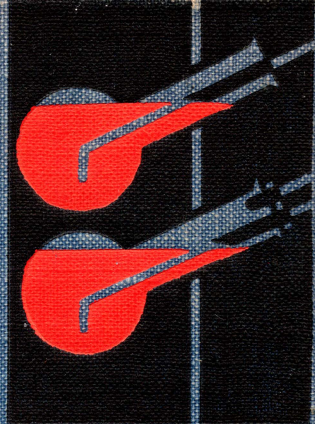
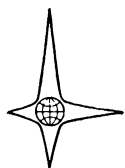


**Р. РИПАН
И. ЧЕТЯНУ**



**РУКОВОДСТВО
К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»

Acad. prof. R. RIPAN, Șef de lucrări I. CETEANU

**MANUAL DE LUCRĂRI
PRACTICE DE CHIMIE ANORGANICĂ**

**Vol. I
METALOIZI**

**Editura de stat didactică și pedagogică
București 1961**

Р. РИПАН, И. ЧЕТЯНУ

**Руководство
к практическим работам
по НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(НЕМЕТАЛЛЫ)**

Перевод с румынского А. П. ИСАДЧЕНКО

Под редакцией акад. В. И. СПИЦЫНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1965

Книга написана румынскими учеными, имеющими большой педагогический опыт. Авторам удалось систематически и весьма наглядно изложить обширный материал по химии неметаллов. Каждому рассматриваемому элементу посвящен отдельный раздел, где даются сведения об истории открытия данного элемента, описываются химические и физические свойства, распространенность в природе, способы получения и применение как самого элемента, так и его соединений. Описано очень много самых разнообразных химических опытов с указанием необходимой для их постановки аппаратуры и методики экспериментальной работы.

Как руководство к практическим занятиям по общей и неорганической химии книга будет полезна для всех изучающих химию и особенно для преподающих этот предмет в высших и средних учебных заведениях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Книга Р. Рипан и И. Четяну «Руководство к практическим работам по неорганической химии» представит значительный интерес для советских читателей, поскольку она отражает богатый опыт развития преподавания химии в Румынской Народной Республике. За 20 лет народной Румынией достигнуты большие успехи в строительстве химической промышленности и связанной с этим подготовке кадров квалифицированных химиков.

Материал «Руководства» включает разделы, посвященные водороду и всем элементам-неметаллам III—VII групп периодической системы Д. И. Менделеева. В V группе после азота и фосфора рассматриваются также промежуточные элементы — мышьяк и сурьма. Каждому элементу посвящается отдельный раздел «Руководства». В начале разделов даются небольшие теоретические введения, а в конце — краткий перечень практических применений элемента и его соединений. Кроме того, каждому опыту или группе опытов, как правило, предшествует изложение химической сущности предстоящей работы и описание свойств изучаемых элементов и их соединений, особенностей реакций.

Для данного «Руководства» характерно то, что в нем уделяется очень большое внимание различным способам приготовления разнообразных веществ — свободных элементов и соединений неметаллов. Например, рассматривается более 15 реакций, могущих служить для получения водорода, 12 способов получения хлора и т. д. По этой причине время, необходимое для выполнения всех опытов, описанных в «Руководстве», превышает число часов, отводимых на практические занятия студентов 1-го курса. Однако книга дает хорошие возможности выбора опытов по указанию преподавателя или по запросам самого студента.

Обычно рекомендуемые «Руководством» опыты выполняются на несложном оборудовании и во многих случаях — на самодельных приборах и установках, описываемых тут же во многих разновидностях. Это, несомненно, будет содействовать развитию инициативы учащихся, привитию им вкуса к самостоятельному конструированию сначала простейших, а затем и более сложных химических приборов.

Конечно, нужно считать полезным, чтобы будущие специалисты-химики как можно быстрее научились работать с применением современной лабораторной техники — высокотемпературных печей,

автоклавов, средств автоматического контроля и регулирования химических процессов и т. д. Однако сложная аппаратура не должна заслонять интереса к веществу и его замечательным особенностям. Каждый химик может вспомнить то волнение, с которым он проводил свои первые химические опыты, наблюдая, например, пламя газа, выделяющегося при сухой перегонке дерева, или процессы кристаллизации солей. Изучение вещества воспитывает романтическое отношение к химии, и книга Р. Рипан и И. Четяну, несомненно, будет содействовать выращиванию молодых химиков-романтиков, увлеченных своей наукой.

Книга, безусловно, окажется полезной для студентов-химиков, приступающих к основательному изучению неорганической химии или углубляющих свои знания в этом предмете. Она будет также хороша для преподавателей химии средних школ и техникумов, для школьников старших классов — любителей химии — и участников различных химических кружков.

В. И. Спицын

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Необходимость издания «Руководства к практическим работам по неорганической химии» возникла в связи с тем, что уже на протяжении 15 лет параллельно с чтением лекций по неорганической химии на первых курсах химического факультета практикуется проведение лабораторных работ.

Это руководство отличается от обычных сборников опытов по химии. Его задача заключается в том, чтобы ознакомить экспериментатора с распространенностью, физическими и химическими свойствами изучаемого элемента, а уже затем, на основе приобретенных знаний, перейти к его получению и проверке физических и химических свойств. Всякий раз, когда в этом имеется необходимость, приводятся и теоретические соображения и объяснения физических и химических процессов, лежащих в основе опыта.

При таком подходе к выполнению лабораторных работ создаются оптимальные условия не только для проведения опыта, но и для того, чтобы экспериментатор был в состоянии проверить свойства элемента и законы химических превращений.

Приводимые в книге сведения о распространении элемента позволяют судить и об источниках его получения. Сведения о применении элемента помогают оценить значение изучаемых веществ и усиливают связь приобретаемых знаний с практикой. Таким образом, опыт выполняется не механически, а становится средством проверки свойств и законов, усвоенных экспериментатором.

Для достижения поставленной цели в руководство включен обширный практический материал. Это сделано для того, чтобы подчеркнуть большое значение, придающееся непосредственному изучению не только законов и свойств материи, но и правильному выбору метода, который лучше всего соответствует возможностям экспериментирования.

При таком проведении лабораторной практики она становится экспериментальным курсом и дает возможность экспериментатору не только усвоить химические законы и изучить свойства веществ, но и самому проверить их. Подобного рода опыты вызывают у студентов особый интерес к изучению материала, так как выполняются не механически, а сознательно и дают возможность самостоятельно проверить на практике полученные знания.

Описание различных приборов, многие из которых можно сделать самим, развивает у студентов инициативу и изобретательность

при выполнении опытов с помощью приборов собственной конструкции. Кстати нужно отметить, что хотя описание большинства приведенных в учебнике опытов взято из литературных источников, многие из них разработаны в результате нашей длительной лабораторной практики. Все описанные опыты проверены в лаборатории неорганической и аналитической химии Клузжского университета «Виктор Бабеш».

Ряд опытов дает возможность студентам ознакомиться в лаборатории с принципами работы заводов по производству некоторых химических веществ (например, серной и азотной кислот, аммиака и т. д.), а также с протекающими при этом физическими и химическими процессами. Эти опыты позволяют установить связь между аппаратурой, применяемой в лаборатории и в промышленности, сблизить экспериментатора с практикой.

Если при монтаже или конструировании приборов допускается внесение некоторых изменений, то изменять условия проведения практической работы можно разрешить только отдельным наиболее опытным экспериментаторам; от остальных студентов для получения хороших результатов необходимо требовать строгого соблюдения условий, указанных в руководстве.

В целях облегчения работы в руководстве приводятся подробные указания о том, как проводить опыт и как нужно обращаться с ядовитыми или легко воспламеняющимися веществами (бром, натрий, фосфор, ртуть и др.), взрывчатыми веществами и т. п.

Для правильного подбора коэффициентов в уравнениях химических реакций в большинстве случаев приводятся окислительно-восстановительные уравнения. Как правило, эти уравнения указывают на действительный обмен электронов между атомами и ионами и лишь в очень небольшом числе случаев — на изменения зарядности элементов (например, в реакциях термической диссоциации).

Последовательность проведения различных операций ясно показывает, что экспериментатор должен проводить опыт только после того, как теоретически задача будет полностью осмыслена.

Авторы сочли нецелесообразным выделять в отдельную, специальную главу описание химических приборов, работ со стеклом, обработки пробок, резины и т. п.; все необходимые сведения приведены при описании опытов. Рассмотрение законов химических превращений также не выделено, поскольку правильнее, по мнению авторов, изучать их одновременно с изучением элементов.

Продолжением этого издания явится второй том (металлы). Авторы допускают, что в данной книге могут оказаться ошибки и недостатки; за все указания и замечания, которые могут способствовать улучшению учебника, авторы будут весьма признательны.

Авторы

ВОДОРОД

К	Химический знак	Н
	Атомный номер	1
s	Атомный вес	1,00797*
	Валентность	1
1	Зарядность	+1, —1
	Изомеры	орто и пара

Водород был открыт в первой половине XVI в. Парацельсом. В 1776 г. Кавендиш определил его свойства, а в 1783 г. Лавуазье впервые получил водород из воды.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

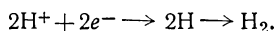
Водород составляет 0,88% веса земной коры и по распространенности среди элементов занимает девятое место.

В свободном состоянии находится в стратосфере, присутствует в виде включений в минералах, содержится в нефтяных газах, обнаруживается в некоторых минеральных источниках (Стассфурт), в вулканических и радиоактивных породах, в каменном угле и в атмосфере как продукт разложения некоторых органических веществ под влиянием микроорганизмов.

В виде соединений находится в воде, в различных неорганических и органических веществах кислотного, нейтрального или основного характера. Водород является одним из основных компонентов животных и растительных клеток.

ПОЛУЧЕНИЕ

Общим методом получения водорода является восстановление положительного иона водорода по уравнению



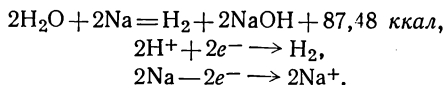
Вещества, из которых получают водород,— вода, кислоты и основания.

* Величины атомных весов приведены в книге по углеродной шкале.—
Прим. ред.

1. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ИОНА ВОДОРОДА

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнению



Реакция протекает очень бурно, с большим выделением тепла; поэтому, чтобы избежать взрыва, необходимо соблюдать некоторые меры предосторожности. За счет выделяющегося тепла натрий плавится и испаряется, а водород при соприкосновении с воздухом загорается и сгорает; присутствующие пары натрия окрашивают пламя в желтый цвет.

Для проведения опытов с натрием необходимо знать его наиболее характерные свойства, уметь его хранить и обращаться с ним.

Металлический натрий мягок, как мыло (его можно резать ножом), свежий разрез имеет серебристый цвет; его удельный вес равен $0,97 \text{ г/см}^3$ (он плавает на воде). Натрий очень легко окисляется на воздухе (поэтому его хранят под безводным парафиновым маслом или керосином; в сухом виде его можно хранить в банке с хорошо смазанной притертой пробкой). Даже в этих условиях натрий покрывается тонким слоем окиси, от которой перед опытом его следует очистить, так как наличие окиси может привести к взрыву.

Из керосина натрий вынимают при помощи пинцета или щипцов, смоченных керосином; ни в коем случае нельзя допускать, чтобы инструменты были влажными. Натрий нельзя брать рукой.

Режут натрий ножом в фарфоровой ступке после удаления окисной пленки; обе операции проводят под керосином.

Для производства опыта пользуются кусочками натрия величиной с пшеничное зерно. Перед погружением металлического натрия в воду его слегка обсушивают фильтровальной бумагой для удаления следов парафинового масла или керосина.

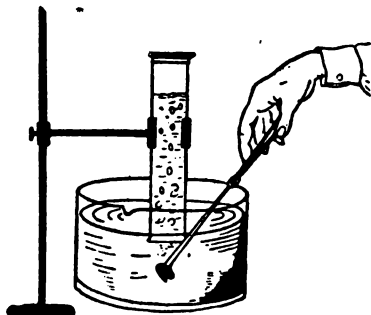
Оставшиеся неиспользованными мелкие кусочки натрия слегка нагревают в парафиновом масле; при этом натрий плавится и после охлаждения образует сплошную массу.

