит железа*, или *хромистый железняк*, $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$.

С кислотами гидрат окиси хрома даёт соли, где хром является металлом:



Ион Cr^{+++} — фиолетового цвета, переходящего в зелёный.

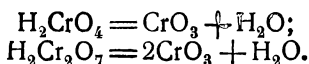
Прокаливанием гидрата окиси хрома получается окись хрома Cr_2O_3 зелёного цвета.

Задача. Если имеется двуххромовоаммониевая соль $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, нагрейте несколько кристалликов её в пробирке. Она разлагается с выделением тепла и газов и с образованием окиси хрома. Обратите внимание на отсутствие запаха у выделяющихся газов и, исходя из этого, составьте равенство реакции.

Окись хрома применяется как зелёная краска.

Хромовый ангидрид — кристаллическое вещество тёмномалинового цвета.

Ему соответствуют две кислоты — хромовая H_2CrO_4 и двуххромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Ион CrO_4^{--} — жёлтого цвета. Ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ — красно-жёлтого (оранжевого) цвета.

Известен целый ряд солей этих кислот: хромовые соли, или *хроматы*, дающие растворы жёлтого цвета, как хромовокалиевая соль K_2CrO_4 , и двуххромовые соли, или *бихроматы*, дающие растворы оранжевого цвета, как двуххромовокалиевая соль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

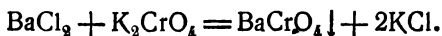
Последняя соль получается действием на хромат калия серной кислотой:



Обе указанные соли растворимы в воде. Нерастворимыми хроматами являются соли Ba и Pb.

■ **Опыт 2.** Прилейте к растворам солей бария и свинца понемногу раствора хромата калия. ■

Получается жёлтый осадок хромата бария BaCrO_4 — соли, соответствующей хромовой кислоте H_2CrO_4 :



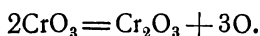
Бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ носит название *хромпик* и применяется для приготовления красок.

Хромпик применяется также для окисления, так как при взаимодействии его с серной кислотой выделяется свободный хромовый ангидрид, являющийся сильным окислителем:



Если капнуть спирт на сухой хромовый ангидрид, то спирт благо-

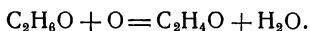
даря быстрому окислению загорается. Хромовый ангидрид при этом превращается в окись хрома:



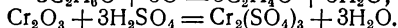
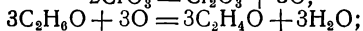
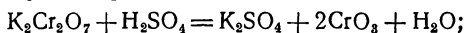
В органической химии для окисления обыкновенно пользуются „хромовой смесью“ — смесью двуххромовокалиевой соли $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с серной кислотой.

■ **Опыт 3.** К крепкому раствору $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ прибавьте немного разбавленной серной кислоты, немного спирта $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и нагрейте. Цвет раствора делается зелёным, и вместо запаха спирта вы почувствуете удушливый запах вещества, получающегося при окислении спирта — альдегида $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. ■

Два атома водорода спирта окисляются в воду, и получается альдегид:



Позеленение раствора зависит от образования соли окиси хрома — $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Происходят следующие реакции:



Таким образом, одновременно с окислением спирта идёт восстановление хромового ангидрида до окиси хрома, которая затем образует с избытком серной кислоты соль.

Хромовую смесь можно окислять не только спирт, но и целый ряд других органических и неорганических веществ. При помощи двуххромовокалиевой соли можно, например, окислить соляную кислоту. При этом водород окисляется в воду, хлор же выделяется в свободном виде.

■ **Опыт 4.** Возьмите в пробирку немного порошка двуххромовокалиевой соли, прилейте несколько капель крепкой соляной кислоты и нагрейте. Обратите внимание на запах выделяющегося газа. Это — хлор.

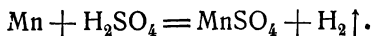
Сейчас же, как только начнётся выделение хлора, налейте в пробирку воды, чтобы прекратить реакцию.

Окисление соляной кислоты двуххромовокалиевой солью сопровождается образованием соли окиси хрома — хлорного хрома и хлористого калия.

Составьте самостоятельно равенство реакции. ■

2. Марганец — твёрдый серовато-белого цвета хрупкий металл, на вид похожий на чугун; на воздухе легко покрывается отливающей различными цветами *плёнкой окиси*, предохраняющей его от окисления.

По своим химическим свойствам марганец очень *похож на железо*. Легко выделяет водород из кислот, образуя соли как двухвалентный металл:



Марганец в чистом виде не применяется, но является очень важной составной частью различных *специальных сортов стали* (см. ниже).

Марганец встречается в природе в виде минерала *пирролюзита*, представляющего собою знакомую нам двуокись марганца MnO_2 .

На Кавказе около Кутаиси (Чиатуры), на Украине близ Николая и на Урале имеются богатые залежи пирролюзита, который используется на наших металлургических и химических заводах.

Чистый марганец может быть получен восстановлением окисла марганца Mn_2O_3 алюминием, но в производстве чистый марганец не требуется, и его получают в виде ферромарганца, т. е. сплава марганца с железом (70 — 80% Mn) в доменных печах.

Марганец даёт ряд окислов, где он имеет различную валентность. Низшие окислы марганца — закись MnO и окись Mn_2O_3 — *основные окислы*, остальные — *ангидриды кислот*.

Двуокись марганца MnO_2 , где марганец четырёхвалентен, является ангидридом; ему соответствует марганцоватистая кислота H_2MnO_3 , для которой известны соли, как, например, $CaMnO_3$.

С двуокисью марганца мы встречались при получении хлора из соляной кислоты и при получении кислорода (как с катализатором).

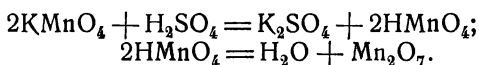
Двуокись марганца служит деполяризатором в элементах Лекланше (например в батарейках для карманных фонарей). На угольном аноде элемента при его работе выделяется водород, который адсорбируется углём и даёт обратную электродвижущую силу, или, как говорят, электрод *поляризуется*. Двуокись марганца, которой окружают уголь, *окисляет водород* в момент выделения в воду и этим деполяризует электрод.

Остановимся ещё на встречавшейся нам много раз марганцовокалиевой соли $KMnO_4$. Эта соль соответствует *марганцовой кислоте* $HMnO_4$, известной только в водном растворе. Ион MnO_4^- — малинового цвета. Ангидрид этой кислоты, высший окисел марганца Mn_2O_7 , может быть получен при действии концентрированной серной кислоты на марганцовокалиевую соль $KMnO_4$.

Марганцовый ангидрид — непрочное вещество, являющееся *сильным* окислителем.

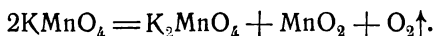
Если небольшое количество порошка марганцовокалиевой соли поместить в чашку и прилить концентрированной серной кислоты, то получается тёмнозелёная жидкость — раствор Mn_2O_7 в серной кислоте.

Реакция идёт таким образом:



Если в чашку капнуть немного спирта или эфира, то вследствие быстрого окисления происходит вспышка (не следует брать много $KMnO_4$, так как может произойти взрыв).

Марганцовокалиевая соль легко разлагается при нагревании с выделением кислорода:



Получается соль марганцовистой кислоты H_2MnO_4 .

Марганцовокалиевая соль $KMnO_4$ является *сильным окислителем*.

■ **Опыт.** Разотрите марганцовокалиевую соль в ступке в мелкий порошок. Высыпьте в чашку кучкой, сделайте наверху кучки ямку и влейте в неё несколько капель глицерина. Благодаря быстрому окислению через некоторое время происходит вспышка. ■

Если приливать по каплям раствор марганцовокалиевой соли к воде, содержащей примеси органических веществ, то вначале малиновый цвет раствора постепенно пропадает, пока не окислятся все органические вещества, и только после этого раствор делается малиновым. Реакция идёт быстрее, если к раствору марганцовокалиевой соли предварительно прибавить немного серной кислоты, чтобы выделить свободную марганцовую кислоту. Таким способом на практике определяют степень загрязнённости воды органическими веществами.

Марганцовокалиевая соль, или перманганат калия (по-латыни — калиум гиперманганикум), применяется в медицине как хорошее дезинфицирующее вещество.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ (к главам XIII, XIV, XV, XVI).

1. Характеризуйте группу щелочных металлов.
2. Перечислите физические и химические свойства натрия.
3. Какой окисел образуется при горении натрия? К какому типу окислов он относится?
4. Как получается едкий натр? Напишите равенства реакций.
5. Назовите важнейшие соли натрия и их применения.
6. Как получается сода? Напишите равенства реакций.
7. Сравните свойства калия со свойствами натрия.
8. Каково значение соединений калия и как они добываются?
9. Перечислите важнейшие соединения щёлочно-земельных металлов и их применения.
10. Какое значение в военном деле имеет магний?
11. Как получается и для чего применяется известь?
12. Что такое жёсткая вода и как она смягчается?
13. В виде каких соединений встречается медь? Каковы свойства меди? Как очищается медь?
14. Назовите важнейшие соединения меди.
15. В виде каких соединений встречается в природе алюминий?
16. Какое значение имеет алюминий и как он получается?
17. Как объяснить растворение гидрата окиси алюминия в щёлочи?
18. Укажите применение алюминия в военном деле.
19. Какое значение имеет хром в производстве?
20. Характеризуйте химические свойства хрома. Напишите равенства соответствующих реакций.
21. Какие соединения хрома являются окислителями?
22. Какие применения имеет марганец как металл?
23. Приведите примеры соединений двувалентного, четырёхвалентного и семивалентного марганца.
24. Какие применения имеет двуокись марганца?
25. На чём основано применение марганцовокалиевой соли для дезинфекции?

XVII. ЖЕЛЕЗО.

Из элементов VIII группы периодической системы мы остановимся только на железе — важнейшем из металлов.

1. Свойства железа. Совершенно чистое железо — серебристо-белого цвета блестящий металл, почти такой же мягкий, как медь, не окисляющийся в чистом воздухе. Чистое железо может быть получено электролизом растворов его солей, но получение чистого железа представляет ряд трудностей. Поэтому на практике такое железо почти не применяется.

Железо плавится при 1529° , кипит при 2450° .

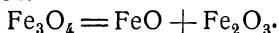
Железо образует несколько окислов. Низшие окислы — закись железа FeO и окись железа Fe_2O_3 — являются основными окислами.

Закись железа FeO получается в виде чёрного порошка восстановлением окиси железа водородом при слабом нагревании; практического применения не имеет.

Окись железа Fe_2O_3 буро-красного цвета, встречается в природе в виде красной железной руды, красного железняка. Получается при обжигании пиритов (огарки) и при разложении железного купороса нагреванием (стр. 52).

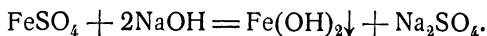
Окись железа Fe_2O_3 под названием железный сурик применяется как красная краска (в зависимости от количества примесей она имеет различные оттенки). Более чистая окись железа в виде тончайшего порошка применяется под названием „крокус“ для шлифования и полировки стекла.

Магнитная окись железа Fe_3O_4 , или закись-окись, является соединением двух окислов:



Высший окисел железа, соответствующий его положению в VIII группе периодической системы, FeO_4 пока ещё не получен.

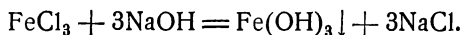
Гидрат закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко получить осаждением из соли закиси железа, например, железного купороса, едкой щёлочью:



■ **Опыт.** Прилейте к раствору железного купороса FeSO_4 немного едкого натра. Вы замечаете образование коллоидного осадка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ белого цвета, который немедленно начинает окисляться кислородом воздуха — сначала зеленеет, затем буреет.

Гидрат закиси, окисляясь, превращается в гидрат окиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$. ■

Гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ мы уже неоднократно получали в виде бурого хлопьевидного осадка, действуя щёлочью на хлорное железо:



Из солей закиси железа техническое значение имеет *железный купорос* $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Применяется как протрава в текстильной промышленности и в борьбе с вредителями растений.

Железный купорос получается при обработке серной кислотой железного лома. Ион двувалентного железа Fe^{++} — зелёного цвета. Ион трёхвалентного железа Fe^{+++} — желтоватого цвета.

При действии на железо соляной и серной кислот получают зелёного цвета соли закиси — *хлористое железо* FeCl_2 и *серножелезная соль* FeSO_4 , при действии же на железо хлора получается окисная соль трёхвалентного железа — *хлорное железо* FeCl_3 — жёлтого цвета.

Соответствующая соль серной кислоты $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ может быть получена окислением железного купороса FeSO_4 .

Одно из важных химических свойств железа — *пассивность* по отношению к концентрированным кислотам (стр. 55 и 80), что даёт возможность применять железо для химической аппаратуры в производстве кислот.

2. Железо в природе. Железо крайне редко, но встречается в природе в свободном состоянии — в виде *самородного железа* и в виде *метеорного железа*, падающего иногда на Землю из межпланетного пространства (метеориты). Природное железо теперь практического значения не имеет. В доисторические же времена это было, по всей вероятности, первое железо, применённое человеком.

Соединения железа в природе весьма распространены.

Наиболее часто встречается соединение железа с серой — серный колчедан, или пирит, FeS_2 , иногда залегающий в виде более или менее сплошной породы, которая служит сырьём для получения серной кислоты.

Рудами железа являются, главным образом, кислородные соединения железа. Лучшие руды: красный железняк Fe_2O_3 , магнитный железняк Fe_3O_4 и бурый железняк, который представляет окись железа Fe_2O_3 , соединённую с водой: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

В СССР имеются залежи всех этих руд. Большие залежи *магнитного*

железняк находятся на Урале, *красного железняка* — на Украине. Громадные залежи *бурого железняка* — в Крыму.

Кроме упомянутых выше месторождений железных руд, следует ещё отметить недавно открытые колоссальные залежи железной руды в районе г. Курска. Эти залежи были открыты на основании чисто научных предположений, которые высказывались давно (проф. Лейстом), но вызвали недоверие.

Основанием для предположений служило наблюдаемое в данном районе ненормально сильное отклонение к земле магнитной стрелки (курская магнитная аномалия).

Особая комиссия, организованная и работавшая под неослабным наблюдением В. И. Ленина, действительно обнаружила на значительной глубине колоссальные запасы руды, причём часть этих запасов, примерно 250 млн. т, является богатой рудой. Первая 1933 г. закончена первая шахта и первая руда поднята на поверхность.

Следует ещё отметить недавно открытые, самые крупные в азиатской части СССР залежи высококачественных железных руд в Иркутской области, в районе реки Ангары.

Общие запасы железной руды в СССР, ещё до установления запасов курской руды, исчислялись в 6 млрд. т.

В 1917 г. по выявленным запасам руд наша страна стояла на седьмом месте. С октября же 1933 г., благодаря развёртыванию советской геологической разведки, СССР вышел *на первое место в мире* — 55% мировых запасов железа принадлежат СССР. Эти запасы в четыре раза превышают запасы всей Европы.

3. Добывание железа из руд. Добывание железа из руд основано на реакции восстановления окислов железа углеродом и окисью углерода. Углерод берётся в виде древесного угля или в виде кокса, получаемого из каменного угля. В крупном производстве пользуются преимущественно коксом.

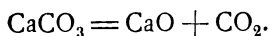
Первым продуктом восстановления руд железа является чугун, который представляет собою сплав железа с углеродом (до 6%) и другими веществами (см. ниже).

Пути удаления части углерода и примесей из чугуна получают сталь и железо.

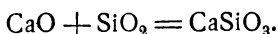
Производство чугуна, стали и железа, или так называемая металлургия чёрных металлов (чёрная металлургия), лежит в основе индустриализации страны, в основе грандиозного социалистического строительства. Чёрные металлы нужны и для станкостроения, и для производства сельскохозяйственных машин, тракторов, автомобилей, и для развития железнодорожного транспорта, и для оборонной промышленности, и т. д.

Всякая руда содержит большее или меньшее количество примесей. Это те горные породы, среди которых руда залегает. Примеси содержатся и в угле (зола), и особенно в коксе. Для того чтобы эти примеси легко отделялись от чугуна, они, как и чугун, должны в печи плавиться и образовать над расплавленным чугуном жидкий слой, который можно было бы от времени до времени сливать. Между тем, очень мало таких руд, примеси которых были бы достаточно легкоплавки. Поэтому к руде обычно приходится прибавлять вещества, которые образовали бы с примесями руды легкоплавкие соединения и сплавы. Эти добавляемые вещества называют „плавни“ или флюсы (от латинского „флюэре“ — течь). Если

руда содержит, например, примесь кремнезёма (встречается в виде кварца, из которого состоит белый песок, и в виде других минералов), то в качестве флюса берут известняк CaCO_3 , разлагающийся при накаливании с образованием извести:



Известь же, вступая в реакцию соединения с кремнезёмом, образует легкоплавкую кремневокальциевую соль CaSiO_3 :



Если руда содержит примесь известняка, то к ней прибавляют кремнезём в виде песка.

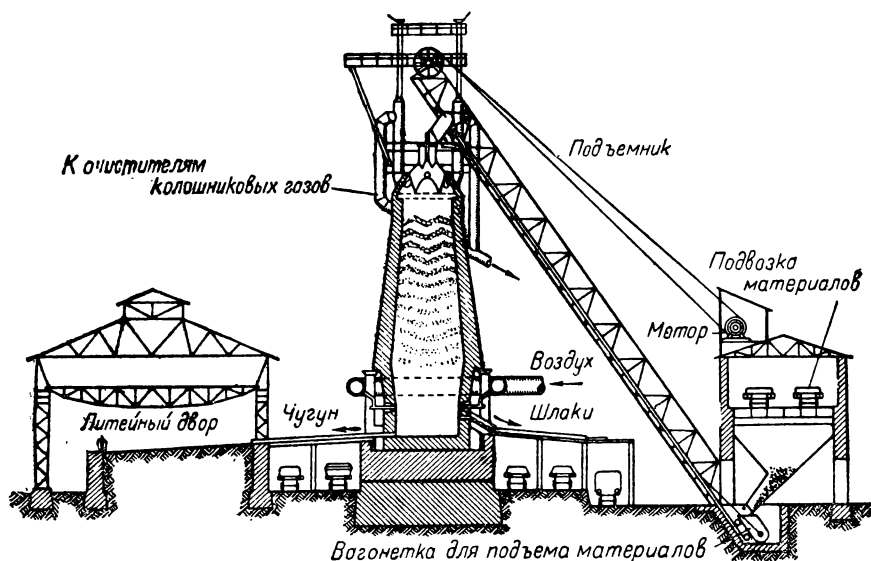


Рис. 158. Схематический разрез доменной печи.

Таким образом и подбирают к руде подходящий флюс.

Сплавленные с флюсами примеси руды, представляющие в застывшем виде стеклообразную или камнеобразную массу, носят название **шлаки**.

4. Доменная печь. Шахтные печи для выплавки чугуна, или так называемые **доменные печи**, «домны», имеют вид громадных, суживающихся кверху и книзу башен. Домны строятся из огнеупорного кирпича и снаружи бывают одеты железной оболочкой или стянуты рядом железных колец. Современные домны достигают высоты 20—30 м (высота 6—9-этажного дома).

На рис. 158 изображён упрощённый схематический разрез доменной печи, на рис. 159 её общий вид.

Как видно из рисунков, домна состоит как бы из двух усечённых конусов, сложенных основаниями. Верхний конус, *шахта*, покоится на железном кольце, опирающемся на ряд основательных железных колонн. Самая нижняя часть домны, *горн*, где собирается расплавленный чугун, имеет цилиндрическую форму.

Руду, флюсы и кокс загружают в домну слоями: слой руды с флюсом,

слой кокса, снова слой руды с флюсом, опять слой кокса и т. д. (рис. 158).

Кокс (или уголь) при выплавке чугуна играет двойную роль. Он служит и материалом для реакции восстановления руды, и топливом, дающим высокую температуру, необходимую для процесса восста-

новления и для плавления образующегося чугуна и шлака. Чугун плавится при $1150 - 1200^{\circ}$ (смотря по составу), но для того, чтобы чугун не только плавился, но и оставался в печи в расплавленном состоянии, температура в нижней части печи должна быть значительно выше. Такая температура может быть достигнута только при вдувании в печь воздуха. Воздух нагнетается *воздуходувными машинами* и подводится к печи широкой трубой. Эта труба присоединяется к окружающей печь кольцеобразной трубе (рис. 158), от которой отходит ряд отростков, вставленных концами в имеющиеся в нижней части печи отверстия. На рис. 160 изображён схематично, без деталей, внешний вид нижней части доменной печи, на котором видны кольцевая труба, отростки и отверстие для выпуска чугуна.

Для повышения температуры внутри печи вдуваемый в печь воздух в современных домнах *предварительно нагревается* до температуры $700 - 800^{\circ}$. Для подогревания воздуха пользуются выходящими из печи газами. Уже было сказано, что в доменной печи образуется *окись углерода*, которая восстанавливает руду. Количество образующейся окиси углерода значительно больше, чем идёт на восстановление руды.

Поэтому выделяющиеся из печи газы, помимо азота воздуха и углекислого газа, содержат ещё значительное количество (до 30% по объёму) *окиси углерода*. Эти газы, которые носят название *колошниковые газы* (верхнее отверстие печи называется „колошник“), могут гореть.

Для отвода из печи колошниковых газов, которые в старинных доменных печах выпускались прямо на воздух и сгорали, служат трубы (газоотводы), отходящие от верхней части домны (рис. 158 и 159). Колошник же печи имеет приспособления, которые позволяют загружать печь, не выпуская газов на воздух. Таких приспособлений придумано много. Одно из них изображено на рис. 161, 162 и 163. Оно состоит из

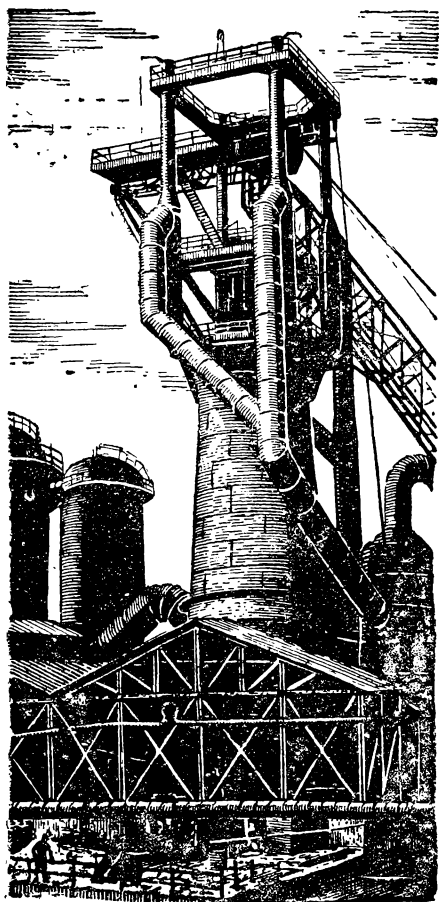


Рис. 159. Общий вид доменной печи.

двух воронок, закрытых двумя конусами. Опуская конусы по очереди, можно вводить в печь материалы, не выпуская газов, как это понятно из рисунков. Опускание и поднятие конусов производится механическими приспособлениями.

Загружаемые в печь вещества поднимаются на верх печи по наклонным рельсам в вагонетках (скипах), которые автоматически опрокидываются над воронкой (рис. 158 и 161).

Колошниковые газы очищаются от пыли и затем поступают в воздухонагревательные аппараты, изобретённые англичанином К о у п е р о м (Cowper), — *коуперы* (иногда их называют „кауперы“). На рис. 164 изображены: схематический разрез двух коуперов и система труб, соединяющих их с домной, с воздухоудвными машинами и с дымовой трубой. На трубах условно показаны заслонки.

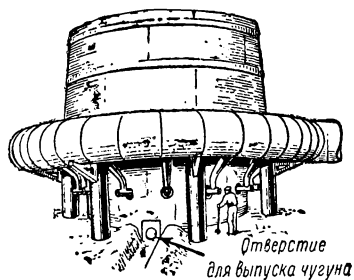


Рис. 160. Схематический рисунок нижней части доменной печи.

Коуперы — это круглые железные башни, выложенные внутри огнеупорным кирпичом. Сбоку, внутри коупера, тянется во всю высоту широкая труба, остальное же пространство заложено кирпичом, образующим целый ряд узких вертикальных каналов.¹ На схеме наверху справа изображено поперечное сечение коупера.

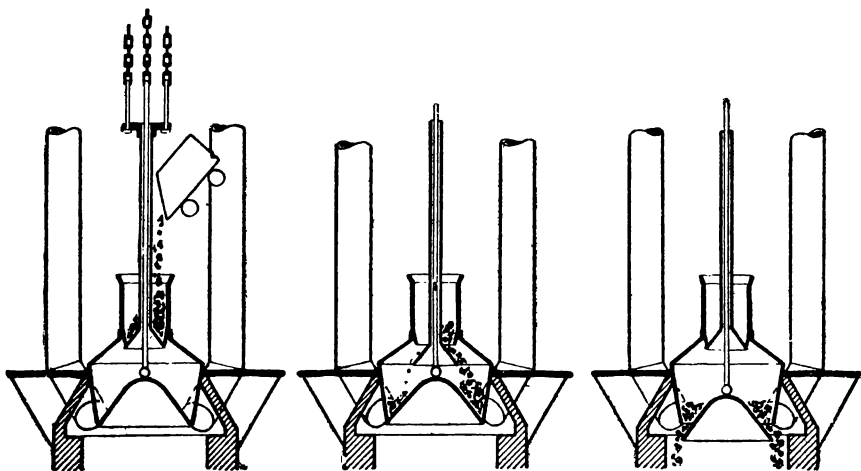


Рис. 161, 162, 163. Загрузочный аппарат доменной печи (разрез).

На схеме следует обратить внимание сначала на *левый коупер*. В нём показано пламя горящего колошникового газа; нужный для горения воздух поступает через имеющуюся внизу короткую трубку с заслонкой (над отверстием трубы, приводящей в коупер газ). Горячие продукты горения опускаются вниз по узким каналам и накаливают их стенки, а

¹ Подставки, на которых покоится кирпич, на схеме не показаны, чтобы не усложнять её.

затем уносятся в дымовую трубу. Когда коупер достаточно накалится, при помощи *заслонок* меняют направление тока газов и через накалённый коупер пускают нагнетаемый воздуходувными машинами (громздные сооружения; на схеме показана только часть машины, не видно махового колеса) воздух, который в коупере нагревается до 700—800° и поступает в домну. Колошниковый же газ одновременно направляют во второй коупер, который теперь начинает накаливаться. Через некоторое время снова меняют направление газов и т. д. Таким образом каждый коупер попеременно то накаливается, то охлаждается, отдавая своё тепло воздуху. На схеме правый коупер показан в период охлаждения.