Опыт. При помощи ложечки, изготовленной из металлической сетки или посредством металлической сетки (сухой ткани, но не бумаги), зажатой щипцами, маленький кусочек металлического натрия подводится под цилиндр, наполненный водой и опрокинутый в кристаллизатор, на $\frac{3}{4}$ наполненный водой * (рис. 1). Натрий,

* При проведении этого опыта необходимо пользоваться защитными очками.— *Прим. ред.*

удельный вес которого меньше единицы, преодолев тяжесть обертки, в которой он находится, поднимается в цилиндр.

Выделяющийся водород наполняет цилиндр, вытесняя из него воду. Если водород не вытеснил всю воду, подводят новый кусочек натрия. Затем по заполнении цилиндра водородом подводят стеклянную пластинку и закрывают цилиндр под водой, не дав возможности проникнуть в него воздуху.



Р и с. 1

Никогда не собирают водород в сосуды, содержащие воздух, так как в этом случае приходится уже считаться не со свойствами чистого водорода, а со свойствами смеси водорода с воздухом (гремучего газа).

Когда натрий реагирует с водой в цилиндре, рекомендуется цилиндр потряхивать, чтобы не дать возможности натрию прилипнуть к стенкам.

Собранный водород используют для изучения его свойств. Щелочной характер образовавшегося в кристаллизаторе раствора выявляют при помощи индикаторов (лакмус, фенолфталеин).

Если нет необходимости собирать водород, то кусочек металлического натрия бросают в кристаллизатор (чашку или пробирку) с водой. Кристаллизатор для этого берут цилиндрический, тщательно вымытый разбавленным раствором NaOH . Это делается для того, чтобы стенки сосуда лучше смачивались водой; в противном случае к стенкам будет прилипать натрий и сосуд может лопнуть. К концу опыта, когда останется крошечный кусочек натрия, можно заметить, как он прилипает к стенкам сосуда с легким взрывом (даже в том случае, если цилиндрические стенки сосуда были предварительно вымыты разбавленным раствором NaOH).

Когда кусочек металлического натрия попадает в воду, он начинает с шипением бегать по поверхности воды, оставляя за собой искры. Если на его пути попадет бумага, она загорается. Вместо

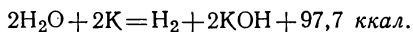
кристаллизатора можно взять наполовину заполненную водой пробирку, которую следует непрерывно встряхивать (чтобы металлический натрий не прилипал к ее стенкам).

За ходом реакции наблюдают сквозь стенки сосуда.

Для доказательства энергичности реакции между натрием и водой на кусочек металлического натрия величиной с пшеничное зерно брызгают водой. Вода разлагается со взрывом.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛИЯ

Уравнение реакции:



Реакция между водой и калием идет более энергично, чем с натрием. Тепла выделяется больше. Образующийся водород сразу же загорается, при этом пары калия окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Получаемый этим способом водород нельзя собирать, так как реакция протекает более энергично и возникает опасность взрыва.

Калий — щелочной металл. Его свойства подобны свойствам натрия, но он значительно более активен. Хранить калий и обращаться с ним следует так же, как и с натрием.

Опыт. Берут цилиндрический кристаллизатор, хорошо промывают его внутренние стенки разбавленным КОН, наполняют водой и бросают в нее маленький кусочек калия (величиной с пшеничное зерно). Кристаллизатор накрывают воронкой, так как в конце опыта происходит более сильный взрыв, чем при опыте с натрием; если взять кусочек калия больше пшеничного зерна, то кристаллизатор может лопнуть.

Опыты получения водорода из воды с помощью натрия и калия показывают, что оба металла легче воды и что тот и другой разлагают воду, вытесняя из нее водород; обе реакции экзотермические, и полученные в результате этих реакций растворы имеют щелочной характер.

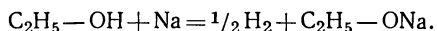
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ АМАЛЬГАМЫ НАТРИЯ

Опыт. При медленной реакции амальгамы натрия с водой образуются водород, гидрат окиси (гидроокись) натрия и ртуть.

Опыт производится без подогревания в пробирке или в кристаллизаторе, наполненном водой. В последнем случае водород собирают описанным выше способом вытеснения воды (см. рис. 1).

Для медленного получения водорода зачастую пользуются реакцией между этиловым спиртом и амальгамой натрия (или даже металлическим натрием). При реакции с амальгамой получается

водород, этилат натрия и ртуть, а при реакции с металлическим натрием — водород и этилат натрия. Реакция идет по уравнению



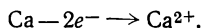
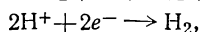
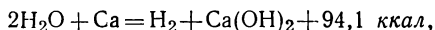
П р и г о т о в л е н и е а м а л ь г а м ы н а т р и я. Под тягой в фарфоровую ступку с 10 мл ртути добавляют один за другим 7—10 кубиков (ребро кубика 0,4 см) металлического натрия, предварительно удалив с него окисную пленку и осушив фильтровальной бумагой. Реакция металлического натрия со ртутью происходит со вспышкой и выделением ядовитых паров ртути. В начале этой реакции натрий покрывается коркой перекиси, которая препятствует образованию амальгамы. Ускорить реакцию можно растиранием натрия под ртутью. Во избежание несчастных случаев категорически запрещается брать кусочки натрия больших размеров, чем указано выше.

Полученная амальгама должна быть жидкой, для этого, если надо, добавляют еще немного ртути. Амальгама является сплавом металлического натрия со ртутью.

При получении амальгамы необходимо соблюдать правила обращения с натрием и ртутью.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛЬЦИЯ

Реакция протекает по уравнению



Здесь так же, как и в опытах со щелочными металлами, происходит выделение тепла, но реакция протекает менее энергично и поэтому не представляет опасности.

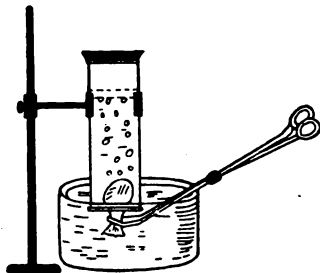
Однако, прежде чем приступить к получению водорода этим способом, необходимо знать некоторые свойства кальция и уметь его хранить.

Металлический кальций — белого цвета, по твердости соответствует меди (его можно резать рычажными ножницами или распиливать пилкой); хранится он в банках с притертыми пробками. В лаборатории обычно пользуются кальцием в виде мелких кусочков или стружек.

Опыт. Под цилиндр, наполненный водой и опрокинутый в кристаллизатор с водой на $\frac{3}{4}$ своего объема, подводят при помощи щипцов 1,5—2 г стружек металлического кальция, завернутых в марлю (рис. 2).

Вначале реакция протекает медленно, затем становится бурной; выделяющееся тепло нагревает воду.

Водород наполняет цилиндр, вытесняя воду, а слабо растворяющийся в воде гидрат окиси кальция образует в кристаллизаторе муть. Образующийся водород иногда обладает запахом, обусловленным содержащимися в кальции примесями. Предварительно можно опытным путем установить, какое количество кальция необходимо, чтобы заполнить цилиндр водородом.



Р и с. 2

После окончания опыта убеждаются, что в цилиндре собран водород, а раствор в кристаллизаторе обладает щелочными свойствами.

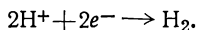
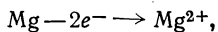
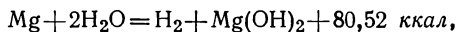
Вместо кристаллизатора можно использовать стакан, а вместо цилиндра — пробирку. Реакцию между кальцием и водой можно ускорить, если взять слегка подогретую воду.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ДЕЙСТВИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАГНИЯ

Амальгама магния разлагает воду на холоду, а металлический магний реагирует с водой только при нагревании.

Опыт. В плоскодонной колбе (рис. 3) объемом 500 мл нагревают до кипения 200 мл воды. Затем колбу закрывают пробкой, сквозь которую пропущена металлическая ложечка и трубка для отвода газообразных продуктов в кристаллизатор с водой. Отводная трубка должна начинаться под самой пробкой.

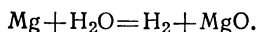
С помощью металлической ложечки в колбу вводят зажженную ленту магния, которая продолжает гореть в парах, разлагая воду с образованием водорода и гидрата окиси магния по уравнению



После того как магний сгорит, воду продолжают кипятить до полного удаления водорода из колбы. Для лучшей конденсации поступающих из колбы паров воды рекомендуется применять большой кристаллизатор с холодной водой.

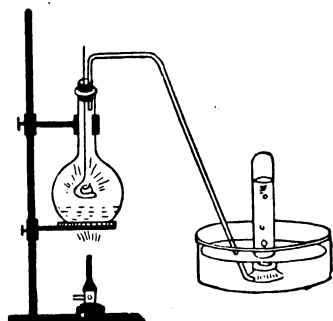
В результате опыта в колбе образуется белый мутный раствор гидрата окиси магния.

Опыт.

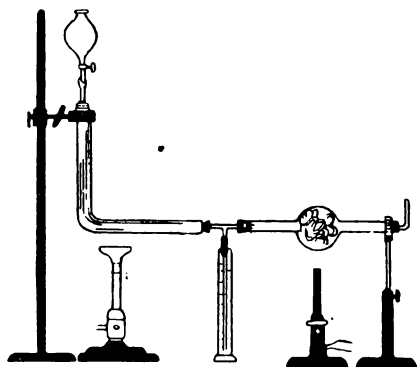


Собирается прибор, схематически показанный на рис. 4.

Такой прибор имеет согнутую под прямым углом медную трубку диаметром около 2 см и длиной каждого колена по 30 см, которая



Р и с. 3



Р и с. 4

служит в качестве генератора пара. В вертикальном колене с помощью корковой пробки укрепляется капельная воронка с приспособлением для счета капель. Горизонтальное колено при помощи корковой пробки соединяется с Т-образной трубкой, которая в свою очередь соединена с цилиндром, служащим в качестве предохранительного клапана, и с тугоплавкой трубкой с шариком. Прибор устанавливается на столе, покрытом асбестом или керамическим материалом.

Для проведения опыта в шарик тугоплавкой трубки вводят магний, а в капельную воронку и цилиндр наливают воду.

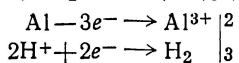
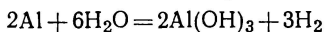
Капельную воронку регулируют так, чтобы вода по каплям поступала в медную трубку, которая нагревается сначала слабо, а затем очень сильно; одновременно нагревается до температуры выше 100° тугоплавкая трубка, чтобы не дать возможности конденсироваться в ней парам воды. Затем нагревается шарик тугоплавкой трубки до тех пор, пока в ней раскалится магний, после чего горелку убирают.

Можно наблюдать, как магний продолжает гореть в парах воды без подогревания извне. Чтобы остановить реакцию, надо прекратить подачу воды. Тугоплавкая трубка с шариком должна остыть в светлом пламени газовой горелки.

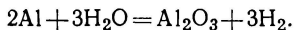
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ ДЕЙСТВИЕМ АМАЛЬГАМЫ АЛЮМИНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

Опыт. В пробирку с водой вводят свежеприготовленную и просушенную амальгаму алюминия; сразу же начинается выделение пузырьков водорода. Пробирку закрывают пальцем, погружают в кристаллизатор с водой и собирают водород.

В этом случае реакция идет по уравнению



Вода в пробирке мутнеет в результате образования гидрата окиси алюминия. При высокой температуре алюминий разлагает пары воды по уравнению



При действии порошка алюминия на кипящую воду в присутствии нескольких капель разбавленного раствора KMnO_4 , взятого в качестве катализатора, бурно выделяется водород.

Приготовление амальгамы алюминия. Чистую алюминиевую пластинку (или проволоку) погружают на непродолжительное время в горячий раствор гидрата окиси натрия, прополаскивают в воде и погружают на 3—4 секунды в раствор нитрата ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Пластинку снова прополаскивают в воде и просушивают фильтровальной бумагой. Алюминий, как элемент более активный, вытесняет ртуть из раствора ее солей с образованием амальгамы.