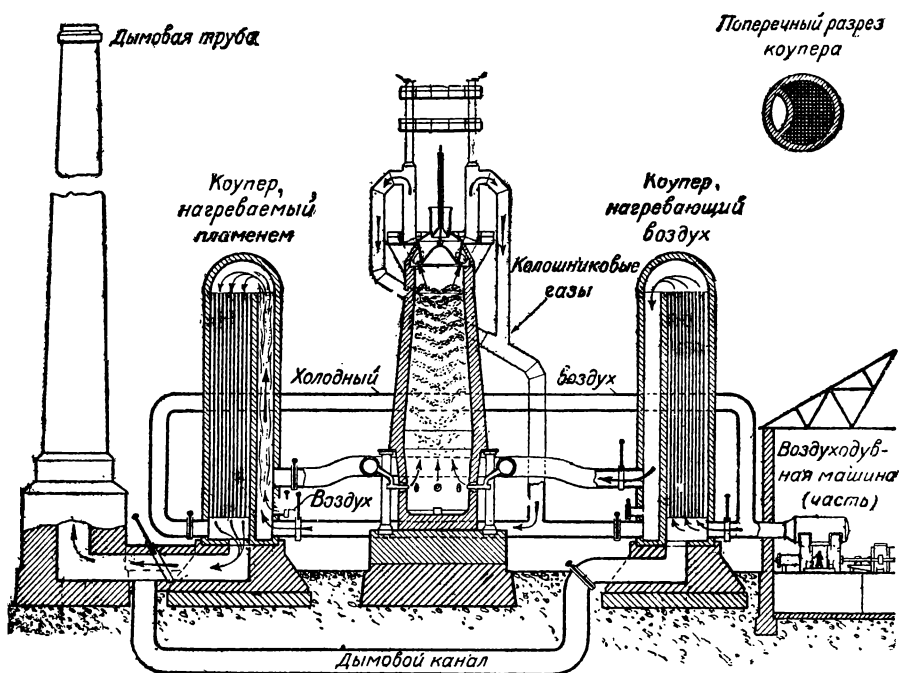


Рис. 164. Схема действия коуперов.

Задача. Для того чтобы лучше разобраться в схеме, перерисуйте её в свою тетрадь (более упрощённо, чем в книге). При этом правый коупер изобразите нагревающимся, а левый — охлаждающимся. Подумайте, какие клапаны нужно будет показать открытыми, какие — закрытыми. Направление тока газов покажите стрелками.

На схеме показаны только два коупера, на практике же их делают четыре или пять. Дело в том, что остывание коупера происходит быстрее, чем нагревание. Поэтому, в то время как один коупер остывает, два или три других накаливаются, один чистится. Коуперы обычно строятся все в ряд, а не по сторонам печи, как для упрощения показано на схеме.

На схеме, чтобы не усложнять её, не показаны очистители, в которых колошниковые газы очищаются от пыли (на рис. 159, стр. 236, справа внизу показан наружный вид пылеочистителя — цилиндрического железного сосуда с конусообразным дном), и целый ряд других деталей, на которых мы здесь останавливаться не можем.

Следует отметить, что колошниковых газов получается гораздо больше, чем нужно для нагревания воздуха в коуперах. Поэтому избыток колошниковых

газов (около $\frac{2}{3}$ их) используется для других целей. Они применяются для нагревания паровых котлов или непосредственно в двигателях внутреннего сгорания. Либо те, либо другие и служат на заводе источниками энергии для приведения в действие воздухоподовков, генераторов электрического тока, дающих ток для двигателей подёмных и других механизмов, а также и для освещения завода и рабочего посёлка. Колошниковые газы служат также для нагревания при последующих стадиях переработки чугуна на сталь и железо.

Обширные применения колошниковых газов — очень яркий пример рационального использования побочного продукта производства, который раньше просто выпускался на воздух и сгорал. Ещё не так давно проезжавшие ночью мимо доменных печей любовались ярким пламенем, вырвавшимся из открытых колошников, и красивым заревом, освещавшим всю местность вокруг металлургического завода. Они и не подозревали, что эта красивая иллюминация была потерей огромного количества энергии.

5. Работа доменной печи. Теперь, ознакомившись с устройством доменной печи и с ролью коуперов, проследим самый процесс выплавки чугуна.

Яснее всего будет, если начать с пуска в ход новой доменной печи, которая затем работает непрерывно в течение нескольких лет (современная печь работает нормально 3—4 года, иногда и дольше), пока не потребуется её ремонт или перестройка.

Работа начинается с того, что в печь загружается некоторое количество сухих дров, облитых керосином, а затем кокс, примерно до $\frac{1}{2}$ высоты печи. Затем загружается *отдельными слоями* смесь руды с флюсом, слой кокса, опять слой руды с флюсом и опять слой кокса и т. д. После того как вся домна загружена, через имеющееся внизу отверстие (лётку) для выпуска чугуна (рис. 160) зажигают дрова. Когда дрова разгорятся, отверстие забивают глиной, начинают вдувать воздух и таким образом разжигают кокс. Продукты горения выпускаются через вертикальные трубы наверху печи — „свечи“. По мере того как кокс раскалется всё больше и больше, создаются условия для образования *оксида углерода*, о чём уже было сказано выше. Когда количество окиси углерода в выходящих из печи газах окажется достаточным, крышки на свечах закрывают и пускают в действие коуперы. В домну начинает поступать горячий воздух. Горение усиливается, и температура в нижней части домны достигает 1700—1800°. Кверху она постепенно понижается и в верхней части домны (на колошнике) устанавливается около 300—350°.

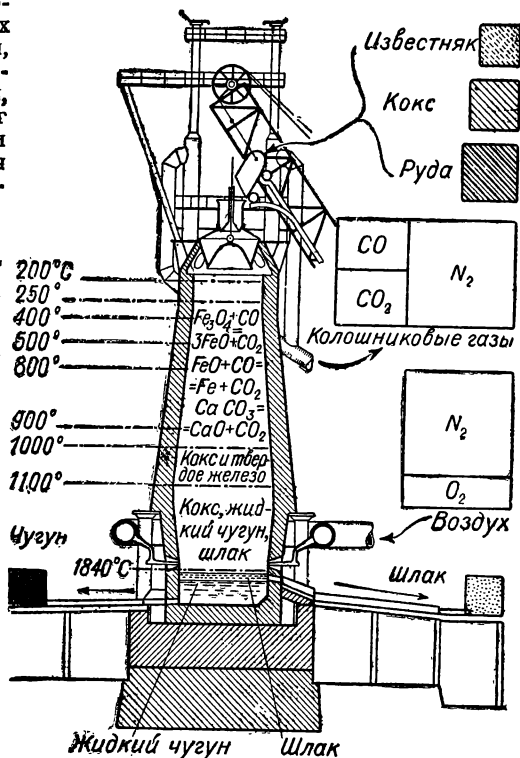


Рис. 165. Схема доменного процесса.

По мере сгорания кокса вся масса в печи постепенно *оседает*, опускается вниз, сверху же загружают всё новые и новые слои материалов. Опускающаяся снизу загрузка (шихта), постепенно прогреваясь в токе горячих газов, сначала просушивается, далее руда восстанавливается окисью углерода до закиси железа FeO , известняк $CaCO_3$ и другие углекислые соединения разлагаются. Затем начинается восстановление закиси железа окисью углерода, а отчасти и углём.

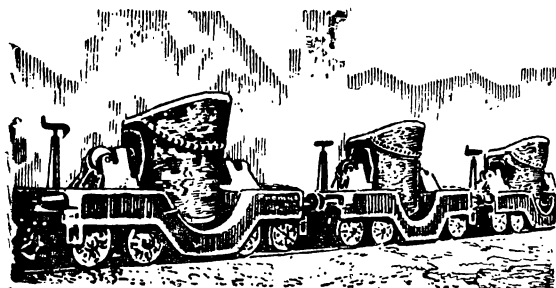


Рис. 166. Ковши для шлака.

Появляются губчатые комочки железа. Железо постепенно насыщается углеродом. Опустившись до уровня с температурой выше 1000° , науглероженое железо растворяет кремний (Si). При высоких температурах уголь восстанавливает содержащиеся в руде или флюсах соединения кремния, например кремнезём SiO_2 :



Одновременно происходит восстановление также и соединений марганца.

Таким образом появляются капли *сплава железа с углеродом, кремнием и марганцем — чугуна*. Одновременно идёт реакция между пустой породой и флюсами, — образуется жидкий шлак. Капли жидкого чугуна и шлака стекают вниз и собираются на дне горна. Постепенно образуются *два жидких слоя*: внизу слой чугуна и над ним слой шлака.

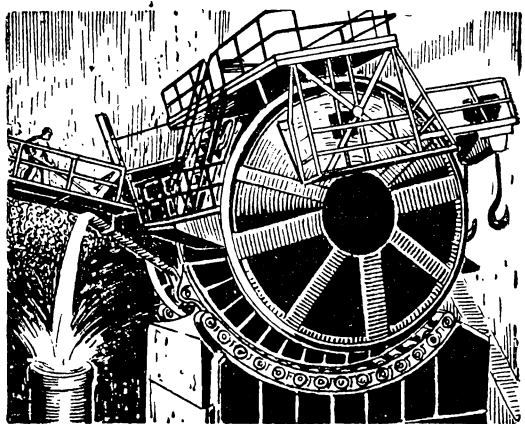


Рис. 167. Миксер.

На рис. 165 даны: 1) схема производства чугуна, на которой показаны в виде квадратов относительные *весовые количества материалов, нужных для выплавки одной тонны чугуна, и весовые количества получающихся отходов*, 2) примерное распределение средних температур в печи и 3) происходящие в различных зонах печи реакции.

Для выпуска чугуна и шлака в горне имеются два *отверстия*: верхнее — для шлака (рис. 158), нижнее — для чугуна (рис. 160); отверстия эти затыкаются комками огнеупорной глины, которая при выпуске чугуна или шлака удаляется.

Чугун направляют либо непосредственно на литейный двор (рис. 158) в формы, в которых он и застывает, либо в так называемый *ковш*, выложенный внутри огнеупорным и плохо проводящим тепло материалом (рис. 158, внизу налево, под мостом).

В ковше жидкий чугун отвозится по рельсам или к формам, в которые разливается, или в сталеплавильный цех для дальнейшей переработки — передела на сталь и железо.

Шлак выпускается из доменной печи в особые ковши (рис. 166), в которых и отвозится на место свалки. Шлак, как и всякий побочный продукт производства, стараются утилизировать. Он идёт на щебень для мощения дорог, на балласт железнодорожных насыпей, на изготовление строительного кирпича и цемента (в смеси с известью); наконец, некоторые сорта шлака могут применяться в качестве дешёвого стекла.

В нормальных условиях доменной плавки чугун бывает настолько горяч, что может некоторое время оставаться в ковше, не застывая. Но для удобства как доменного, так и сталеплавильного цехов на некоторых заводах существуют особые резервуары — хранилища жидкого чугуна *миксеры* (рис. 167), вмещающие от 100 до 1000 т чугуна, выложенные внутри огнеупорной кладкой (футеровкой). В такой миксер и сливается жидкий чугун из ковшей и по мере надобности оттуда берётся. Температура чугуна в миксере поддерживается газовыми нагревателями.

На рис. 167 изображено выливание чугуна из миксера в ковш.

В заключение следует отметить, что, видя доменные печи в натуре или рассматривая их фотографии, мы редко увидим несколько совершенно одинаковых печей, как по размерам, так и по внешнему виду. Доменная печь представляет собою очень дорогое сооружение. Проектируя постройку новой печи, всегда стараются ввести в её устройство, какое-нибудь усовершенствование; принимают во внимание и особенности руды, и назначение чугуна, который будет выплавляться, и целый ряд других обстоятельств. Например, печи, работающие на древесном угле, нельзя делать очень высокими, чтобы уголь не раздавливался тяжестью вышележащих слоёв. Материалы, загружаемые в печь, должны быть в кусках определённого размера, не слишком крупных, но и не слишком мелких, так как иначе продвижение газов вверх будет затруднено и печь не будет хорошо работать.

Приходится думать о том, чтобы уберечь стенки печи от быстрого изнашивания вследствие очень высокой температуры. Для этого в нижней части печи в стенки закладываются холодильники — коробки, трубки и другие приспособления с *проточной водой*, охлаждающие стенки печи, „фурмы“ — отверстия для вдувания воздуха и т. д. Для того чтобы иметь возможность заглянуть

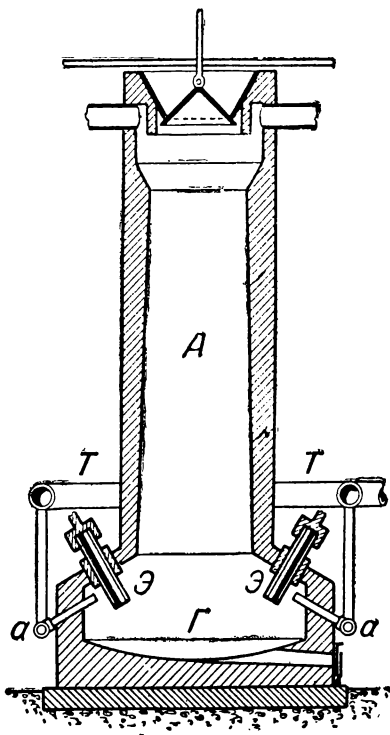


Рис. 168. Электродомна.

внутри печи во время работы, в нижнее колено трубы, через которое вдувается в печь воздух, вставляя стеклянные окошечки. Вообще в устройстве доменной печи и окружающих её вспомогательных приспособлений есть целый ряд очень важных и интересных деталей, описание которых можно найти в специальных сочинениях по металлургии.

Самое ведение работы доменной печи — дело очень сложное и ответственное, требующее большой подготовки, знаний и опыта. Правильное соотношение руды и флюсов, или состав „шихты“, устанавливаются на основании химических анализов исходных материалов и получаемого чугуна. В состав шихты часто входит несколько сортов руды, дополняющих друг друга. Составные части шихты перед засыпкой в дому отвешиваются и т. д.

В доменном процессе, как уже было сказано, топливо играет двойную роль — оно служит для восстановления железа и для поддержания необходимой высокой температуры. При этом получается большой отход углерода в виде CO и CO₂ колошниковых газов. Хотя колошниковые газы и используются, но в значительной мере не на процесс выплавки чугуна.

В местностях с дешёвой электрической энергией и дорогим углём часть угля, являющаяся топливом, может быть заменена электрической энергией. Это достигается в так называемых *электродомах*.

Электродомны были впервые применены (и широко применяются в настоящее время) в Швеции, где выплавка чугуна ведётся на древесном угле и где имеется дешёвая электрическая энергия, получаемая от „белого угля“.

Схема электродомны дана на рис. 168. Печь состоит из невысокой шахты А и из широкого горна Г, в который по окружности введены 3—6 графитовых электродов Э. Вольтовые дуги между электродами дают необходимую высокую температуру, при которой идет восстановление руды за счёт загружаемого в шахту вместе с рудой и флюсом угля:



Образующаяся окись углерода отчасти восстанавливает вышележащие слои руды до FeO, образуя CO₂, отчасти выделяется в виде колошниковых газов.

Воздух в электродомну совсем не вдувается и не впускается. Поэтому колошниковые газы не содержат азота, а почти на $\frac{2}{3}$ состоят из CO.

Часть колошниковых газов через кольцевую трубу Т с отрезками а вдуваются в горн, где они охлаждают свод горна, предохраняя его от прогорания, а затем участвуют в процессе восстановления.

В 1934 г. начали работать первые электродомны в СССР.

6. Чугун и сталь. Основные и постоянные составные части чугуна — это железо Fe, углерод C, кремний Si и марганец Mn. Углерода в чугуне содержится 2,5—6%, кремния 0,5—4%, марганца до 2,5%. Но, кроме того, в чугуне всегда содержится ещё целый ряд примесей. Это металлы и неметаллы, восстановленные при высокой температуре доменной печи из их соединений, содержащихся в руде и флюсах. Почти во всяком чугуне содержатся фосфор P (0,02—2,5%) и сера S (0,005—0,01%). Могут содержаться в небольших количествах медь, хром и другие примеси.

Различают два основных вида чугуна, отличающихся по свойствам и цвету излома — *серый чугун* и *белый чугун*. Цвет чугуна зависит от того, в каком состоянии находится в нём углерод. В более *тёмном, сером* чугуне небольшая часть углерода находится в виде *графита*. Кристаллики графита особенно хорошо видны на изломе чугуна. Если по такому излому потереть платком, то на нём остаётся чёрный след от графита.

В *белом* чугуне большая часть углерода находится в виде химического соединения железа с углеродом — так называемого *цементита*, имеющего состав Fe₃C.

Присутствие в чугуне углерода в том или другом виде находится в зависимости, главным образом, от состава чугуна и, в частности, от содержания кремния и марганца, а также от быстрого и медленного охлаждения.

Серый чугун отличается меньшей твёрдостью, чем белый, его можно обрабатывать инструментами, белый же обработке не поддаётся — инструмент быстро тупится. Всякий чугун более или менее хрупок — ломается и разбивается от ударов, но серый обладает этим свойством в значительно меньшей степени, чем белый.

Серый чугун применяется для *отливок* чугунных изделий: маховых колёс, машинных станин, труб, плит, колосников, радиаторов водяного отопления, домашней утвари и т. п.

Белый чугун непосредственного применения не имеет. Он идёт в передель на сталь и железо.

Обычное, ковкое, или *мягкое, железо* или мягкая сталь содержит до 0,3% углерода и небольшие количества других примесей.

Мягкое железо *ковко* даже в холодном виде, вязко, т. е. гнётся, не ломаясь, легко вытягивается в проволоки, раскатывается в листы. Если мягкое железо накалил и затем быстро охладить, оно остаётся *мягким*. Железо можно „сваривать“. Для этого два куса железа накаливают в кузнечном горне и затем, положив один на другой, бьют на наковальне молотом. Железо при этом слипается, „сваривается“, настолько прочно, что получается как бы целый кусок железа. Таким способом сваривают шины для колёс, звенья цепей и т. п.

Для удаления окалины со свариваемых поверхностей раскалённое железо посыпают песком SiO_2 , который даёт с окалиной соль кремниевой кислоты — шлак. При ударах молотом расплавленный шлак выжимается и очищенные поверхности железа слипаются, свариваются.

Сталью в собственном смысле называют железо с более значительным содержанием углерода (и других примесей), чем мягкое железо, примерно от 0,5 до 1,6% углерода, но это разделение условное, резкой границы между мягким железом и сталью нет.

По своим свойствам сталь представляет нечто среднее между мягким железом и чугуном. Сталь *твёрже* железа, менее вязка, чем железо, труднее гнётся, более упруга, но легче ломается, хотя и не так хрупка, как чугун, прочнее и железа и чугуна на разрыв, не так легко вытягивается, как железо, менее ковка (хорошо куётся только в нагретом состоянии), сваривается труднее, чем железо.

Все свойства стали, отличающие её от железа, с увеличением содержания углерода возрастают, с уменьшением же количества углерода мы постепенно переходим к свойствам чистого железа.

На свойства стали влияют, конечно, не только углерод, но и другие примеси, как кремний, марганец и т. д., которые всегда содержатся в стали. Но при незначительном содержании этих примесей в обычной стали наибольшее влияние имеет *углерод*. Поэтому сорт обыкновенной стали определяют количеством содержащегося в ней углерода. Сорта же стали, содержащие значительные количества других металлов (никкель, хром и т. д.), называются „специальными сортами“ стали (см. ниже) и их различают по другим признакам.

Вредными примесями всяких сортов железа и стали являются *фосфор* и *сера*. Фосфор придаёт железу и стали хрупкость и ломкость при обыкновенной температуре (хладноломкость). Сера делает их *красноломкими*, т. е. ломкими в накалинном состоянии, что мешает их обработке.

Характерным свойством твёрдой стали, отличающим её от мягкого железа, является способность стали *закаливаться* и *отпускаться*.

■ **Опыт.** Нагрейте докрасна конец стальной *спицы* или большой *иглы* и быстро опустите в поставленный рядом стакан с холодной водой. Следует это сделать очень быстро, чтобы опустить сталь в воду в сильно накалённом состоянии. Важно, чтобы она не успела остыть на воздухе.

Попробуйте согнуть охлаждённый таким образом конец при помощи щипцов или просто рукой. Вы заметите, что сталь сделалась хрупкой. Получилась *закалённая* сталь. Попробуйте пилить закалённый конец напильником. Попробуйте чертить острым краем обломанного конца спицы по стеклу. Вы обнаружите, что закалённая сталь очень тверда.

Нагрейте закалённую сталь до слабокрасного каления и дайте медленно остыть, на воздухе. Попробуйте её снова гнуть и испытайте на твёрдость. Вы убедитесь, что сталь потеряла свою хрупкость и твёрдость. Вы получили *отпущенную* сталь. В таком состоянии она ближе к мягкому железу. Ещё легко можно обрабатывать инструментами из закалённой стали. Одним из таких инструментов является тот напильник, которым вы пилили отпущенную сталь. ■

Сталь отпускается постепенно. Чем сильнее нагреть сталь после заковки, тем ближе она к отпущенной, чем слабее, тем больше сохраняются в ней свойства закалённой стали.

Таким образом можно придать изделию определённую степень твёрдости и упругости, нужную для той цели, для которой изделие предназначается.

Способность стали закаливаться и отпускаться делает её драгоценнейшим металлом для изготовления инструментов и целого ряда других предметов.

Кроме обыкновенной стали, в настоящее время широко применяются *стали специальные, или качественные*, в состав которых умышленно введены различные металлы, придающие стали те или другие ценные качества: марганец, никкель, хром, вольфрам, молибден, ванадий и др.

М а р г а н е ц придаёт стали исключительную прочность. Марганцовую сталь с трудом можно обрабатывать. Применяется в камнедробилках, для механических лопат (экскаваторов), денежных шкафов. Из неё же делают стальные шлемы для воинов.

Н и к к е л ь увеличивает прочность, вязкость и упругость стали. Никкелевая сталь широко применяется для изготовления автомобильных частей.

Х р о м о н и к к е л е в а я сталь отличается особой твёрдостью и применяется для брони военных судов, танков и бронепоездов, а также для артиллерийских снарядов, для напильников и других инструментов.

В о л ь ф р а м и **м о л и б д е н** вместе с хромом входят в состав стали с очень высокой температурой отпуска. Такая сталь сохраняет свою твёрдость при температуре красного каления. Это так называемая *быстрорежущая* сталь, или *сталь-самокалка*.

Обрабатывая металлы на станке резцом из обыкновенной стали, приходится следить за тем, чтобы резец не нагревался от трения, так как он может отпустить и перестанет работать. При резце из самокалки станок можно пустить в 10 раз быстрее, чем при обыкновенном резце, беря толстую стружку, и резец не отпускается. Введение самокалки (лет 40 назад) вызвало целый переворот в обработке металлов, так как оказалось возможным больше чем в 10 раз увеличить продукцию. Поэтому, несмотря на то, что вольфрам и молибден — металлы сравнительно

редкие и дорогие, быстрорежущая сталь получила за последнее время большое распространение. По внешнему виду она мало отличается от обыкновенной стали.

Хром при большом его содержании (до 15%) даёт *нержавеющую* сталь, не разъедаемую кислотами. Эта сталь применяется на химических заводах при работах с кислотами, из неё делают самые разнообразные предметы на производстве и для домашнего обихода, например, ножи и вилки. Из нержавеющей стали сделаны знаменитые фигуры рабочего и колхозницы, увенчавшие советский павильон на парижской выставке 1936/37 г. и поставленные затем при входе на Всесоюзную сельскохозяйственную выставку; нержавеющей сталью будет облицован величайший монумент сталинской эпохи — строящийся в Москве Дворец Советов.

7. Переработка чугуна на сталь и железо. Задача превращения

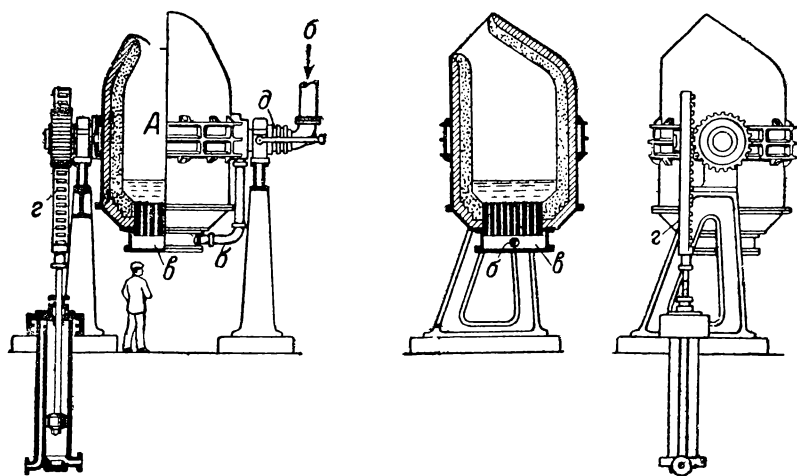
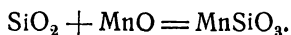


Рис. 169, 170, 171. Конвертор Бессемера.

чугуна в сталь и железо сводится к удалению из чугуна избытка углерода, кремния, марганца и других примесей. Разрешение этой задачи оказывается возможным благодаря тому, что большинство этих примесей гораздо легче соединяется с кислородом при высокой температуре, чем железо, и их можно удалить окислением с очень небольшой потерей железа.

Соединяясь с кислородом, примеси частью превращаются в газы, которые улетают, как окись углерода CO , частью — в твёрдые окислы, как окисел кремния SiO_2 (кремнезём), окисел марганца MnO . Вступая между собою в реакции, они отделяются от железа в виде шлаков. Например, закись марганца MnO даёт с кремнезёмом легкоплавкое соединение — кремнемарганцовую соль MnSiO_3 :



Способы передела чугуна на железо вырабатывались веками и вначале являлись результатом случайных наблюдений и опытов. По мере же изучения происходящих при этом химических реакций получалась

возможность сознательно направлять процесс и совершенствовать приёмы работы.

Мы разберём только два важнейших способа получения железа и стали, на которых основана современная промышленность — получение

в конверторе (по способу Бессемера и по способу Томаса) и в печах Сименс—Мартена. Других же хотя и применяемых ещё, но устаревших способов мы касаться не будем, так как они мало пригодны для массового производства, которое должно развиваться в социалистическом государстве.