При работе необходимо иметь в виду, что нитрат ртути ядовит.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРОПУСКАНИЕМ ПАРОВ ВОДЫ НАД РАСКАЛЕННЫМ ЖЕЛЕЗОМ

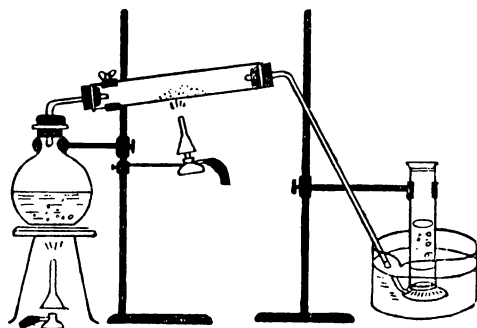


Реакция протекает при температуре не ниже 700° .

Опыт. Необходимы: короткогорлая плоскодонная колба емкостью 100—250 мл, трубка из тугоплавкого стекла длиной 15—20 см, диаметром 1,5 см, отводная трубка, кристаллизатор с водой (пневматическая ванна), стеклянный цилиндр высотой 25—30 см (или пробирка) и две газовые горелки.

Прибор собирается по схеме, приведенной на рис. 5.

В колбу и пневматическую ванну наливают воду, в тугоплавкую трубку насыпают тонкий слой железного порошка и соединяют корковыми пробками, как показано на рис. 5.



Р и с. 5

Перед началом опыта рекомендуется проверить герметичность прибора.

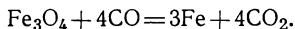
Начинают нагревать тугоплавкую трубку и колбу с таким расчетом, чтобы сначала раскалился железный порошок, а затем начала кипеть вода. При этом начинает энергично выделяться водород, который после удаления из прибора воздуха собирают в цилиндр или пробирки путем вытеснения из них воды.

По окончании работы прекращают нагревание сначала тугоплавкой трубки, а затем колбы и вынимают отводную трубку из пневматической ванны (чтобы избежать засасывания холодной воды в горячую тугоплавкую трубку).

В тугоплавкой трубке наблюдают превращение железа в Fe_3O_4 (черные блестящие кристаллы).

Вместо колбы можно взять реторту емкостью 300—500 мл, а вместо тугоплавкой стеклянной трубки — железную (длиной 30—40 см, диаметром 1—1,5 см, с тонкими стенками и закругленными концами, которые легче закрыть корковыми пробками), медную (длиной 30 см и диаметром 1 см) или фарфоровую (внутренним диаметром 2—2,5 см; в нее помещают кусочки очень тонкой проволоки). Для нагревания этих трубок применяются нагревательные приборы.

Применяемое для опыта железо можно получить восстановлением магнетита окисью углерода при температуре 900° по реакции

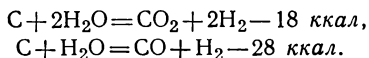


Железо можно получить и восстановлением того же окисла водородом при 570° или водяным газом.

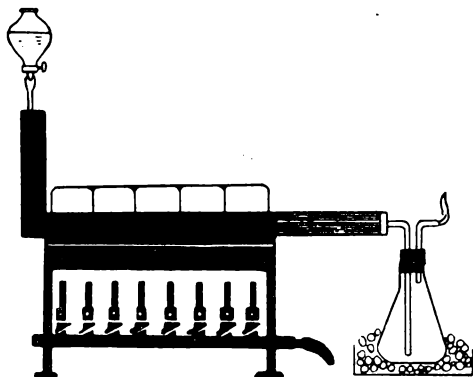
**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПАРОВ ВОДЫ, ПРОПУСКАЕМЫХ
ЧЕРЕЗ СЛОЙ РАСКАЛЕННОГО УГЛЯ**

Если пары воды продувать сквозь слой раскаленного угля при температуре 1000° , образуется смесь водорода с окисью углерода (водяной газ).

Опыт. Водяной газ образуется из водяного пара и угля по реакции



Для изготовления прибора (рис. 6) берут железную трубку, согнутую под прямым углом (диаметр трубки 3 см, длина колен 15 и 40 см). В длинное колено помещают 50 г угля (кокса в виде зерен или гранулированного активированного угля) и закрепляют с двух



Р и с. 6

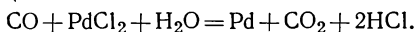
сторон тампонами из стеклянной ваты. К короткому колену с помощью корковой пробки присоединяют капельную воронку с водой, а к длинному — стеклянную трубку, по которой газообразные продукты отводятся в кристаллизатор с водой (пневматическую ванну), где их собирают путем вытеснения воды. Для проведения опыта наливают воду в кристаллизатор, нагревают железную трубку до красного каления и пропускают по каплям воду из капельной воронки сначала медленно, потом быстрее. Газообразные продукты собирают в цилиндры или пробирки только после полного вытеснения воздуха из приборов.

Для прекращения опыта вынимают отводную трубку из кристаллизатора с водой, убирают горелки и перестают подавать воду.

Длинное колено трубы можно соединить с согнутой под прямым углом стеклянной трубкой, через которую газообразные продукты поступают в коническую колбу, охлаждаемую льдом. В пробку,

закрывающую коническую колбу, вставляют также вторую короткую трубку, согнутую под прямым углом.

Чтобы убедиться в том, что в результате реакции выделяются водород и окись углерода, к цилиндру с собранными газообразными продуктами H_2 , CO и CO_2 подносят зажженную лучинку. Сначала наблюдают горение водорода вне цилиндра, затем характерное для окиси углерода голубоватое пламя постепенно перемещается внутрь цилиндра. Если пропускать газообразные продукты через баритовую воду, содержащую $Ba(OH)_2$, образуется белый осадок, свидетельствующий о присутствии углекислого газа. Если струю газообразных продуктов направить на кусочек бумаги, смоченной раствором $PdCl_2$, наблюдают почернение бумаги, указывающее на присутствие окиси углерода. В этом случае имеет место следующая реакция:



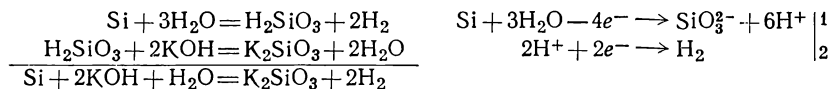
(Появление черного пятна объясняется выделением металлического палладия.)

Убедившись в том, что в выделяющихся газах не содержится примеси воздуха, их можно, не собирая в цилиндры, зажечь у конца трубки. При хорошей работе прибора газ будет гореть непрерывно голубым пламенем.

Для получения чистого водорода смесь газов пропускают через промывные склянки. В одной из них, содержащей раствор $NaOH$, удерживается углекислый газ, в другой, содержащей аммиачный раствор хлорида одновалентной меди, связывается окись углерода.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОГО КРЕМНИЯ НА ВОДУ

В присутствии следов щелочей водород можно получить из воды действием на нее элементарного кремния по реакции, которая протекает в две стадии:

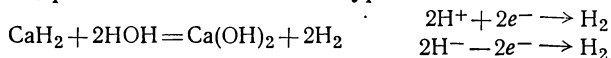


Опыт проводят в пробирке.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ДЕЙСТВИЕМ ГИДРИДА КАЛЬЦИЯ НА ВОДУ

Техническое название гидрида кальция CaH_2 — гидролит.

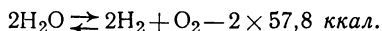
Опыт. При действии гидрида кальция на воду образуется водород и гидрат окиси кальция по уравнению



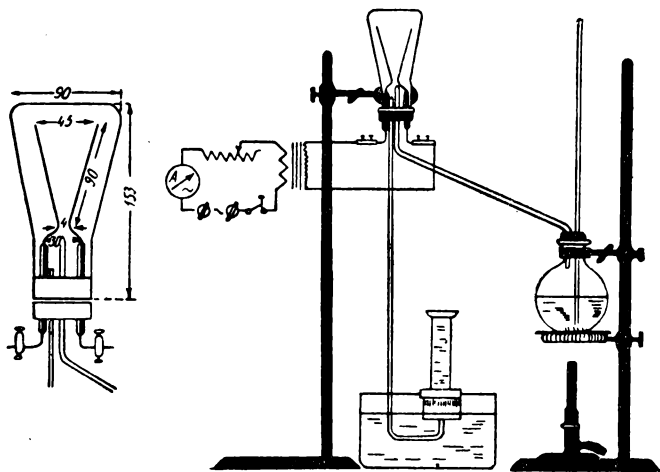
Водород в гидриде кальция электроотрицателен. Вместо гидрида кальция можно взять гидрид натрия или калия. Опыт проводится в пробирке с газоотводной трубкой, по которой водород проходит в кристаллизатор с водой.

Это один из хороших способов получения водорода. Недостатком является относительно высокая стоимость гидрида.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ПАРОВ ВОДЫ



Опыт. Собирают прибор в соответствии с рис. 7. В короткогорлую колбу емкостью 750 мл наливают 300 мл воды и бросают



Р и с. 7

несколько кусочков пористого фарфора. Горлышко колбы закрывают пробкой, через которую проходит длинная предохранительная трубка и трубка для отвода паров.

Предохранительная трубка доходит почти до дна колбы, а отводная начинается у самой пробки и в своей внешней части изгибается таким образом, чтобы конденсирующаяся в ней вода могла легко стекать обратно в колбу.

Верхний конец пароотводной трубки, заканчивающийся в реакционной камере, оттягивают до диаметра 1 мм. Размеры реакцион-

ной камеры указаны на рисунке в миллиметрах. Реакционная камера состоит из широкогорлой конической колбы емкостью 300 мл, закрываемой резиновой пробкой (но лучше корковой, покрытой парафином или смазанной раствором коллодия). Сквозь пробку, в самом центре ее, проходит кончик трубки, через которую поступают пары воды, а сбоку с одной и другой стороны по прямой линии — два медных электрода и трубка, которая служит для отвода газов из реакционной камеры.

Электроды изготавливаются из медной проволоки диаметром 2—3 мм; их форма показана на рисунке. Они вводятся в реакционную камеру при помощи коротких стеклянных трубочек, вставленных в пробку, и закрепляются густой пастой, которую получают путем смешивания в ступке окиси свинца с глицерином. Для лучшего закрепления электродов их надпиливают напильником, вставляют в стеклянные трубки, вводят в них пасту и просушивают при комнатной температуре (при быстрой просушке паста крошится).

Важно, чтобы кончик трубки, через которую пары воды поступают в реакционную камеру, заканчивался у самого узкого места, где электроды подходят друг к другу на расстояние 2,5—4 мм. Трубка, служащая для отвода газов из камеры, начинается у самой пробки; по трубке газы отводятся в пневматическую ванну.

При помощи тщательно изолированных проводов электроды соединяются с трансформатором напряжения 5000—6000 в. Учитывая столь высокое напряжение, опыт необходимо вести осторожно.

После того как вода в колбе закипит и в пневматической ванне перестанут выделяться пузырьки газа, включается ток. Кипение воды регулируют таким образом, чтобы в реакционную камеру поступал непрерывный ток паров и между электродами образовалась яркая дуга, направленная широкой полосой вверх. Кипение воды должно быть непрерывным. С появлением электрической дуги сразу же в пневматической ванне начинают подниматься пузырьки гремучего газа. Его собирают в пробирки или толстостенные цилиндры. Если поднести зажженную спичку к пробирке с гремучим газом, раздается взрыв. Если собрать 2—3 мл гремучего газа (не больше!) в эвдиометр длиной 50 см с платиновыми электродами, можно наблюдать, что после просакивания между электродами искры появляются капельки воды.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

При помощи электролиза можно получить не только особенно чистый водород, но и другие элементы из соединений, находящихся в растворе или расплаве.

Электролиз осуществляется посредством электрического тока; при этом ионы перемещаются к электродам, где они разряжаются, восстанавливаясь у катода и окисляясь у анода. Разрядка ионов у электродов возможна только в том случае, когда напряжение у клемм электролизера (вольтметра) будет превышать потенциал разложения электролита.

Потенциал разложения электролита в нормальном растворе при 25° приблизительно соответствует разности между электродным потенциалом аниона и катиона. Для производства расчетов пользуются данными, приведенными в табл. 1.