Передел чугуна в конверторе основан на окислении примесей чугуна кислородом воздуха. Воздух продувается нагнетающим насосом — компрессором — через расплавленный чугун, и примеси выгорают в токе воздуха.

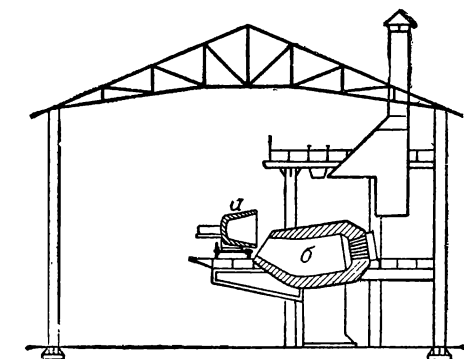


Рис. 172. Вливание чугуна в конвертор *б* из ковша *а*.

Идея продувания воздуха через расплавленный чугун принадлежит англичанину Бессемеру (Bessemer, 1855), которым придуман для этого аппарат — *конвертор*.¹ Это грушеобразный железный резервуар *А* (рис. 169, 170 и 171), выложенный внутри огнеупорным материалом. В конвертор наливается расплавленный чугун (до 15 т и больше) и затем через ряд отверстий в дне конвертора сквозь слой чугуна продувается воздух. В момент наливания чугуна конвертор поворачивается так, чтобы налитый чугун не протёк через отверстия в дне конвертора в воздушную коробку *в*.

На рис. 172 показано схематично (в разрезе) положение конвертора *б*, наполняемого чугуном из ковша *а*, подвешенного по рельсам.

После вливания чугуна в конвертор начинают вдуть воздух и поворачивают конвертор в вертикальное положение, показанное на рис. 173.

На рис. 174 показано выливание из конвертора готового продукта в подвешенный по рельсам ковш (на рисунке слева — противовес, уравновешивающий ковш на тележке). Из ковша жидкий металл разливается в формы.

Отдельные моменты работы конвертора объясняют, почему ему придан своеобразный грушевидную форму.

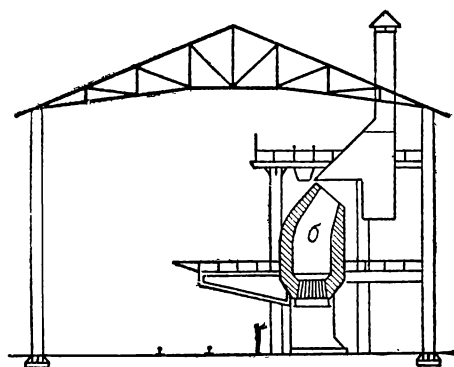


Рис. 173. Положение конвертора *б* во время продувания воздуха.

¹ Иначе — „бессемеровская реторта“, „бессемеровская груша“.

Так как конвертор должен поворачиваться, то труба *б*, подводящая воздух, проходит через одну из осей (цапф) *д*, на которых поворачивается конвертор (рис. 169) при помощи зубчатой рейки *г* и зубчатого колеса.

Работа в конверторе может вестись двумя способами — по способу Бессемера и по способу Томаса.

При работе с конвертором по способу Бессемера — бессемеровании — внутренняя обкладка (футеровка) конвертора делается из кварца (SiO_2). Чугун берётся с большим содержанием кремния и очень малым содержанием фосфора.

Выгорание примесей, происходящее при продувании воздуха через расплавленный чугун, идёт в некоторой определённой последовательности. В первую очередь горят, главным образом, кремний Si и марганец Mn , образуя SiO_2 и MnO . Под конец горит, главным образом, углерод, образуя окись углерода CO . Вначале горение идёт сравнительно спокойно. Слышно хлопкотанье чугуна, из отверстий конвертора вырывается пламя и сноп искр. Искры — это загорающиеся в воздухе капельки разбрызгиваемого чугуна. Шум всё усиливается, и, когда начинает гореть углерод, шум переходит в страшный грохот, от которого всё кругом содрогается. Выделение пламени, искр, брызг шлаков достигает наибольшей силы (рис. 175). Причина — образование большого количества газообразного продукта — окиси углерода CO . Наконец, после того как почти весь углерод выгорел, пламя уменьшается и появляется красно-бурый дым. Это уже окислы железа. Процесс выгорания примесей окончен, и начинает гореть железо. Продувание воздуха

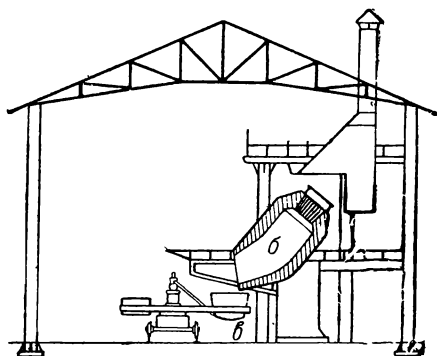


Рис. 174. Выливание жидкой стали из конвертора *б* в ковш *в* (слева — противовес).

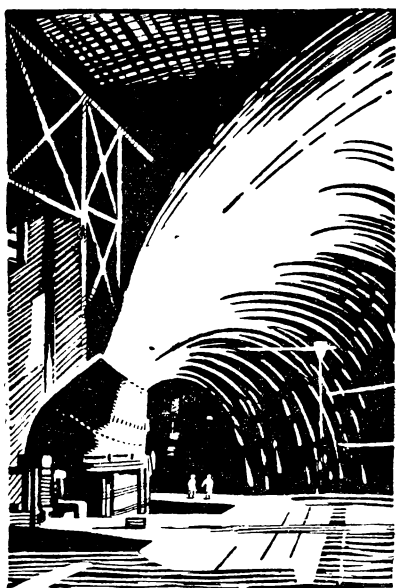


Рис. 175. Конвертор в действии.

сейчас же прерывают. Весь процесс продолжается 15 — 20 минут.

Для удаления продуктов горения и искр над конвертором устраивается колпак с трубой, выходящей наружу (рис. 173).

Чугун вливается в конвертор при температуре около 1300° (прямо из домны, из миксера или расплавленный в особой печи); при сгорании же примесей, главным образом кремния, выделяется столько тепла, что

температура в конверторе поднимается до 1700° и выше. Благодаря этому сталь, температура плавления которой значительно выше, чем у чугуна, получается в жидком виде. Расплавленная сталь может быть перелита в подвешенный по рельсам ковш, из которого затем разливается в чугунные формы — изложницы.

Процесс бессемерования идёт настолько быстро, что прервать его в нужный момент для получения стали с определённым содержанием углерода очень трудно. Поэтому обыкновенно процесс доводят до конца, а затем добавляют некоторое количество чугуна определённого состава, сколько нужно для получения требуемого сорта стали.

По способу Бессемера можно перерабатывать только чугун, содержащий очень мало фосфора, так как фосфор, который очень вреден для стали, при бессемеровании не удаляется: он не даёт летучих соединений и не переходит в шлак.

Кроме того, чугун должен содержать много кремния (1,5—2%), так как при малом содержании кремния, который даёт большое количество тепла при сгорании, температура в конверторе поднимается недостаточно высоко.

Теплопроизводительная способность 1 кг кремния — 7800 ккал, марганца — 1650 ккал, железа — 1160 ккал, углерода при сжигании его до CO — 2440 ккал.

Способ передела в конверторе чугуна с большим содержанием фосфора был придуман англичанином Томасом (Thomas, 1878). Томас нашёл, что фосфор можно удалить из чугуна, прибавляя в конвертор куски жжёной *извести* CaO, которая легко вступает в реакцию с образующимся при окислении фосфора фосфорным ангидридом P₂O₅ и таким образом переводит фосфор в шлак.¹ Так как известь даёт легкоплавкие соединения и с кремнезёмом SiO₂, из которого делается обкладка конвертора при бессемеровании, то во избежание быстрой порчи этой обкладки её заменяют обкладкой из смеси окиси кальция CaO и окиси магния MgO. Во избежание порчи кремнезёмом обкладки конвертора для передела берут чугун с малым содержанием кремния, необходимое же для плавления получаемого железа тепло даёт в данном случае фосфор, которого должно быть много (2—2,5%). Дело в том, что фосфор, так же как и кремний, сгорает с выделением большого количества тепла (на 1 кг 5900 ккал).

По способу Томаса перерабатывается чугун, выплавленный из богатой фосфором керченской руды.

Получаемый при переработке чугуна по способу Томаса шлак, как уже известно, применяется в качестве фосфорного удобрения („томасшлак“).

Большим достоинством способа переработки чугуна в конверторе является то, что процесс идёт быстро и не требует затраты топлива. Железо получается жидким за счёт тепла выгорающих примесей. Но это в то же время недостаток такого способа, так как он годится только для определённых сортов чугуна и даёт большой „угар“, т. е. потерю в виде окислов.

¹ Образуется томасшлак — основная фосфорнокальциевая соль:
$$4\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}.$$

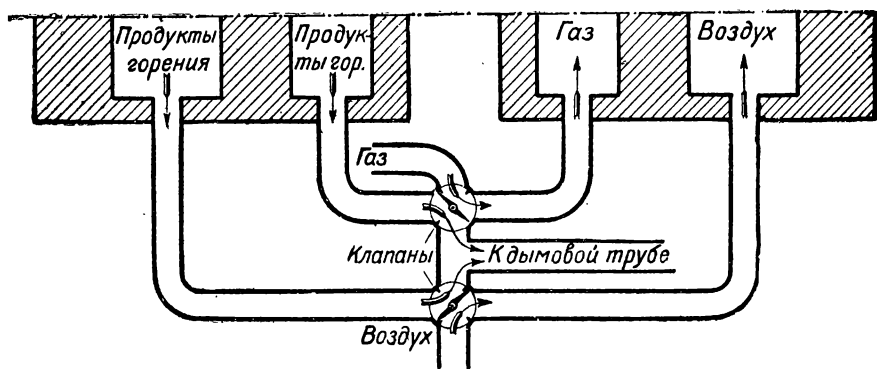
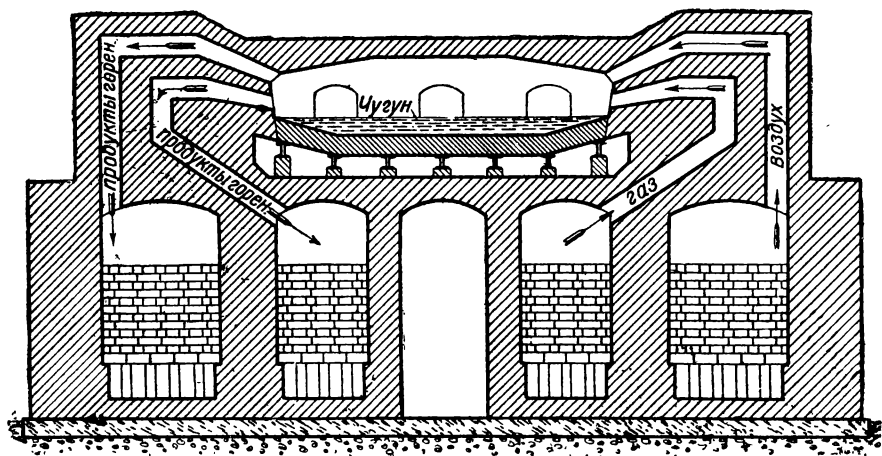


Рис. 176—177. Продольный вертикальный и горизонтальный разрезы мартеновской печи.

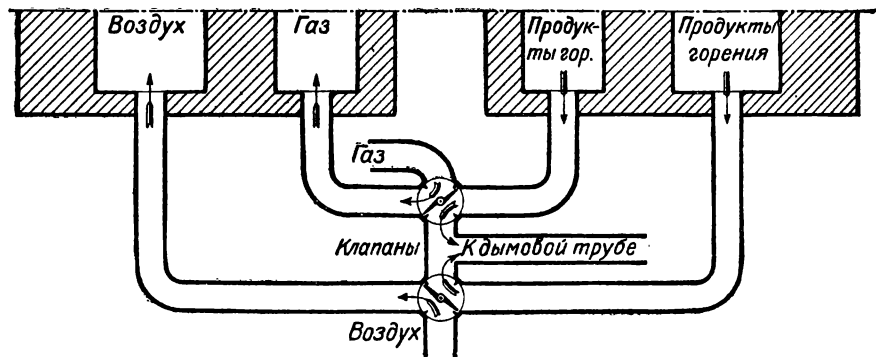


Рис. 178. Горизонтальный разрез мартеновской печи после перекидки клапанов.

Гораздо более гибким и широко применимым способом получения железа и стали, пригодным для самых разнообразных случаев, является способ Сйменса — Мартёна.

Способ Сименса—Мартена основан на применении печи, изобретённой Сименсом (Siemens, 1856), дающей температуру до 1800° , т. е. значительно выше температуры плавления железа (1529°). Эта печь была впервые применена для варки стекла, а затем французы Мартён (Martin, отец и сын) применили изобретение Сименса в производстве

железа и стали (1865). Отсюда и название — „печь Сименса — Мартена“, которую для краткости обычно называют *мартеновская печь, мартен.*

Печь Сименса—Мартена нагревается генераторным газом; изобретение Сименса заключается в том, что он ввёл *предварительное нагревание* поступающих в печь газа и воздуха и тем повысил температуру в печи. Для нагревания газа и воздуха он воспользовался теплом выходящих из печи продуктов горения. Для этого под печью (рис. 176, 177 и 178) устроены две пары камер, внутри которых сложен в клетку кирпич (насадка).