Таблица 1

Нормальные потенциалы некоторых металлов и неметаллов в вольтах по отношению к нормальному водородному электроду при температуре 25° и концентрации 1 грамм-ион электролита в 1 л раствора

Элемент	Ион	Потен- циал	Элемент	Ион	Потен- циал
Металлы					
Li	Li ⁺	-3,024	Ni	Ni ²⁺	-0,236
K	K ⁺	-2,924	Sn	Sn ²⁺	-0,140
Ca	Ca ²⁺	-2,763	Pb	Pb ²⁺	-0,126
Na	Na ⁺	-2,714	H ₂	2H ⁺	0,0000
Mg	Mg ²⁺	-2,375	Cu	Cu ²⁺	+0,346
Al	Al ³⁺	-1,670	Cu	Cu ⁺	+0,522
Mn	Mn ²⁺	-1,029	2Hg	Hg ₂ ²⁺	+0,798
Zn	Zn ²⁺	-0,761	Ag	Ag ⁺	+0,799
Fe	Fe ²⁺	-0,441	Au	Au ³⁺	+1,420
Cd	Cd ²⁺	-0,402	Au	Au ⁺	+1,700
Co	Co ²⁺	-0,277			
Неметаллы					
S (тв.)	S ₂ ⁻	-0,48	Cl ₂ (газ)	2Cl ⁻	+1,358
I ₂ (тв.)	2I ⁻	+0,536	F ₂ (газ)	2F ⁻	+2,850
Br ₂ (жидк.)	2Br ⁻	+1,065			

Точное значение потенциала, необходимое для электролиза, складывается из потенциала разложения электролита, омического падения потенциала (которое зависит от сопротивления электролита), падения потенциала в результате эффекта Джоуля или плохих контактов и из величины перенапряжения (для газов, особенно для водорода и кислорода). Если разность потенциалов

источника меньше потенциала разложения электролита, электролиз невозможен.

Количество выделяющегося при электролизе на электродах вещества пропорционально количеству электричества, проходящего через электролит. Равные количества электричества выделяют из различных химических соединений эквивалентные количества вещества. Для выделения 1 грамм-эквивалента любого вещества необходимо пропустить через раствор 96 500 кулонов, т. е. 26,8 ампер-часа электричества.

Количество вещества, выделяемое одним кулоном электричества, называется электрохимическим эквивалентом.

В подвергающемся электролизу водном растворе, кроме ионов электролита, имеются также и ионы H^+ и OH^- . При электролизе эти ионы перемещаются в электрическом поле так же, как и ионы электролита (ионы водорода направляются к катоду, а гидроксильные ионы — к аноду). Следовательно, у катода могут разряжаться положительный ион электролита и водородный ион, образовавшийся при диссоциации молекулы воды.

Чтобы определить, какой из этих ионов будет разряжаться, необходимо знать расположение ионов в ряду электрохимического напряжения, концентрацию их, а также материал, из которого изготовлены электроды.

При одинаковых условиях труднее разряжаются ионы металлов, расположенных в начале ряда напряжений, и легче — благородные металлы. Ионы тем труднее разряжаются, чем левее они находятся от водорода в ряду напряжений. Поэтому в том случае, когда положительными ионами электролита являются ионы активных металлов (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ и др.), у катода будут разряжаться водородные ионы с выделением молекулярного водорода.

При разрядке ионов H^+ концентрация их уменьшается и это приводит к диссоциации новых молекул воды; в результате у катода скапливаются гидроксильные ионы и раствор становится щелочным.

При электролизе водных растворов солей цинка, железа, никеля (которые находятся в ряду напряжений левее водорода) могут выделяться соответствующие металлы, а не водород. Этому способствует небольшая концентрация водородных ионов по сравнению с концентрацией ионов металла в электролите и правильный подбор материала для изготовления электродов.

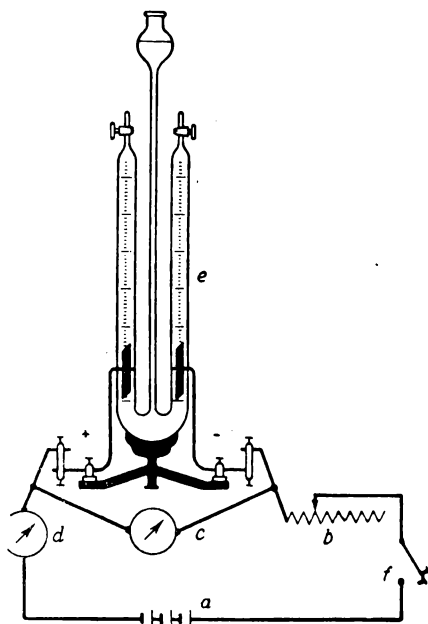
В процессе электролиза к аноду направляются отрицательные ионы электролита и гидроксильные ионы. Если отрицательные ионы содержат кислород, например SO_4^{2-} , NO_3^- и т. д., то у анода легче разряжаются гидроксильные ионы и выделяется газообразный кислород.

При разрядке гидроксильных ионов образуются нейтральные группы OH , которые сразу же превращаются в молекулы воды

и кислорода по схеме



По мере разрядки ионов OH^- диссоциируют новые молекулы воды и, следовательно, у анода накапливаются ионы водорода.



Р и с. 8

Если отрицательные ионы не содержат в своем составе кислород, например Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , то разряжаются на аноде они сами, а не гидроксильные ионы, труднее теряющие заряд.

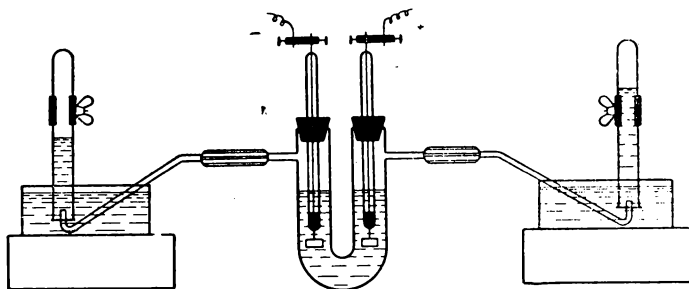
Аппарат для электролиза называется вольтметром или электролизером. На рис. 8—13 показаны наиболее часто встречающиеся подобные аппараты; некоторые из них могут быть изготовлены в лаборатории собственными силами.

Основные части вольтметра:

а) сосуд из различного материала (стекла, меди, никеля или фарфора) наиболее подходящей для этой цели формы;

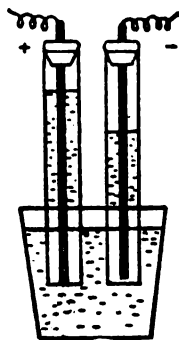
б) электроды, которые могут быть платиновыми, угольными, никелевыми, железными, медными и др. (приводятся в порядке их предпочтения); они изготавливаются в виде стержней, проволок или пластинок.

Для электролиза, кроме вольтметра, необходимы следующие приборы: регулируемое сопротивление, амперметр (включаемый

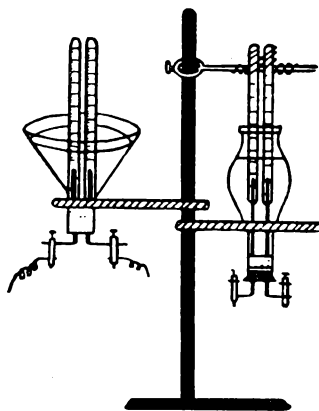


Р и с. 9

в цепь для измерения силы тока), вольтметр (включаемый параллельно для измерения разности потенциалов между электродами



Р и с. 10



Р и с. 11

вольтметра), источник электрического тока и изолированные провода.

Собрать подобную установку можно по схеме, представленной на рис. 8. Обозначения на схеме: *a* — источник постоянного тока (например, аккумуляторная батарея на 6 в); *b* — реостат (переменное сопротивление на несколько ом для регулирования напряжения вольтметра); *c* — вольтметр для постоянного тока (на 5—10 в); *d* — амперметр; *e* — вольтметр; *f* — выключатель.

Источниками электрической энергии служат аккумуляторы, элементы Грене, Лекланше, Бунзена, батарейки для карманного

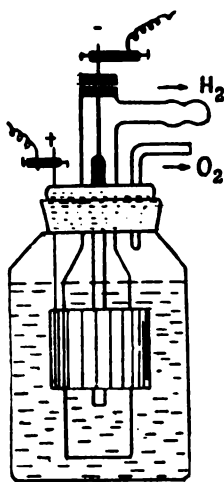


Рис. 12

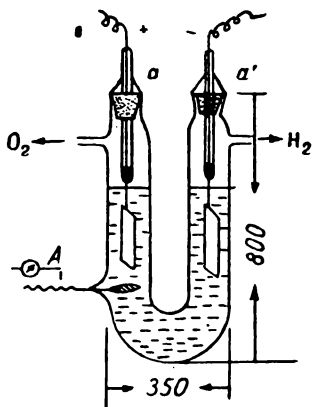


Рис. 13

фонаря (для увеличения разности потенциалов их соединяют последовательно), генератор постоянного тока или пропущенный через выпрямитель ток от электрической сети.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА РАЗЛИЧНЫХ ВОЛЬТАМЕТРОВ

Вольтметр Гофмана (см. рис. 8) с платиновыми электродами в форме пластинки 1×2 см, толщиной 0,05 мм.

Прибор наполняют раствором какого-либо электролита, например H_2SO_4 (1 : 10). Раствор наливают через центральную трубку при открытых кранах до тех пор, пока из обеих градуированных трубок не будет вытеснен весь воздух; затем закрывают краны и пропускают электрический ток.

Преимущество этого прибора заключается в том, что при электролизе водород и кислород выделяются в разных трубках, а также в том, что объем выделившегося газа можно непосредственно измерить. Недостатком прибора является его высокое сопротивление из-за большого расстояния между электродами, вследствие чего необходимо применять более мощные источники энергии.

Вольтметр Рейнбольда (см. рис. 9) состоит из U-образной трубки с боковыми отводами и платиновыми, никелевыми, медными, железными, угольными и другими электродами.

Выделяющиеся водород и кислород по отводным трубкам поступают в кристаллизатор с водой, где эти газы собирают в наполненные водой пробирки.

Вольтметр Вайнштейна (см. рис. 10) состоит из стакана с раствором электролита и двух стеклянных трубок с угольными (карандашный графит), никелевыми, железными или другими электродами.

На рис. 11 изображены *самодельные вольтметры*. В качестве сосудов для электролиза в них используется воронка или ламповое стекло. Электроды в обоих приборах могут быть угольными, никелевыми, железными, медными и т. д. Выделяющиеся газы собирают в мерные пробирки.

Перед началом электролиза сосуды наполняют на $\frac{4}{5}$ объема раствором электролита, затем над каждым электродом устанавливают перевернутые вверх дном мерные пробирки, до верха заполненные электролитом.

ИЗМЕРЕНИЕ ОБЪЕМА СОБРАННОГО В ПРОБИРКЕ ГАЗА

Так как уровень жидкости в вольтметре и пробирках нельзя установить одинаковым, то и нельзя в таком случае точно измерить объем газа. Однако ошибка в измерении будет настолько малой, что ею можно пренебречь.

Предположим, что в пробирке находится 10 мл газа, а уровень электролита в пробирке на 10 см выше уровня электролита в сосуде, в результате чего газ в пробирке находится под давлением ниже атмосферного.

При давлении, равном одной атмосфере (760 мм рт. ст. или 9000 мм вод. ст.), газ в пробирке будет находиться под давлением $9000 - 10 = 8990$ мм вод. ст. Известно, что объем газа станет во столько раз меньше, во сколько раз атмосферное давление будет больше, чем давление, под которым находится газ, т. е. $9000 : 8990 = 1,011$ раза. Следовательно, объем газа в пробирке будет равным $10 : 1,011 = 9,99$ мл; ошибка, таким образом, незначительная — она составит 0,01 мл.

Вольтметр, изображенный на рис. 12, состоит из стеклянной банки вместимостью 2—4 л с электродами из никелевых стержней или пластин (обычно анод бывает никелевый, а катод железный и реже из мягкой стали). Анод соединен с внешней цепью никелевым проводом. В этом приборе электродные пространства разделены.