В начале работы печи через первую пару камер направляются в печь генераторный газ и воздух, через вторую пару — выходят из печи горячие

продукты горения (рис. 176 и 177). Проходя между кирпичами, они их накаливают. Через некоторое время, посредством поворачивания устроенных в каналах *клапанов* (рис. 177), направление газов меняется (рис. 178).¹ Через одну из накаливаемых камер пускается генераторный газ, через другую — воздух, которые таким образом нагреваются; продукты же горения выходят через другую пару камер, накаливают их и уносятся в дымовую трубу. Затем направление газов опять меняется и т. д. Таким образом газ и воздух всё время поступают в печь нагретыми; благодаря этому температура внутри печи сильно возрастает и дости-

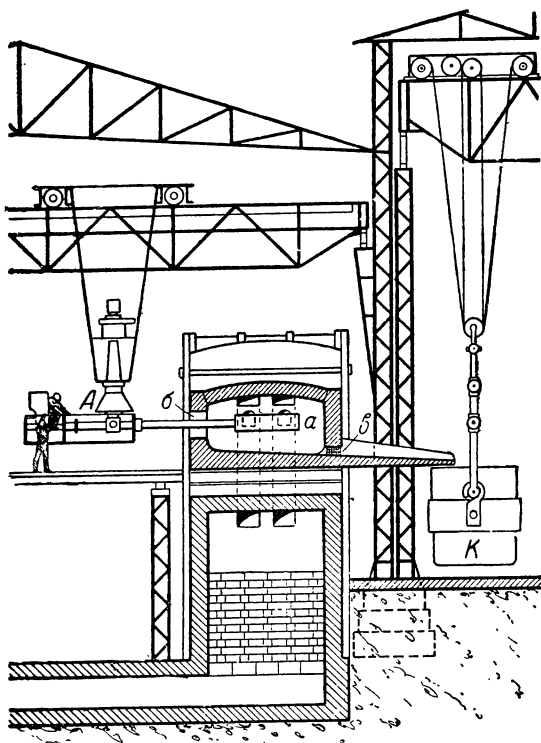


Рис. 179. Поперечный вертикальный разрез мартеновской печи.

¹ Известен целый ряд различных систем клапанов. На рисунке клапаны изображены схематически.

гает, как сказано, 1800°. Направление пламени, заполняющего всю плоскую внутренность печи, всё время меняется.

Изобретённый Сименсом способ использования тепла отходящих газов называется способом *регенерации* (возрождения) тепла.

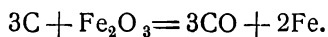
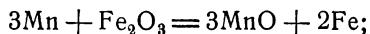
Перерабатываемый металл помещается прямо *на под* (дно) печи и нагревается пламенем *сверху*. Под мартеновской печи представляет как бы плоскую ванну из огнеупорного материала, покоящуюся на чугунных плитах, положенных на железные балки. Снизу имеется свободный доступ воздуха, который охлаждает дно ванны, что предохраняет его от расплавления.

С одной стороны печи имеются прикрываемые крышками окна (рис. 176 и 179) для загрузки в печь материалов (для чего служит загрузочная машина *A*, захватывающая лоток *a* с материалом,двигающая лоток в печь и там его переворачивающая).

От окон к противоположной стороне печи дну ванны даётся некоторый уклон. Отверстие *b* заткнуто глиной; для выпуска готового продукта в ковш *K* оно пробивается, как у доменной печи.

Производство железа и стали в мартеновской печи благодаря её высокой температуре может вестись различными способами.

Прежде всего можно, расплавив чугун и пуская в печь некоторый избыток воздуха, сверх необходимого для горения газа, постепенно выжигать из расплавленного чугуна *примеси*. Можно, кроме того, прибавлять в печь *окислы* железа — куски руды. Окислы железа реагируют с углеродом и другими примесями чугуна. При этом получается железо (которое, следовательно, добавляется к взятому чугуну) и окислы примесей, например:



Таким образом углерод удаляется в виде CO, другие примеси переходят в шлак.

Если в чугуне много фосфора, можно прибавлять в ванну *известь* CaO, как при способе Томаса.

Можно прибавлять к чугуну различный *железный лом*, негодное железо, обрезки, остатки и т. п. (скрап). Можно просто *переплавлять* в печи железный лом, превращая его в годное железо. Утилизация всех отбросов железа в мартеновской печи имеет громадное *хозяйственное значение*, так как раньше не знали, что делать с различным железным ломом. Железо ржавело и погибало.

При мартеновском производстве можно *добавлять* в ванну различные *металлы* и *сплавы* для получения *специальных сортов стали*.

Процесс в мартеновской печи идёт гораздо медленнее, чем в конверторе, и продолжается 6—8 часов. Это представляет большое удобство в смысле возможности *следить* за процессами и вырабатывать сталь определённого нужного состава. Во время производства из ванны от времени до времени берут железной ложкой *пробу*, чтобы видеть результаты плавки.

По *качеству* мартеновская сталь лучше бессемеровской, а по стоимости, благодаря возможности утилизировать железный лом, она обходится не дороже. Поэтому мартеновские печи имеют очень большое

распространение, и мартеновской стали производится гораздо больше, чем бессемеровской и томасовской.

В Законе о пятилетнем плане восстановления и развития народного хозяйства СССР на 1946—1950 гг., сказано: „определить следующий уровень производства продукции по важнейшим отраслям промышленности на 1950 год: чугун — 19,5 млн. тонн, сталь — 25,4 млн. тонн, прокат — 17,8 млн. тонн. (Раздел II, пункт 2-й).

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОВТОРЕНИЯ.

1. Встречается ли железо в природе в виде простого вещества? Перечислите свойства чистого железа.
 2. Какие окислы и соли образует железо и где они применяются?
 3. Назовите важнейшие руды железа.
 4. Какие процессы происходят в доменной печи при выплавке чугуна?
 5. Каким образом достигается в домне высокая температура?
 6. Для чего служат флюсы и какие вещества применяются в качестве флюсов?
 7. Что такое колошниковые газы и как они используются?
 8. Какие элементы всегда входят в состав чугуна?
 9. Сравните свойства железа, чугуна и стали.
 10. Назовите вредные примеси стали.
 11. Перечислите важнейшие качественные стали и их свойства.
 12. Укажите отличие бессемеровского и томасовского способов передела чугуна.
 13. Как идёт работа в бессемеровском конверторе?
 14. Как достигается высокая температура в мартеновской печи?
 15. В чём заключаются преимущества мартеновского способа передела чугуна?
 16. Как готовятся качественные стали?
-

ПРИЛОЖЕНИЕ I.

АТОМНЫЕ ВЕСА ВАЖНЕЙШИХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Азот	N	14,008	Натрий	Na	22,997
Алюминий	Al	26,97	Неон	Ne	20,183
Аргон	Ar	39,944	Никкель	Ni	58,69
Барий	Ba	137,36	Олово	Sn	118,70
Бериллий	Be	9,02	Платина	Pt	195,23
Бор	B	10,82	Радий	Ra	226,05
Бром	Br	79,916	Ртуть	Hg	200,61
Висмут	Bi	209,00	Рубидий	Rb	85,48
Водород	H	1,0080	Свинец	Pb	207,21
Вольфрам	W	183,92	Селен	Se	78,96
Гелий	He	4,003	Сера	S	32,06
Железо	Fe	55,85	Серебро	Ag	107,880
Золото	Au	197,2	Стронций	Sr	87,63
Йод	I	126,92	Сурьма	Sb	121,76
Иридий	Ir	193,1	Теллур	Te	127,61
Кадмий	Cd	112,41	Титан	Ti	47,90
Калий	K	39,096	Торий	Th	232,12
Кальций	Ca	40,08	Углерод	C	12,01
Кислород	O	16,0000	Уран	U	238,07
Кобальт	Co	58,94	Фосфор	P	30,98
Кремний	Si	28,06	Фтор	F	19,000
Литий	Li	6,940	Хлор	Cl	35,457
Магний	Mg	24,32	Хром	Cr	52,01
Марганец	Mn	54,93	Цезий	Cs	132,91
Медь	Cu	63,57	Церий	Ce	140,13
Молибден	Mo	95,95	Цинк	Zn	65,38
Мышьяк	As	74,91	Цирконий	Zr	91,22

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы			
		I	I	III	IV
I	1	1. H Водород 1,0080			
II	2	3. Li Литий 6,940	4. Be Бериллий 9,02	5. B Бор 10,82	6. C Углерод 12,01
III	3	11. Na Натрий 22,997	12. Mg Магний 24,32	13. Al Алюминий 26,97	14. Si Кремний 28,06
IV	4	19. K Калий 39,096	20. Ca Кальций 40,08	21. Sc Скандий 45,10	22. Ti Титан 47,90
	5	29. Cu Медь 63,57	30. Zn Цинк 65,38	31. Ga Галлий 69,72	32. Ge Германий 72,60
V	6	37. Rb Рубидий 85,48	38. Sr Стронций 87,63	39. Y Иттрий 88,92	40. Zr Цирконий 91,22
	7	47. Ag Серебро 107,880	48. Cd Кадмий 112,41	49. In Индий 114,76	50. Sn Олово 118,70
VI	8	55. Cs Цезий 132,91	56. Ba Барий 137,36	57—71. Лантаниды ¹	72. Hf Гафний 178,6
	9	79. Au Золото 197,2	80. Hg Ртуть 200,61	81. Tl Таллий 204,39	82. Pb Свинец 207,21
VII	10	87. AcK Актиний К ?	88. Ra Радий 226,05	89. Ac Актиний 227	90. Th Торий 232,12
Типы высш. солеобраз. окислов и водородн. соединений		R₂O	RO	R₂O₃	RO₂ RH₄
¹ Лантаниды (редкоземельные элементы):					
	55. La Лантан 138,92	58. Ce Церий 140,13	59. Pr Празодим 140,92	60. Nd Неодим 144,27	
	65. Tb Тербий 159,2	66. Dy Диспрозий 162,46	67. Ho Гольмий 163,50	68. Er Эрбий 167,20	

Э Л Е М Е Н Т О В						
V	VI	VII	VIII			0
						2. He Гелий 4,003
7. N Азот 14,008	8. O Кислород 16,000	9. F Фтор 19,000				10. Ne Неон 20,183
15. P Фосфор 30,98	16. S Сера 32,06	17. Cl Хлор 35,457				18. Ar Аргон 39,944
23. V Ванадий 50,95	24. Cr Хром 52,01	25. Mn Марганец 54,93	26. Fe Железо 55,85	27. Co Кобальт 58,94	28. Ni Никкель 58,69	
33. As Мышьяк 74,91	34. Se Селен 78,95	35. Br Бром 79,916				36. Kr Криптон 83,7
41. Nb Ниобий 92,91	42. Mo Молибден 95,95	43. ? —	44. Ru Рутений 101,7	45. Rh Родий 102,91	46. Pd Палладий 106,7	
51. Sb Сурьма 121,76	52. Te Теллур 127,61	53. J Йод 126,92				54. X Ксенон 131,3
73. Ta Тантал 180,88	74. W Вольфрам 183,92	75. Re Рений 186,31	76. Os Осмий 190,2	77. Ir Иридий 193,1	78. Pt Платина 195,23	
83. Bi Висмут 209,00	84. Po Полоний (210,0)	85. ? —				86. Rn Радон 222
91. Pa. Протактиний 231	92. U Уран 238,07					
R ₂ O ₅ RH ₃	RO ₃ RH ₂	R ₂ O ₇ RH	RO ₄			
61. ? —	62. Sm Самарий 150,43	63. Eu Европий 152,0	64. Gd Гадолиний 156,9			
69. Tu Тулий 169,4	70. Yb Иттербий 173,04	71. Lu Лутеций 175,0				