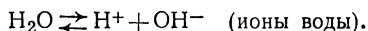
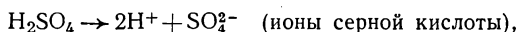
Изображенный на рис. 13 вольтметр состоит из U-образной трубки, изготовленной из химически стойкого стекла с боковыми отводами, по которым удаляются образующиеся у электродов газы. Электроды из никелевой проволоки или пластинки вводятся через концы трубки (a, a'), закрытые каучуковыми пробками. Под анодом

находится дополнительный никелевый катод в форме сетки, соединенный при помощи платиновой проволоки. Дополнительный электрод питается силой тока, в 20—25 раз меньшей, чем основные электроды. Выделяющийся у дополнительного электрода водород препятствует растворению кислорода в электролите, благодаря чему создаются условия для получения относительно чистого водорода у основного катода, но выделяющийся кислород содержит примеси водорода.

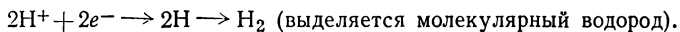
Для электролиза обычно применяют следующие растворы:

1. Разбавленный (1 : 10) раствор H_2SO_4 , который получают из концентрированной 96%-ной H_2SO_4 (уд. вес 1,84).

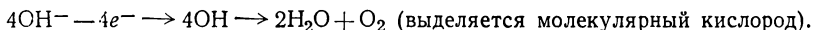
При платиновых или угольных электродах электролиз идет по следующей схеме:



У катода:



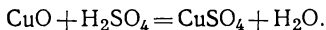
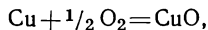
У анода:



Гидроксильные ионы разряжаются, в то время как ионы кислотных остатков SO_4^{2-} не изменяются. Разрядка ионов OH^- приводит к диссоциации новых молекул воды, поэтому у анода скопляются ионы водорода.

При медных, железных, никелевых электродах или электродах из другого окисляемого металла (или сплава) у анода кислород не выделяется, а образуются кислородные соединения соответствующего металла.

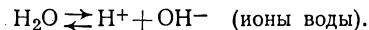
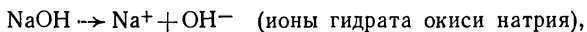
Например, при медном электроде в начале электролиза наблюдается почернение электрода в результате образования окиси меди CuO , затем вокруг электрода раствор постепенно начинает окрашиваться в синий цвет образующимся сульфатом меди; при этом протекают следующие реакции:



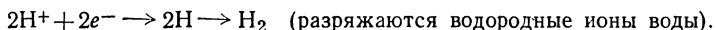
Катоды могут быть не только платиновыми и угольными; их можно изготавливать также из никеля, железа или другого окисляемого металла (или сплава), так как между образовавшимся водородом и металлом электрода вторичных продуктов не образуется.

2. 10—35%-ный (по весу) раствор NaOH или KOH .

Электролиз в этом растворе идет по схеме:

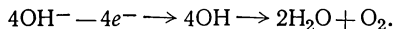


У катода:



При этом диссоциируют новые молекулы воды, накаплиются ионы OH^- и раствор приобретает щелочной характер.

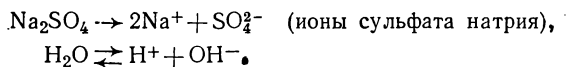
У анода:



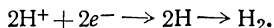
В процессе электролиза щелочных растворов у электродов образуется пена, затрудняющая измерение объемов газов. Чтобы предотвратить образование пены, добавляют одну пятую часть по отношению к объему электролита 95%-ного спирта.

3. 10%-ный (по весу) раствор Na_2SO_4 или K_2SO_4 .

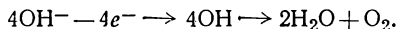
Электролиз сульфата натрия происходит по схеме:



У катода:



У анода:

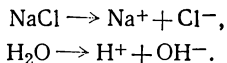


Таким образом, у катода выделяется молекулярный водород и образуется гидрат окиси натрия, а у анода выделяется молекулярный кислород и образуется серная кислота.

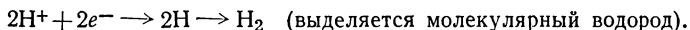
При пользовании U-образным вольтметром наличие гидрата окиси натрия и серной кислоты можно выявить при помощи нейтрального раствора лакмуса.

4. 26%-ный (по весу) раствор NaCl .

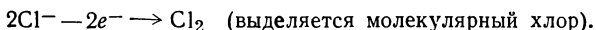
Схема электролиза:



У катода:



У анода:



Опыт описан в разделе электролитического получения хлора.

Для электролитического получения водорода в промышленности отдают предпочтение электролизу щелочных растворов с использованием железных электродов. В этом случае затрачивается меньше энергии, чем при электролизе кислых растворов, так как для выделения водорода у железного катода необходимо меньшее пере-напряжение, чем для выделения его на платиновом электроде.

Для предупреждения карбонизации раствора гидрата окиси натрия (или калия) его покрывают слоем парафинового масла.

Анодное и катодное пространства разделяют перегородкой из асбеста, пористого фарфора и т. п.

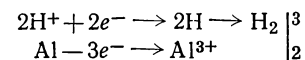
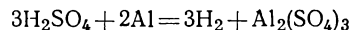
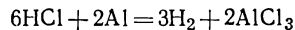
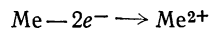
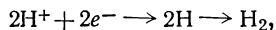
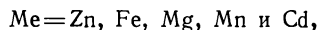
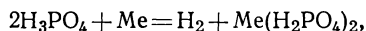
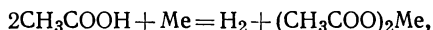
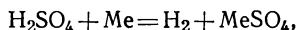
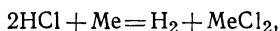
II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ВОДОРОДНОГО ИОНА КИСЛОТ

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СОЛЯНОЙ, СЕРНОЙ, ОРТОФОСФОРНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТ ДЕЙСТВИЕМ ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, МАГНИЯ, МАРГАНЦА, АЛЮМИНИЯ, КАДМИЯ И Т. Д.

Для постановки опытов необходимы следующие растворы: 1 : 1 или 3 н. HCl, 1 : 5 или 3 н. H₂SO₄, 3 н. H₃PO₄ и 30%-ная CH₃COOH.

Металлы применяют в виде стержней, кусочков, зерен, пластинок, тонких листочков, ленты, стружек, опилок и реже в виде порошка.

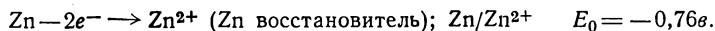
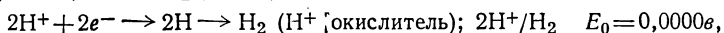
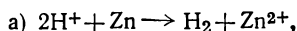
При этом происходят следующие окислительно-восстановительные реакции:



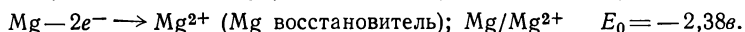
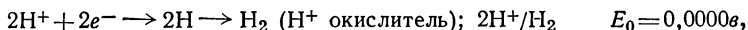
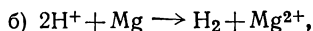
Все эти окислительно-восстановительные реакции возможны, так как разность нормальных потенциалов окисления — восстановления (потенциал окислителя минус потенциал восстановителя) имеет положительное значение.

При получении водорода расчет разности потенциалов на основе ионных реакций с учетом нормальных потенциалов E_0 в вольтах (по отношению к нормальному водородному электроду) при температуре 25° и концентрации электролита один грамм-ион в литре

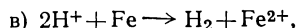
производится следующим образом:



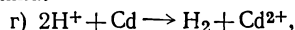
Разность потенциалов составляет $0,0000 - (-0,76) = +0,76\text{ в}$; реакция возможна.



Разность потенциалов составляет $0,0000 - (-2,38) = +2,38\text{ в}$; реакция возможна.



Разность потенциалов составляет $0,0000 - (-0,44) = +0,44\text{ в}$; реакция возможна.



Разность потенциалов составляет $0,0000 - (-0,402) = +0,402\text{ в}$; реакция возможна.

Из-за гидратации ионов цинка (образующихся при получении водорода действием цинка на разбавленные H_2SO_4 , HCl или другие кислоты) положительные ионы вокруг металла тормозят действие ионов H^+ кислоты на цинк и реакция образования водорода идет медленно.

Выделение водорода усиливается, если добавить немного раствора или кристаллик CuSO_4 , так как в этом случае создаются условия гальванической пары $\text{Cu} - \text{Zn}$, в которой цинк является расходующимся металлом.

Опыты. Действуют различными металлами сначала на одну кислоту, затем на другую и т. д. и отмечают, какие реакции с практической точки зрения являются лучшими и худшими для получения водорода.

Одновременно сравнивают взаимодействие между металлами и различно разбавленными кислотами, а также взаимодействие между одним и тем же металлом и разными кислотами.

Для получения небольших количеств водорода упомянутые выше опыты проводят в пробирке или небольшом стакане с приблизительно равными количествами реактивов.

Для получения постоянного тока водорода пользуются аппаратами Киппа, Вульфа, Сен-Клер Девиля, Кюльмана, а также самодельными аппаратами. Ниже описываются эти аппараты и приводятся указания о работе каждого из них.

Аппарат Киппа (рис. 14) состоит из двух разъемных сосудов. Верхний сосуд *A* при помощи конической шейки соединен с нижним сосудом, имеющим сужение посередине. Коническая шейка верхнего сосуда *A* проходит через шар *B* и заканчивается почти у самого дна резервуара *C*. В сужении нижнего сосуда, между *B* и *C*, помещается каучуковая пластинка или медная сетка с отверстием посередине, через которое проходит коническая шейка верхнего сосуда *A*.

В верхнем сосуде имеется предохранительная воронка *S*; в верхней части нижнего сосуда — отводная трубка *b* с краном *R*, а внизу в резервуаре *C* — тубус *r*, закрытый резиновой пробкой (вместо нее можно установить трубку с краном).

В верхнюю часть нижнего сосуда *B* через отверстие *b* помещают гранулированный цинк. Закрывают тубус *r*, открывают кран *R* и наливают через верхний сосуд *A* раствор (1 : 1) HCl до тех пор, пока соляная кислота не войдет в соприкосновение с цинком, затем закрывают кран *R* и добавляют еще немного соляной кислоты. При соприкосновении соляной кислоты с цинком выделяется водород, который уходит по газоотводной трубке при открытом кране *R*, а при закрытом кране накапливается в верхней части нижнего сосуда *B* и вытесняет соляную кислоту в резервуар *C*, а оттуда — в верхний сосуд *A*.

Таким образом, при помощи открывания и закрывания крана *R* легко можно получать необходимое количество водорода.

После того как в аппарат будет налита соляная кислота, следует в верхнее отверстие сосуда *A* вставить предохранительную воронку, в изгибе которой содержится дистиллированная вода для поглощения паров HCl .

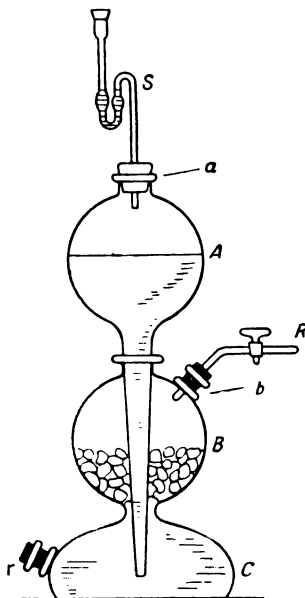
Благодаря удобству пользования этим аппаратом он получил широкое применение в лабораторной практике. С его помощью можно создавать непрерывный ток водорода, который можно также в любой момент прекратить. Аппарат Киппа применяют для получения и других газов при взаимодействии твердого вещества с жидким в условиях обычной температуры. Вместо соляной кислоты можно пользоваться раствором серной кислоты (1 : 5).

Аппарат Вульфа (рис. 15). В среднее горлышко трехгорлой склянки Вульфа с гранулированным цинком вставляют капельную воронку с разбавленной HCl .