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ ¹

- Абразивные материалы** 223
Абсорбер 61
Автоматизма принцип 61
Адсорбция 34, 108, 191
Азиды 85, 104
Азот 72
 — свободный 72
 — связанный 72, 86
Азотистоводородная кислота 104
Азотная кислота 77
 — действие на металлы 79, 81
 — окислитель 79
Активирование угля 108
Алебастр 216
Аллотропия 57
Аллотропные видоизменен. 55, 57, 44, 96, 106
Алмаз 109
Алюминаты 224
Алюминий 222
 — валентность 87
 — выплавка 225
 — гидрат окиси 223
 — окись 222
 — применения 225
 — распространение в природе 222
 — свойства 222
 — соединения 223
 — температура плавления 222
 — удельный вес 222
 — электропроводность 193
Алюминотермия (восстановление окислов металлов алюмин.) 206
Алютирование 204
Амальгамы 197
Аммиак 72
 — при сухой перегонке 75
 — аммиак синтетич. 89
 — аммиачная вода 76
 — аммоний 75
 — аммонит 85
 — аммонал 66
Амфотерные гидраты окислов 225
Анализ 44
Ангидрид 88
 — азотистый 89, 83
 — азотный 89, 83
 — марганцовый 231
 — сернистый 89, 43
 — серный 89, 50
 — смешанный 83
 — угольный 88, 223
 — фосфорный 97
 — хромовый 229
Анионы 170
Антифрикционные сплавы 197
Апатиты 96, 101
Аргон 42
Аррэндиус 168
Асбест 51
 — платинированный 51
Ассимиляция азота растениями 87
Атомно-молекулярное учение 53
Атомный вес 57, 58, 134
 — таблица 60
Атомы 51, 57
 — движение 53, 54
 — распад 154
 — строение 142
Баббиты 197
Бактерии 73, 33, 86
 — азотные 88
 — гнилостные 86
 — денитрифицирующие 87
 — клубеньковые 87
 — фиксирующие азот 87
Баллоны для газов 25
Баня водяная 160
Барий 219
 — гидрат окиси 219
Барит 87
Башенный способ производства серной кислоты 65
Башня Гей-Люссака 63
 — Гловера 64
Беккерель 152
Беленне сернистым газом 50
 — хлором 30
Бенгалские огни 219
Бензин 77
Бертолё 23, 45, 12
Бертолетова соль 22, 27
Берцелиус 39
Бессемёр 245
Бетон 133, 187
Бикарбонаты 124
Биметаллы 204
Бисульфат 22
Бихроматы 229
Бланфиск 219
Бомбы зажигательные 72, 98, 215
 — взрывчатые 32, 85
 — осветительные 215
 — термитные 227
Боксит 222, 223
Бора, схема строения атома 143
Бордосская жидкость 222
Бром 37
Бромистый водород 37
Бронза 197
Бур алмазных 109, 110
Бюретка 16
Валентность 84, 86
 — кислотных остатков 97, 4
 — переменная 86
 — постоянная 86
Валентные электроны 145
Вес атома 57
 — атомный 63
 — грамммолекулярный 68
 — молекулярный 63
 — молярный 68
Вещество аморфное 78
 — неодородное 4
 — непрочное 47
 — огнеопасное 77, 72
 — одородное 4
 — отравляющее 32, 33
 — простое 32, 55, 57
 — сложное 37, 55
 — чистое 4
Винклер 141
Винogradский 87
Вода 72
 — весовой состав 42
 — вкус 15
 — в природе 72
 — дистиллированная 5
 — жёсткая 218
 — известковая 6, 218
 — кристаллизационная 57
 — мягкая 218
 — очистка 191
 — разложение 19, 20
 — растворитель 15
 — смягчение 219
 — состав 79
 — тяжёлая 145
 — удельный вес 15
 — цвет 75
Водород 25
 — испытание чистоты 27, 29
 — перекись 46
 — пламя 27, 29
 — получение 25
 — растворимость 28
 — свойства 27
 — смесь с воздухом 28
 — соединение с кислородом 30
Воздух 37
 — состав 39
Воздушно-химическая опасность 33
Восстановитель 87
Восстановление 70, 80, 87
 — водородом 80
Вредители сельск. хоз., борьба 33, 46, 49, 222, 223
Вулканизация каучука 46
Высший окисл 86
Габер 89
Газ болотный 110
 — водяной 91, 117
 — воздушный 117
 — генераторный 91, 116
 — гремячий 30
 — колошниковый 236
 — осушение 54
 — полуводяной 117
 — рудничный 111
 — свечильный 117
 — сернистый 48
 — смешанный 117
 — углекислый 119
Газогенератор 116
Газаубежище 35
Газы инертные 47, 144
Галлий 140
Галогены 21, 42
Гальванический элемент 94
Гарт 104
Гашение извести 10, 65
Гей-Люссак 43, 63
Гелий 47, 144
Гель 190
Германий 141
Геррестгофа-Байера контактный способ производства серной кислоты 58
Гидраты окислов 83
 — металлов 87, 90
Гидроксил 88
Гидролиз солей 124, 181
Гидросоли 7
Гипс 216
Глинозём 223
Гниение 78
Гопкалит 118
Горелка Даниэля 30
 — кислородо-ацетиленовая 24

¹ Числа, набранные курсивом обозначают страницы I части „Неорганической химии“, частью — II части.

- орение 70, 77, 29
 - в кислороде 23, 70
 - кислорода в водороде 70
 - свечи на весах 36
 - угля на селитре 84
 Горн 235
 Горный хрусталь 129
 Графит 110
 Гребки 24, 59
 Гремучий газ 30
 Группы элементов 42, 71, 104, 137
 Д а л ь т о н 50, 59
 Двувалентный 86
 Двоокись азота 62, 77
 - марганца 22, 46, 18, 230
 - свинца 69
 - углерода 82
 Дейтерий 146
 Динамит 81
 Дисперсионная среда 186
 Дисперсия 184
 Дисперсная фаза 186
 Дисперсные системы 186
 Диффузия 53, 156
 Диэлектрическая постоянная 170
 Доломит 217
 Доменная печь (домна) 235
 Дублет 149
 Дуралюмин 197
 Д ю м а 43
 Едкая известь 87
 Едкие щёлочи 87
 Едкий барит 87
 - натр 87, 209
 Едкое кали 87, 212
 Желатинизация 190
 Железный купорос 92, 223
 Железняк бурый 233
 - красный 233
 - магнитный 233
 - хромистый 229
 Железо 232
 - закись 86, 232
 - ковкое 243
 - красномолочность 243
 - метеорное 233
 - мягкое 243
 - окись 86, 232
 - самородное 233
 - свойства 232
 - сернистое 70
 - соединения 232
 - хладномолочность 243
 - хлорное 233
 Железобетон 133
 Жизненная сила 106
 Завеса дымовая 51, 77, 99
 Закись железа 86, 232
 - меди 86, 221
 Закон Ломоносова — Л а в у а з ь е 37
 - Менделеева 136
 - периодический 134, 136
 - постоянства состава 46, 55
 - сохранения веса веществ 34, 37, 55, 63
 Защита от ОВ 33
 Золь 186
 З о м м е р ф е л ь д а, схема атома 147
 Известняк 8, 65, 215
 Известь 8, 65, 215
 - белильная 31
 - гашёная 84, 215
 - жжёная 84, 215, 248
 - едкая 87
 Изложницы 248
 Изобары 147
 Изотопы 145
 Индикатор 141
 Инертные газы 47
 Инфузорная земля 128
 Иод 38
 Иодистый водород 39
 - фосфоний 98
 Ионизация 168
 Ионная связь 150
 Ионные равновесия 178
 Ионы 168
 Иприт 33
 Кадмий 17
 Кайнит 227
 Кальй 212
 - валентность 86
 - распространённость 33, 214
 - физич. свойства 212
 Кальций 215
 - распространённость 33, 215
 - физич. свойства 215
 - карбид 89
 - цианамид 89
 Камерный способ произв. серной кислоты 62
 Карналлит 214
 Катализ 22, 57
 Катализатор 22, 65, 60, 91, 93
 Катионы 169
 Кварц 128
 Квасцы 7
 - алюминиевые 214
 - хромовые 214
 Керамика 132
 Кислород 22
 - аллотропное видоизменение 57
 - в воздухе 40
 - распространённость 33
 Кислота 88, 34, 171
 - азотистая 82, 83
 - азотистоводородная 104
 - азотная 89, 77
 - бромистоводородная 37
 - галогеноводородная 71
 - кремниевая 129
 - марганцовая 17, 231
 - марганцовистая 231
 - марганцоватистая 230
 - метафосфорная 88, 99
 - ортофосфорная 97, 99
 - основная 97, 4
 - пирофосфорная 99
 - плавиковая 41
 - серная 88, 97, 50
 - производство камерным способом 62
 - — — контактным способом 57
 - — — свойства 52
 - сернистая 88, 48
 - сероводородная 5, 47
 - синильная 6, 126
 - соляная 6, 22
 - — — производство 24
 - стеариновая 97 5, 6, 31,
 - тетраборная 210
 - уксусная 92, 6
 - ф-сфорная 99
 - хлорноватая 6, 31
 - хлорноватистая 6, 31
 - хлорная 6, 31
 Кислотный остаток 97, 4
 Кислоты 88, 34, 171
 - бескислородные 92, 5
 - действие на металлы 90, 3
 - кремниевые 129
 - названия 88, 89
 - очень слабые 124
 - сильные 124, 176
 - слабые 124, 176
 - средней силы 176
 Классификация окислов элементов 17
 К л ё в е 141
 Клинкер 133
 Коагуляция 190
 Ковш 240, 241
 Кокс 116, 235
 Колларгол 188
 Коллоидные растворы (золи) 184, 186
 — — — получение 188
 Коллоиды защитные 190
 — обратимые 190
 Колошник 236
 Колошниковый газ 236
 Колчедан 43, 58, 63, 233
 Кольчугалюмин 197
 Комбинаты 70
 Комбинирование производств 70
 Компрессор 60, 91
 Конвертор 93, 246
 Контакт 57
 Контактный аппарат 60
 - способ получения серной кислоты 57
 Концентрат 70
 Концентрация растворов 162
 Копоть 76
 Коррозия 201
 Косметизация 205
 К о с с е л ь 149
 К о у п е р 237
 Коэффициентов уравнение 64
 Крахмальный клейстер 39
 Кремнезём 128
 Кремний 127
 - распространённость в природе 33, 127
 Кривые растворимости 158
 Криолит 225
 Криптон 47
 Кристалл 76
 Кристаллогидраты 56
 Кристаллография 17
 Кристаллы, получение 16
 Крокус 232
 Круговорот азота 87
 Ксенон 47
 Куб пергонный 5
 Купорос медный 92, 57, 222
 - железный 92, 57, 233
 Купоросное масло 52
 Л а в у а з ь е 20, 37, 38, 95
 Лантаниды 137
 Лакмус 83, 87
 Лампа керосиновая 76
 - неоновая 42
 - рудничная 112
 - спиртовая 75
 Латунь 197
 Лейна-селитра 86
 Л е к о б д е - Б у а б о д р а ж 140
 Ломоносов М. В. 37
 Лучи альфа 153
 - бета 153
 - гамма 153
 Л ь ю и с 149
 Льюисит 33
 Лепис 60, 92, 5
 Магналий 215
 Магнетит 214
 Магnezия жжёная 62
 Магний 214
 Магнитная аномалия 234
 Магнитный железняк 233
 Марганец 230
 - двуокись 22, 46, 18, 230
 М а р т ё н 249
 Материя 37, 155
 Машина воздухоподная 237
 Медь 219
 - валентность 86, 221
 - окислы 86, 221
 - свойства 220
 - соединения 221
 Мед 215

- Меланит 81
 Менделеев Д. И. 134
 Мезоэка 15
 Мергель 133
 Металлоиды 32
 Металлы 32, 191
 — активность 4, 200
 — валентность 86
 — вытеснение друг другом 7, 200
 — добывание из руд 205
 — ковкие 194
 — мягкие 194
 — распространённость в природе 33, 192
 — самородные 205
 — соединения с галогенами 12, 199
 — соединения с серой 199
 — твёрдые 194
 — физические свойства 192
 — химические свойства 198
 — хрупкие 194
 — цветные 192
 — чёрные 192
 — щелочно-земельные 214
 — щелочные 207
 Метан 110
 Микроорганизмы болезнетворные 73, 40
 Миксер 240
 М ó з л и 145
 Молекула 50, 53
 Молоко 3, 184
 Молоко гомогенизированное 184
 Момент выделения 30
 Моногидрат 53
 Мрамор 107, 215
 М у а с с а н 40
 Муфель 24
 Мышьак 103

 Нагар в ружье 84
 Накипь 18
 Нарывные ОВ 33
 Натр едкий 87, 209
 Натрий 207
 — распространённость в природе 33, 192, 207
 Нашатырный спирт 73
 Нашатырь 72
 Нейтроны 143
 Неметаллы 32, 134
 Неон 42, 136, 146
 Нефть 74
 Низший окисел 86
 Никкель 87, 90
 Н и л ь с о н 141
 Нитроглицерин 81

 Обогащение руд 69
 ОВ, см. отравляющие вещества
 Огарки колчеданные 59, 63
 Огнетушитель 122
 Озон 56, 66
 Озонат. р 56
 Оксалина 6
 Окисление 70, 178
 — медленное 77
 Окислитель 81
 Окислительно-восстановительный процесс 87
 Окислы 70, 17
 — азота 82
 — безразличные 18
 — классификация 17
 — несолообразующие 18
 — солеобразующие 17
 Окись азота 77
 — алюминия 222
 — бария 87, 18
 — восстановление 206
 — железа 86, 232
 Окись калия 87
 — кальция 87, 215
 — магния 83
 — марганца 230
 — меди 86, 221
 — натрия 84, 87, 208
 — серебра 82
 — углерода 82, 113
 — хрома 228
 Окте: 149
 Олеум 62
 Основания 87
 — получение 12
 — сильные 124
 — слабые 124
 Основность кислоты 97, 4
 Основные соли 125
 Осушение газов 54
 Отмучивание 183
 Отравляющие вещества 32
 Отставание 5
 Отходы, утилизация 68
 Охлаждение при растворении 161

 Паркеризация 205
 Парник 78
 Пассивное железо 80
 Паяльная жидкость 26
 Пергаментная бумага 189
 Перегонка 5
 — сухая 74, 107
 Передел чугуна 245
 Перекись 18
 — бария 18
 — водорода 46
 — натрия 208
 Период полураспада 154
 Периоды большие 137
 — малые 137
 Перхлораты 6, 32
 Печь колчеданная 59
 — комнатная 115
 — Сименса—Мартена 249
 Пирит 73, 47
 Пиротехника 85
 Плавиковый шпат 41
 Плавины 234
 Плазма 74
 Пластические массы 68
 Победит 197
 Под печи 251
 Подвижное равновесие 90, 160, 178
 Полимеризация 51
 Полиморфизм 46
 Полоний 152
 Полупродукт 66
 Порох чёрный 84
 Поташ 92, 5, 123, 213
 Правило Б е р т о л ё 12
 Прибор Г е й - Л ю с с а к а 43
 — для восстановления окиси меди 38
 — — — получения водорода 28
 — — — едкого натра 36
 — — — кислорода 23
 — — — хлора 28
 — — — хлористого водорода 23
 — — — разложения воды 79
 — — — электролиза 173
 — Д ю м а 44
 — Л а в у а з ь 20, 39
 Применения азотной кислоты 81
 — аммиака 76
 — брома 38
 — кислорода 24
 — серной кислоты 66
 — сероводорода 47
 — серы 46
 — соляной кислоты 26
 — фтора 41
 — хлора 30, 36
 Принцип противотока 26, 59

 Принцип автоматизма 61
 — непрерывности 61
 — теплообмена 60
 Пряпой 197
 П р и с т л и 38
 Проблема азота 86
 Противогаз 35, 108
 Протокоток 26, 61
 Протон 143
 Процесс доменный 239
 — окислительно-восстановительный 87
 П р у с т 45
 Пустая порода 69
 Пылевая камера 59, 63

 Равенства химические 63
 Равновесие подвижное 90, 160, 178
 Радиий 152
 Радиоактивность 152
 Радон 154
 Разбавление раствора 175
 Распад атомов 153
 Распыление электрический 188
 Раствор граммолекулярный 163
 — дециномальный 165
 — коллоидный 184, 186
 — молярный 163
 — насыщенный 157
 — нормальный 100
 — однородный 156
 — пересыщенный 161
 — полунормальный 165
 Растворение, процесс 156
 — охлаждение при растворении 161
 — разогревание при растворении 162
 — явления, сопровождающие растворение 161
 Растворимость 157, 158
 — газов 158
 — жидкостей 157
 — коэффициент 157
 — оснований 13
 — солей 13
 — твёрдых тел 158
 Расчёты по формулам 66
 Реактив на йод 39
 — на серную кислоту 56
 — на соляную кислоту 26
 Реакция восстановления 38, 80
 — горения 72, 29
 — замещения 27, 16
 — кислая 89, 14
 — нейтрализации 14, 16, 181
 — обмена 16
 — окисления 70, 82
 — разложения 7, 8
 — соединения 8, 70
 — щелочная 87, 3, 124, 181
 — экзотермическая 95
 — эндотермическая 95
 Регенерация тепла 251
 Резка металла 24
 Р е з е р ф о р д 143
 Ржавление 73, 79, 201
 Руда 205
 Руды бедные 185
 — богатые 185

 Самовоспламенение 77
 Сварка железа 24
 Свинец, свойства 192, 193
 Свинцовый блеск 47
 Связь химическая 150
 — ионная 150
 — ковалентная 149
 Селен 70, 71
 Селенит 216
 Селитра 92, 72, 83
 — аммиачная 86
 — норвежская 89
 — чилийская 72, 78

Сера 9, 43
— моноклиномерная 44
— пластическая 45
— призматическая 44
— ромбическая 44
— самородная 46
— черенковая 43
Серная кислота 26, 88, 6, 50
— — действие на углеводы 54
— — на металлы 55
— — производство 57, 62, 65
Сернистый водород 47
Сероводород 47
Сероуглерод 77, 43, 70
Силикатная промышленность 132
Силикаты 6, 130, 131
Сильвинит 214
С и м е н с 249
Синий камень 222
Синтез 45
— аммиака 91
Скандий 140
Скип 237
Скипидар 31, 79
С к л о д о в с к а я - К ю р и 152
Скрап 251
Сода 92, 5, 210
Сода двууглекислая 212
— для питья 212
— кальцинированная 211
— кристаллическая 212
Соли 90
— азотной кислоты 6, 83
— алюминевой кислоты 224
— аммония 74
— бария 219
— двойные 7
— двухромовой кислоты 229
— железа 233
— калия 212, 213
— кальция 217
— кислые (гидросоли) 7, 177
— магния 214
— марганцовой кислоты 6, 231
— меди 222
— названия 90, 5, 6
— натрия 209
— нейтральные 14
— нормальные 7
— образование 90, 3
— основные 125
— растворимость 13
— средние 7
— стронция 219
— угольной кислоты 6, 123
— фосфорной кислоты 99
— хромовой кислоты 6, 229
Соль бертолетова 22, 60, 65 92,
5, 32
— глауберова 92, 5, 209
— горькая 92, 5, 214
— каменная 21
— поваренная 21, 207
— самосадочная 21
— углекислая 7, 65, 125
Сольваты ионов 170
С о л ь в э 211
Спайность 18
Сплав типографский 197
Сплавы 194
— антифрикционные 197
— физические свойства 196
Стали 197
Сталинит 197
Сталь быстрорежущая 244
— закалка 243
— качественная 244
— нержавеющей 197, 245
— никелевая 244
— марганцовая 244
— марганцовая 251
— отпуская 244
— сапожничья 244
— томасовская 248

Сталь хромоникелевая 244
Стекло бесцветное 132
— кварцевое 129
— растворимое 129
— цветное 132
Стекловарение 132
Стекольная промышленность 132
Степень диссоциации 177
Строение атома 142
— вещества 50
Стронций 219
Сублимация 39
Сулема 92, 5
Сульфат 92, 5, 6, 25, 209
Сульфиды металлов 6, 47
Суперфосфат 101
— двойной 102
Сурик 232
Сурьма 104
Суспензия 13, 75, 183, 187
Сухая перегонка 74, 107

Таблица Менделеева 139,
254

Теллур 70, 141
Температура воспламенения 77
Теплообменник 60
Термит 72, 226
Т и н д а л ь а явление 185
Тление 78
Т о м а с 248
Томашлак 102, 248
Топливо 73
Торф 74
Травление кислоты 26
Трепел 128
Тротил 81
Туковская промышленность 102
Тяжелая вода 145, 146

Угар 115
Углерод 106
Уголь 107
— активированный 34, 108
— древесный 34, 108
— каменный 73, 107
Удобрения азотные 86
— концентрированные 102
— минеральные 67, 68, 88
— фосфорные 100, 101
Ультрамикроскоп 187
Уравнивание коэффициентов 64

Фаза 183, 186
Феррохром 228
Фиксация азота воздуха бак-
териями 87
Фильтр городской 14
Фильтрат 4
Фильтрация 4
Фильтры песочные 14
Флотация 69
Флюсы 234
Формулы 59, 60
— Д а л ь т о н а 51, 52
— молекулярные 62
Фосген 118
Фосфаты 6, 99
Фосфорий 98
Фосфор 96
— бесцветный 96
— красный 29, 97
— применения 98, 99
Фосфориты 96, 101
Фосфорные кислоты 99
Фремуэ 777
Фтор 40
Фтористый водород 41
Фурмы 241

Хвосты 70
Химизация промышленности 68
Химическая энергия 94
Химические комбинаты 70

Химические равенства 69
— формулы 59, 60
Химический анализ 44
— символ 59
— язык 69
Химическое выветривание 131
— сходство 42
Хлор 27
Хлористый водород 22
Хлорная вода 30
Хлорпикрин 33
Холодильник 5, 59, 92
Хром 227
Хроматы 6, 229
Хромиты 228
Хромик 223
Хрусталь 132
— горный 129

Щелариусы 25
Цемент 133
Цементит 242
Циан 126
Цинковая обманка 69
Цинковые белилы 198
Цинковый купорос 26

Частица 50
Чёрная металлургия 234
Чилийская селитра 92, 72, 78
Чугун 242

Шаровая мельница 25
Шахта 235
Шерардизация 204
Шихта 240, 242
Шкаф сушильный 72
Шлак 240
— томасов 102, 248
Шпат железный 107
— известковый 216
— исландский 216
— плавниковый 41
— тяжёлый 219

Щёлок 87
Щёлочи 87, 3, 171

Эквивалент 165
Экдикатор 54
Электролиз фосфора 98
Электролиз воды 19
— механизм 172
— поваренной соли 36, 173
Электроды 16
Электрон 143
Электрон (сплав) 215
Электропроводность раство-
ров 166, 167
Элемент 31, 55, 146
— список 33
Элементы группы 42, 71, 104,
137
— классификация 134
— предсказанные 140
— радиоактивные 152
— распространённость в при-
роде 33
— редкоземельные 137
Эмаль 79
Эмульсия 184
Энергия 94

Явление Тиндалля 185
Явления физические 7
— химические 7
Ядовитые вещи, применяемые
для борьбы с вредителями
сельск. хоз.: 33, 42, 46, 104,
222

I. Соли и способы их получения	3		
1. Взаимодействие кислот с металлами. 2. Взаимодействие между солями и металлами. 3. Взаимодействие кислот с оксидами металлов. 4. Взаимодействие кислот с основаниями. 5. Реакция обмена между солью и кислотой. 6. Реакция обмена между солью и щёлочью (получение оснований). 7. Растворимость солей и оснований. 8. Образование соли при реакции между двумя безводными оксидами. 9. Реакция нейтрализации. 10. Взаимная связь между оксидами, основаниями, кислотами и солями.			
II. Галогены	21		
1. Поваренная соль. 2. Получение хлористого водорода и соляной кислоты. 3. Заводское получение соляной кислоты. 4. Свойства и применение соляной кислоты. 5. Хлор. 6. Хлор и отравляющие вещества. 7. Защита от отравляющих веществ. 8. Получение хлора в больших количествах. 9. Бром. 10. Йод. 11. Фтор. 12. Группа галогенов.			
III. Сера	43		
1. Свойства серы. 2. Применения серы. 3. Сера в природе. 4. Сернистый водород и сернистые металлы. 5. Сернистый газ и сернистая кислота. 6. Серный ангидрид и серная кислота. 7. Свойства серной кислоты. 8. Производство серной кислоты по контактному способу. 9. Окисление сернистой кислоты в серную. 10. Камерный способ производства серной кислоты. 11. Серная кислота и химическая промышленность. 12. Комбинирование производства. 13. Сходство серы с кислородом и с другими элементами.			
IV. Азот	72		
1. Свойства азота и его значение для растений и животных. 2. Аммиак. 3. Соли аммония. 4. Непосредственное соединение азота с кислородом. 5. Азотная кислота. 6. Окислы азота. 7. Соли азотной кислоты. 8. Проблема связанного азота. 9. Окисление аммиака в азотную кислоту. 10. Значение соединений азота. 11. Химическая энергия.			
V. Фосфор	96		
1. Свойства и получение фосфора. 2. Фосфорные кислоты и их соли. 3. Искусственные фосфорные удобрения. 4. Туковая промышленность СССР. 5. Группа азота.			
VI. Углерод	106		
1. Углерод в природе. 2. Уголь. 3. Алмаз и графит. 4. Болотный газ. 5. Окись углерода. 6. Углекислый газ. 7. Применения углекислого газа. 8. Угольная кислота и её соли.			
VII. Кремний	127		
1. Кремний как простое вещество. 2. Кремнезём. 3. Кремниевые кислоты и их соли. 4. Сходство кремния с углеродом. 5. Силикаты в промышленности.			
VIII. Периодическая система элементов. Строение материи	134		
1. Классификация элементов.			
			2. Периодический закон. 3. Периоды. 4. Таблица Менделеева. 5. Предсказанные элементы. 6. Как пользоваться периодической системой. 7. Строение атомов и порядковые числа элементов. 8. Строение молекул. 9. Радиоактивные элементы.
IX. Растворы	156		
1. Растворение. 2. Растворимость. 3. Зависимость растворимости от температуры. 4. Пересыщенные растворы. 5. Явления, сопровождающие растворение. 6. Концентрация растворов. 7. Нормальные растворы.			
X. Электрическая диссоциация	166		
1. Особенности растворов кислот, щёлочей и солей. 2. Теория электролитической диссоциации. 3. Объяснение свойств электролитов с точки зрения теории электролитической диссоциации. 4. Свойства ионов. 5. Механизм электролиза. 6. Степень диссоциации. 7. Степень диссоциации электролитов и скорости реакций. 8. Ионное равновесие. 9. Условия, при которых химические реакции между электролитами идут до конца. 10. Гидролиз солей.			
XI. Дисперсные системы	183		
1. Суспензии и эмульсии. 2. Коллоидные растворы. 3. Дисперсные системы. 4. Получение коллоидных растворов. 5. Свойства коллоидных растворов.			
XII. Общие свойства металлов	192		
1. Физические свойства металлов. 2. Сплавы. 3. Физические свойства сплавов. 4. Химические свойства металлов. 5. Коррозия металлов. 6. Нахождение металлов в природе и способы и добывания.			
XIII. Щёлочные щёлочно-земельные металлы	207		
1. Щёлочные металлы. 2. Натрий. 3. Калий. 4. Щёлочно-земельные металлы. 5. Магнит. 6. Кальций. 7. Стронций и барий.			
XIV. Медь	219		
1. Свойства меди, её распространение в природе и получение. 2. Соединения меди.			
XV. Алюминий	222		
1. Алюминий в природе. Свойства алюминия. 2. Соединения алюминия. 3. Выплавка алюминия. 4. Применения алюминия.			
XVI. Хром и марганец	227		
1. Хром. 2. Марганец.			
XVII. Железо	232		
1. Свойства железа. 2. Железо в природе. 3. Добывание железа из руд. 4. Доменная печь. 5. Работа доменной печи. 6. Чугун и сталь. 7. Переработка чугуна на сталь и железо.			
Приложение I. Атомные веса важнейших элементов	253		
Приложение II. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	255		
Алфавитный указатель			

Цена 4 руб.

Премис