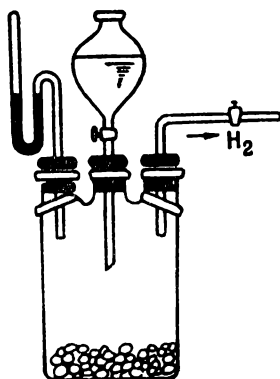
В одно из боковых горлышек вставляют отводную трубку, в другое — ртутный манометр, указывающий на давление газа в склянке.

Ток водорода регулируется поступлением соляной кислоты из капельной воронки.

Аппарат Сен-Клер Девиля (рис. 16) состоит из двух сосудов *A* и *B* одинаковой вместимости (1—2 или 7—8 л), сообщающихся между собой при помощи резиновой трубки. В сосуд *A* вводят



Р и с. 14



Р и с. 15

какой-либо не реагирующий с соляной кислотой материал (куски угля, дерева, стекла), на который насыпают цинк, а в верхнее горлышко вставляют стеклянную отводную трубку с краном.

В сосуд *B* наливают раствор (1 : 1) HCl .

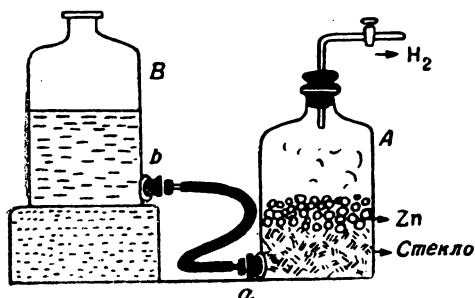
При поднятии сосуда *B* на уровень выше сосуда *A* соляная кислота вступает в контакт с цинком и начинается выделение водорода, а при опускании сосуда выделение водорода прекращается. Серной кислотой при работе с этим аппаратом пользоваться нельзя, так как образующийся в результате реакции сульфат цинка кристаллизуется в резиновой трубке и закупоривает ее.

Этим аппаратом в отличие от других можно пользоваться для получения газа под давлением.

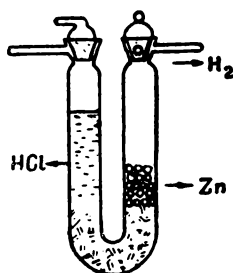
Аппарат Кюльмана (рис. 17) дает возможность получать постоянный ток небольшого количества водорода.

Аппарат состоит из U-образной трубки с притертыми стеклянными пробками в виде крана на обоих коленях. В изгиб трубки

помещают битое стекло или медную сетку, изогнутую в виде спирали. На осколки стекла в правое колено трубки насыпают гранулированный цинк и закрывают кран этого колена. В левое колено



Р и с. 16



Р и с. 17

наливают раствор (1 : 1) HCl и оставляют открытым кран этого колена.

Для включения аппарата открывают кран правого колена и собирают выделяющийся водород.

При закрывании крана зажим закрывают и реакция прекращается. Вытесняет кислоту в левое колено трубки и реакция прекращается.

САМОДЕЛЬНЫЕ АППАРАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ТОКА ВОДОРОДА

Изображенный на рис. 18 прибор состоит из склянки, в которую наливается разбавленная HCl , и вмонтированной пробирки для гранулированного цинка, имеющей отверстия.

Аппарат включают открыванием зажима на отводной трубке. После окончания опыта зажим закрывают и реакция прекращается.

Для введения отводной трубки в пробирку, а пробирки в горлышко склянки пользуются резиновыми пробками или специальными кольцами.

Если заменить склянку конической колбой, а отводную трубку — прямой трубкой с оттянутым верхним концом, получим аппарат, изображенный на рис. 19. Включение аппарата производят опусканием пробирки с металлом в соляную кислоту, налитую в коническую колбу; при поднятии пробирки аппарат выключается.

Составленный из промывной склянки Тищенко прибор (рис. 20) прост и удобен в обращении.

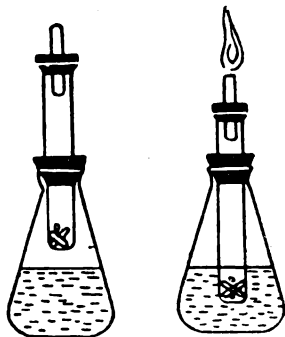
Аппарат, изображенный на рис. 21, состоит из стеклянного цилиндра с разбавленной соляной кислотой и широкой стеклянной

трубки в форме лампового стекла (в трубку помещают гранулированный цинк). Верхний конец широкой трубки закрыт резиновой пробкой, через которую проходит газоотводная трубка с краном. Нижний ее конец также закрыт резиновой пробкой, через которую проходит короткая прямая трубка и длинная трубка, изогнутая на 180° , как показано на рисунке.

При открывании крана через изогнутую трубку к цинку проходит разбавленная соляная кислота; через короткую трубку в цилиндр



Р и с. 18



Р и с. 19

стекает более тяжелый раствор, образующийся в результате реакции; через отводную трубку выходит выделяющийся водород. При закрывании крана выделение водорода прекращается.

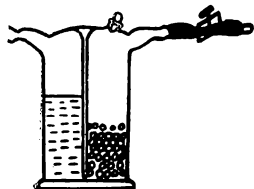
На рис. 22 изображены еще три прибора, которые легко сделать самим. Коническую колбу можно заменить простой плоскодонной колбой или банкой, а пробирки с боковой трубкой — колбой Бунзена или Вюрца. Получаемый при помощи этих аппаратов водород может быть использован для проведения опытов по испытанию свойств этого газа.

Опыт. На основании реакций между металлическим цинком и соляной, ортофосфорной и уксусной кислотами можно экспериментально установить активность кислот по скорости выделения водорода. Необходимый для этого прибор изображен на рис. 23.

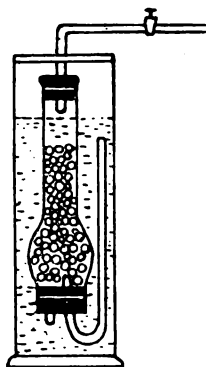
В три колбочки емкостью 100—150 мл наливают 5 н. растворы соляной, ортофосфорной и уксусной кислот. Бросив в колбочки по одинаковому кусочку цинка или магния, быстро закупоривают их резиновыми пробками с газоотводными трубками.

Свободные концы изогнутых, как показано на рисунке, газоотводных трубок подводятся под бюретки, опрокинутые в большой кристаллизатор с водой. Наиболее быстро выделяется водород из колбы с соляной кислотой, наиболее медленно — из колбы

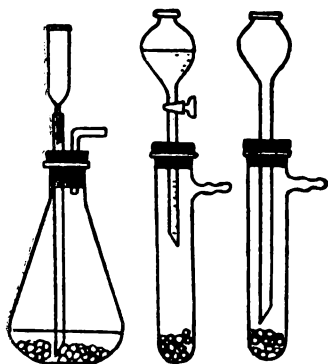
с уксусной кислотой, что согласуется со степенью диссоциации этих кислот. По мере разбавления растет степень диссоциации всех



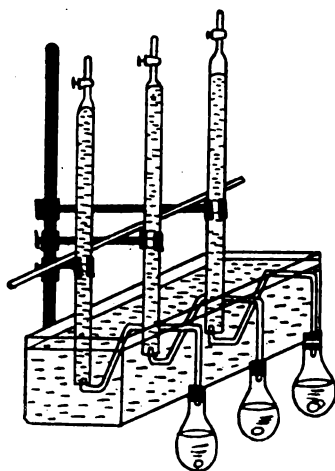
Р и с. 20



Р и с. 21



Р и с. 22



Р и с. 23

электролитов, поэтому уменьшается разница и между активностью кислот.

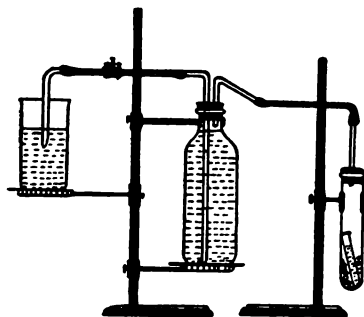
Действие кислоты определяется концентрацией находящихся в ее растворе ионов водорода, а последняя зависит как от степени диссоциации, так и от общей концентрации кислоты. Концентрация водородных ионов в разбавленных растворах всегда меньше, чем в концентрированных.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТОВ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ, ТАКИХ, КАК ЦИНК, МАГНИЙ, АЛЮМИНИЙ, НАТРИЙ И Т. Д., ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИХ С КИСЛОТАМИ (ИЛИ СПИРТОМ В СЛУЧАЕ НАТРИЯ)

Измеряют количество водорода, выделившегося при взаимодействии между точно взвешенным количеством металла и кислотой (или спиртом C_2H_5OH в случае натрия).

Опыт. Собирают прибор в соответствии с рис. 24.

В горлышко склянки емкостью 1 л, почти полностью заполненной дистиллированной водой, плотно вставляют резиновую пробку,



Р и с. 24

через которую проходят две стеклянные трубки. Одна из них начинается внутри склянки под самой пробкой и при помощи короткой резиновой и стеклянной трубок соединяется с широкой пробиркой.

Вторая трубка доходит почти до дна склянки; трубка изогнута под прямым углом и снаружи при помощи резиновой трубки соединена с другой стеклянной трубкой, имеющей оттянутый конец. На резиновой трубке укрепляется зажим.

В широкую пробирку вводят точно взвешенное количество цинка (0,50—0,80 г) и маленькую пробирку с 15—20 мл разбавленного (1 : 1) раствора соляной кислоты, в которую для ускорения реакции бросают маленький кристаллик $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Маленькую пробирку устанавливают в большой таким образом, чтобы кислота могла вступать в соприкосновение с цинком по желанию экспериментатора.

Широкую пробирку укрепляют на штативе.

Перед началом опыта прибор проверяют на герметичность. Для этого через свободный конец оттянутой трубки вдвуют воздух до тех пор, пока уровень воды в длинной трубке внутри склянки не понизится на несколько сантиметров, затем закрывают зажим на резиновой трубке.

Если в течение минуты уровень воды в трубке заметно не повысится, прибор можно считать герметичным.

После того как прибор собран и проверена его герметичность, уравнивают давление в склянке с внешним давлением. Для этого открывают зажим, через оттянутую трубку всасывают воду до тех пор, пока она не заполнит всю трубку, затем закрывают зажим, опускают оттянутую трубку в стакан, почти наполненный водой, открывают зажим и поднимают стакан таким образом, чтобы вода в склянке и стакане была на одинаковом уровне. После этого закрывают зажим, вынимают оттянутую трубку, вытирают ее с внешней стороны и подставляют сухой, предварительно взвешенный на технических весах стакан емкостью 500 мл.

Для проведения опыта открывают зажим и наклоняют широкую пробирку так, чтобы содержащаяся в малой пробирке кислота вылилась на цинк. Выделяющийся водород вытесняет воду, и она переливается в стакан через оттянутый конец трубки, которую не вынимают из воды до окончания реакции.

Реакцию между HCl и цинком можно ускорить легким подогреванием широкой пробирки.

После охлаждения прибора поднимают стакан таким образом, чтобы вода в стакане и склянке была на одном уровне, и закрывают зажим. Взвешивают стакан с водой и по разности в весе узнают вес воды. Число граммов воды будет равно числу миллилитров полученного водорода.

Отмечают давление воздуха и его температуру в рабочей комнате и рассчитывают объем газа при нормальных условиях.

Вес полученного водорода находят по уравнению

$$m = \frac{PVM}{RT}$$

$$M = 2,016; \quad R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{град} = 62\,400 \text{ мл} \cdot \text{мм рт. ст.} / \text{град}.$$

Количество цинка в граммах, затраченное при получении 1 г водорода, будет равно его эквиваленту.

Вместо описанного прибора можно использовать другой прибор, изображенный на рис. 25, который позволяет непосредственно в измерительном стакане определить объем выделившегося водорода. Для опыта можно брать вместо цинка магний или алюминий.

Опыт. Прибор (рис. 26) состоит из двух длинных стеклянных трубок, соединенных между собой резиновой трубкой.

Верхний конец градуированной трубки (бюретки) соединен с пробиркой при помощи резиновой трубки со стеклянными накопниками, которые проходят через резиновые пробки, закрывающие горлышко пробирки и градуированной трубки.

Верхний конец неградуированной трубки открыт.

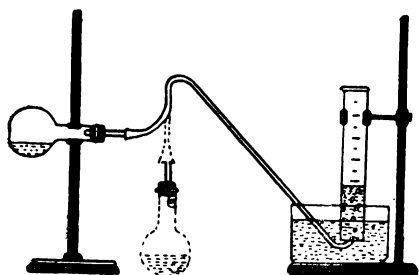
Перед началом опыта проверяют собранный прибор на герметичность. Прибор считают герметичным, если при поднимании или опускании открытой трубки не замечается резкого изменения уровня воды в закрытой трубке.

Затем приводят воду в обеих трубках к одинаковому уровню, точно отметив деление, у которого находится вода в бюретке.

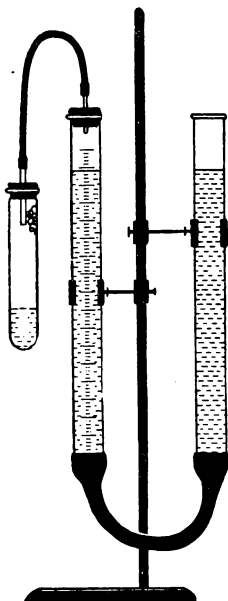
В пробирку при помощи воронки наливают 3—4 мл разбавленной HCl таким образом, чтобы не смочить стенки верхней части пробирки.

Держа пробирку в наклонном положении, кладут кусочек точно взвешенного цинка на ее сухую стенку. Затем, закрыв пробирку, стряхивают цинк в соляную кислоту.

Выделяющийся водород вытесняет воду из бюретки в неградуированную трубку. После окончания реакции и



Р и с. 25



Р и с. 26

остывания пробирки воду в обеих трубках приводят к одинаковому уровню.

Отмечают и записывают объемы водорода в бюретке; записывают также показания барометра и термометра в рабочей комнате.

Зная вес взятого цинка, уровень воды в бюретке до и после реакции (объем водорода в миллилитрах), температуру и атмосферное давление рабочей комнаты, можно вычислить грамм-эквивалент цинка.

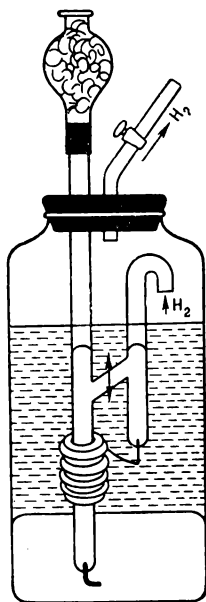
Принимая во внимание, что водород собран над водой, при расчетах необходимо учитывать парциальное давление ее паров.

В этом опыте также можно вместо цинка пользоваться магнием или алюминием.

При определении эквивалента натрия вместо кислоты пользуются спиртом (не водой!). Кусочек натрия берется весом приблизительно 0,05—0,06 г, его просушивают фильтровальной бумагой.

ПОЛУЧЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ТОКА ЧИСТОГО ВОДОРОДА ПОСРЕДСТВОМ
ОБРАЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ПАРЫ: ПЛАТИНА — АМАЛЬГАМА ЦИНКА
В 15 %-НОЙ HCl

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 27. Горлышко банки емкостью 1—1,5 л, содержащей амальгаму цинка Hg: Zn (9 : 1) и 15 %-ный раствор HCl , закрывают резиновой пробкой, через которую проходят две трубки. Первая трубка лишь слегка



Р и с. 27

выступает из нижнего уровня пробки и во внешней своей части снабжена краном. Она служит для отвода выделяющегося водорода.

В закрытый нижний конец второй трубки, доходящей почти до дна банки, впаяна платиновая проволока. Эта длинная трубка соединена с параллельной более короткой трубкой, открытый верхний конец которой изогнут на 180° , а в нижний закрытый ее конец также впаяна платиновая проволока, соединенная с платиновой спиралью, обернутой вокруг более длинного конца трубки.

В длинную трубку наливают ртуть до тех пор, пока она через боковое ответвление не попадет также и в короткую трубку и уровень ее не станет немного выше бокового ответвления.

Длинная трубка с шарообразной воронкой в ее верхнем конце предохраняет от выливания ртути из прибора.

При открытии крана из прибора удаляется водород, образовавшийся в результате действия гальванической пары: платина — амальгама цинка в 15%-ном растворе HCl. Платиновая спираль, ртуть в трубках, амальгама цинка и раствор HCl составляют замкнутую цепь.

При замыкании цепи Pt — амальгама цинка у платиновой спирали начинается интенсивное выделение водорода. В результате реакции расходуется амальгама цинка и в банке остается одна ртуть.

При закрывании крана выделение водорода прекращается; это происходит потому, что водород в банке выталкивает ртуть из короткой трубки в длинную, и таким образом размыкается электрическая цепь.

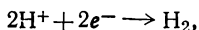
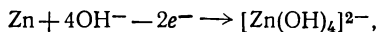
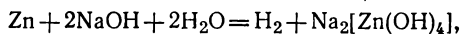
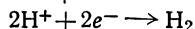
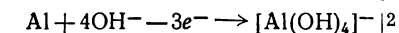
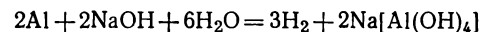
Амальгаму цинка Hg — Zn (9 : 1) получают прибавлением 9 вес. ч. ртути к 1 вес. ч. расплавленного при 450° цинка с последующим охлаждением при помешивании; полученная амальгама имеет вид жидкой кашицы *.

III. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОСНОВАНИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ИОНА ВОДОРОДА АЛЮМИНИЕМ, КРЕМНИЕМ, ЦИНКОМ И ОЛОВОМ

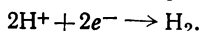
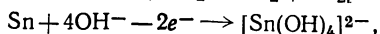
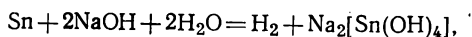
Опыт. Берут 20—30%-ный раствор NaOH (или KOH), насыщенный раствор Ca(OH)₂ (или Ba(OH)₂) и перечисленные выше металлы в виде зерен, кусочков, пластинок, листочков или порошка. С разбавленными растворами опыт проводят при подогревании.

Водород этим способом получают в пробирке с отводной трубкой, по которой его направляют в кристаллизатор с водой; можно пользоваться и самодельным прибором, допускающим подогревание.

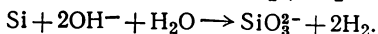
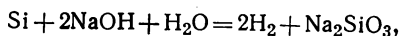
Если бросить кусочек алюминия, цинка или олова в раствор гидрата окиси натрия, выделяется водород и образуется соответствующее гидроксисоединение по реакции



* Опыт проводится под тягой во избежание попадания паров ртути в помещение.— *Прим. ред.*



При действии кремния на гидрат окиси натрия образуется метасиликат натрия и водород по реакции



Водород, получаемый действием цинка или алюминия на основания, чище, чем водород, получаемый действием тех же металлов на разбавленные кислоты. Вместо алюминия или цинка можно взять так называемый сплав Деварда (50% Cu, 45% Al и 5% Zn). Этот сплав в ступке легко растирается в порошок, из воды он выделяет водород на холоду.

ОЧИСТКА ВОДОРОДА

Загрязняющими примесями водорода считаются пары воды, следы кислорода, двуокись серы, соляная кислота, углекислый газ, азот, водородные соединения фосфора, мышьяка, сурьмы, серы и селена.

Меньше всего примесей содержит водород, получаемый электролитическим способом, поэтому таким водородом зачастую можно пользоваться без очистки. Хотя наличие влаги в водороде не вызывает каких-либо трудностей в работе, однако при восстановлении хлоридов водород не должен содержать следов паров воды или кислорода, так как при наличии этих примесей хлориды могут превратиться в окислы.

Электролитический водород очищают путем пропускания через сильно нагретую фарфоровую трубку с катализатором (платинированной или палладированной асбестом), ускоряющим соединение следов кислорода с водородом, а затем через осушительные колонки.

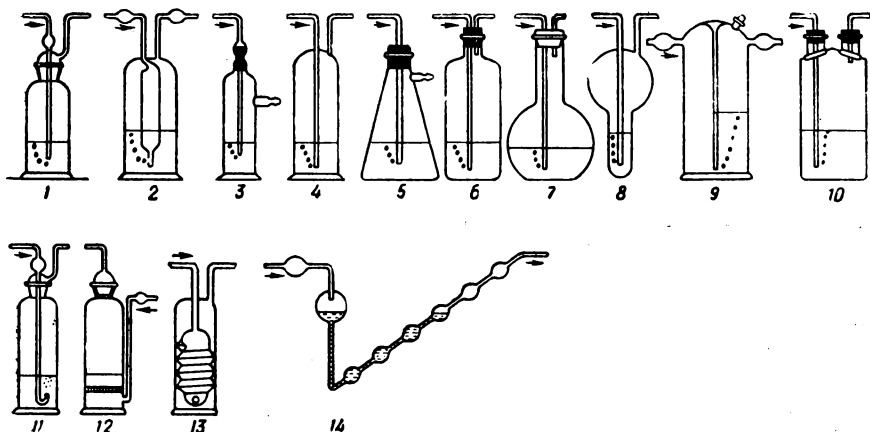
Чтобы очистить водород, полученный другими способами, его следует пропустить через промывные склянки и осушительные колонки или трубки. Различные виды промывных склянок, в которые наливают растворы KOH, NaOH, HgCl₂, Pb(NO₃)₂, Ag₂SO₄, щелочной раствор KMnO₄, кислый раствор K₂Cr₂O₇ и т. д., показаны на рис. 28.

На рис. 29 показаны различные осушительные колонки и трубки. В качестве обезвоживающих применяются следующие вещества: CaCl₂, CaO, NaOH, KOH, MgO, P₂O₅, H₂SO₄ (конц.), силикагель и др. P₂O₅ зачастую наносят на стеклянную вату или силикагель,

а для осушения жидкой серной кислотой пользуются промывной склянкой.

Промывная склянка с водой удерживает примеси, растворяющиеся в воде (газообразный HCl , SO_2 и др.).

Промывные склянки со щелочными растворами удерживают SO_2 , H_2S , H_2Se , H_4Si , HCl , а с окислителями — удерживают вещества, обладающие восстановительными свойствами, такие, как H_2S , AsH_3 , PH_3 , SbH_3 .



Р и с. 28. Различные виды промывных склянок.

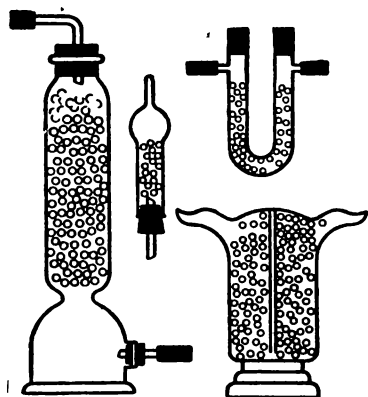
1 — Дрекслея; 2 — Мюнке; 3 — 7 — самодельные; 8 — Острогевича; 9 — Тищенко; 10 — Вульфа; 11—12 — с пористой пластинкой; 13 — со змеевиком; 14 — шариковый.

(Раствор с окислительными свойствами можно приготовить, добавив к 1 л дистиллированной воды 100 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 50 г концентрированной H_2SO_4 .)

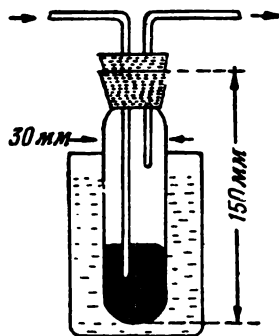
Осушительные колонки, наполненные различными твердыми обезвоживающими веществами, удерживают содержащиеся в водороде следы воды. Чтобы увеличить площадь соприкосновения, зачастую их наполняют осколками стекла или стеклянными шариками, смоченными концентрированной серной кислотой.

Для просушки водорода его обычно пропускают через промывную склянку, наполненную концентрированной серной кислотой, а также через нагретую до $400\text{--}450^\circ$ фарфоровую трубку с платинированным (или палладированным) асбестом и осушительные колонки с безводным CaCl_2 (KOH или P_2O_5 на стеклянной вате) или силикагелем. Обезвоживающие вещества необходимо время от времени менять.

Для полной просушки водорода его пропускают через расплавленный натрий, для чего пользуются прибором, изображенным на рис. 30. Пробка прибора должна быть притертой стеклянной



Р и с. 29



Р и с. 30

и лишь в крайнем случае резиновой. Точку плавления металлического натрия можно значительно снизить, если добавить к нему немного металлического калия.

Через прибор пропускают сначала ток водорода для полного удаления из него воздуха, затем нагревают прибор на парафиновой бане и только после этого пропускают ток водорода для просушки.



Р и с. 31

Водород можно очистить также методом диффузии, используя для этого специальный пузырек в виде ампулы (рис. 31), изготовленный из тончайшей пластинки палладия или другого металла, через который возможна диффузия водорода. Пузырек вставляют в кварцевую трубку, которую раскачивают докрасна. Пропускаемый под небольшим давлением водород проходит через раскаленный палладий, а примеси остаются внутри пузырька.

Прежде чем пользоваться этим прибором, водород необходимо очистить от соединений серы и мышьяка, которые отравляют палладий.

При пользовании никелевыми трубками очистку можно вести при 950° .

Пропускная способность прибора зависит от коэффициента диффузии водорода, толщины металлических стенок, через которые диффундирует водород, их площади и температуры нагревания.

СВОЙСТВА ВОДОРОДА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Водород — бесцветный газ, без запаха и вкуса.

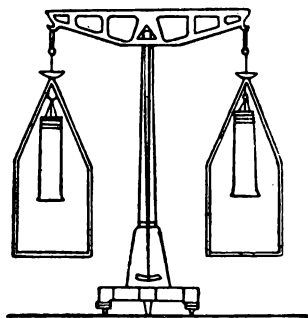
Собирать водород лучше на фоне белого или черного экрана, устанавливаемого позади сосуда. Запах, который ощущает экспериментатор при получении водорода, объясняется содержащимися в нем газообразными примесями. Нюхать водород не рекомендуется, так как он может быть загрязнен ядовитыми газами, например AsH_3 .

Водород не поддерживает жизнь. Помещенная в закрытый сосуд с водородом мышь задыхается.

Плотность водорода по сравнению с воздухом равна 0,0695. В нормальных условиях 1 л водорода весит 0,0899 г. Молекулярный вес водорода 2,016 (самый легкий газ). Средний молекулярный вес воздуха равен 28,9, следовательно, водород в 14,5 раза легче воздуха. Поэтому его всегда собирают методом вытеснения воздуха из перевернутых сосудов. Свободный водород содержится в верхних слоях атмосферы.

ВОДОРОД ЛЕГЧЕ ВОЗДУХА

Опыт. К обоим концам коромысла техномических весов (рис. 32) подвешивают в перевернутом положении два одинаковых стакана емкостью приблизительно 1—1,5 л.



Р и с. 32

После уравнивания весов один из стаканов наполняют водородом. Равновесие весов нарушается. При наполнении водо-

родом и второго стакана равновесие восстанавливается. Опыт показывает, что водород легче воздуха.

Это же свойство водорода можно проверить и другим опытом. Кладут на чашку весов колбу емкостью 1—2 л, закрытую резиновой пробкой, и уравнивают при помощи разновесок. Затем кладут на весы ту же колбу, наполненную водородом. На этот раз колба весит меньше. Если, не снимая колбы с весов, приоткрыть слегка пробку, водород выйдет из колбы, а на его место зайдет воздух и колба снова уравновесится.

Опыт. Мыльные пузыри, наполненные водородом. Для опыта пользуются концентрированной мыльной эмульсией.

Для приготовления мыльной эмульсии берут мыльный порошок или нарезанное тонкими стружками высококачественное мыло и взбалтывают его в дистиллированной воде при комнатной температуре.

Мыльную эмульсию можно также приготовить другим способом. В колбу емкостью 400 мл наливают 280—290 мл дистиллированной воды и добавляют 10 г олеата натрия. В полученный раствор добавляют 100 мл чистого глицерина и тщательно взбалтывают. Дают содержимому несколько дней отстояться, после чего прозрачную жидкость с помощью сифона перекачивают в другой сосуд и добавляют несколько капель концентрированного раствора крахмала. Сосуд плотно закрывают резиновой пробкой и хранят в темном месте.

Этим раствором можно пользоваться в течение нескольких лет, однако использованный раствор ни в коем случае не выливают обратно в сосуд.

Водород, которым наполняют мыльные пузыри, не должен содержать следов кислоты, так как последняя разлагает мыло и эластичной пленки в этом случае не получается. Тончайшие следы кислот можно удерживать, если пропустить водород через стеклянную трубку с рыхлыми комками ваты. Для приготовления пузырей пользуются маленьким алонжем или резиновой трубочкой.

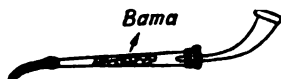
При пользовании стеклянной трубочкой (рис. 33) на ее расширенный конец кладут кружочек мыла толщиной 0,5 см и приминают его в середине. Это делается для того, чтобы мыльный пузырь соприкасался не со стеклом, а с мылом. В этом случае он будет прочнее. Для опыта пользуются слабым током водорода.

Если подъемная сила (возникающая благодаря тому, что молекулярный вес водорода меньше среднего молекулярного веса воздуха) будет превышать действующую на пузырь силу тяготения, пузырь станет подниматься вверх.

Если пропускать ток водорода, лишенный следов кислоты, через мыльную эмульсию, образуются мыльные пузыри (рис. 34).

Их можно вынуть рукой из чашки и стряхнуть или сдуть с ладони. Большие пузыри обычно летят вверх, маленькие — падают вниз.

Опыт. Заполнение водородом баллона, приготовленного из коллодия. Берут круглодонную колбу емкостью 1—3 л, наливают в нее 6%-ный раствор коллодия в этиловом эфире (огнеопасно!)

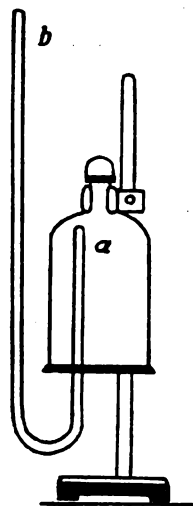


Р и с. 33

таким образом, чтобы смочить полностью внутренние стенки колбы (не встряхивать во избежание образования пузырьков). Колба зажимается в штативе горлышком вниз. После подсыхания отделяют пленку коллодия от стекла сначала в горлышке, а затем, пользуясь промывалкой, направляют струю воды между пленкой и стенками



Р и с. 34



Р и с. 35

колбы; когда колба наполнится водой, коллодиевый баллон в виде комка вынимают из колбы. Просушивают его фильтровальной бумагой, надувают воздухом, перевязывают ниткой и дают просохнуть.

Сухой баллон наполняют водородом и, не завязывая, отпускают; он поднимается в воздух. После того как водород из него выйдет, баллон снижается. Коллодиевый баллон годен для повторного использования.

Опыт. Переливание водорода при помощи сифона. Сифоном пользуются в лаборатории для переливания жидких и газообразных веществ, находящихся на различных уровнях. В качестве сифона может служить стеклянная или резиновая трубка. Газы тяжелее воздуха, например углекислый газ, переливают при помощи сифона подобно жидкостям с верхнего уровня на нижний; газы легче воздуха, например водород, переливают с нижнего на верхний уровень.

Для переливания водорода с помощью сифона применяют прибор, показанный на рис. 35. Закрепленный в зажиме штатива стеклянный колокол заполняют водородом, вытесняя из него воздух. Можно показать, что водород выходит через верхний конец сифона *b*; для этого достаточно зажечь его спичкой.

Вначале водород горит спокойно, но по мере сгорания его место в колоколе занимает воздух. Образуется гремучий газ. Пламя проскакивает через сифон в колокол, и происходит сильный взрыв. В целях безопасности для опыта необходим толстостенный колокол емкостью не более 2—3 л.

На этом опыте демонстрируется переливание водорода при помощи сифона, горение водорода и гремучего газа.

ДИФфуЗИЯ ВОДОРОДА

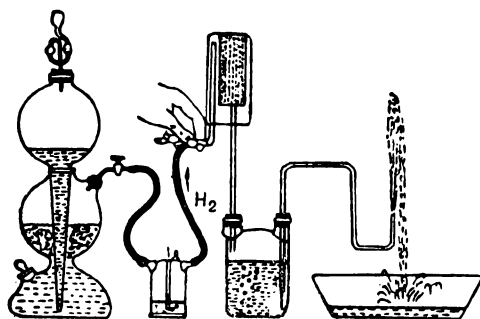
Опыт. Доказательство того, что скорость диффузии водорода больше, чем скорость диффузии кислорода и азота, входящих в состав воздуха. Необходимо иметь: источник водорода, пористый цилиндр, стакан емкостью 2—3 л (или стеклянный колокол), двугорлую склянку и кристаллизатор. В качестве источника водорода служит аппарат Киппа, соединенный с промывной склянкой, содержащей концентрированную серную кислоту. Пористый цилиндр изготовляют из глины слабого обжига высотой 10—15 см и диаметром 6—8 см. Тщательно просушенный пористый цилиндр закрывают резиновой или парафинированной корковой пробкой (вместо парафинирования пробку можно залить сургучом или замазкой из смеси PbO и глицерина), через которую проходит стеклянная трубка, соединяющая цилиндр с двугорлой склянкой. В двугорлую склянку емкостью 300—500 мл наливают воду, подкрашенную метиленовой синью (фуксином или KMnO_4).

Во второе горлышко склянки вставляют длинную стеклянную трубку с оттянутым наружным концом. В собранном виде прибор показан на рис. 36.

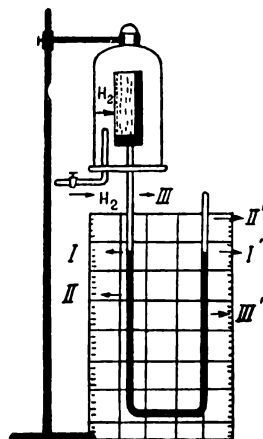
Поскольку давление внутри цилиндра и вне его одинаково, воздух с той же скоростью проходит через поры цилиндра в ту и другую сторону; это подтверждается одинаковым уровнем жидкости в двугорлой склянке и длинной трубке. Но стоит только подвести под стакан струю водорода, как внутри пористого цилиндра

начинает увеличиваться число газообразных молекул из-за того, что скорость диффузии водорода больше, чем азота и кислорода воздуха.

Проникновение водорода объясняется большей его подвижностью. Молекулы водорода проходят в цилиндр с гораздо большей скоростью, чем уходят из цилиндра азот и кислород. Внутри пористого цилиндра и трубки, соединяющей цилиндр с двугорлой склянкой,



Р и с. 36



Р и с. 37

растет число газообразных молекул, а следовательно, повышается и давление на поверхность жидкости, и она начинает бить из склянки фонтаном.

Если затем поднять стакан, накрывающий пористый цилиндр, наблюдается обратное явление: всасывание воздуха в двугорлую склянку через трубку с оттянутым концом. Молекулы водорода уходят из цилиндра с большей скоростью, чем проникают внутрь молекулы кислорода и азота окружающего воздуха; внутри цилиндра понижается давление, в результате чего пористым цилиндром всасывается воздух из склянки.

Вместо пористого цилиндра можно использовать простую воронку, внутрь которой положить пористый глиняный кружок и обмазать красным воском или замазкой из смеси PbO и глицерина.

Вместо двугорлой склянки можно пользоваться стаканом с водой. В этом случае при повышении давления через воду проходят пузырьки газа, а при понижении давления вода поднимается по трубке в пористый цилиндр (или воронку).

Стекланную трубку, соединенную с пористым цилиндром, можно заменить пипеткой с шариком, свободный конец которой

загибают вверх на 38° , или открытой с обеих сторон U-образной трубкой, служащей барометром.

В пипетку наливают подкрашенную воду, а в U-образную трубку — подкрашенную воду или ртуть. Повышение или понижение давления внутри пористого цилиндра приводит к изменению уровня жидкости как в пипетке, так и в U-образной трубке. Если пользоваться пипеткой, то при повышении давления вода будет бить фонтаном.

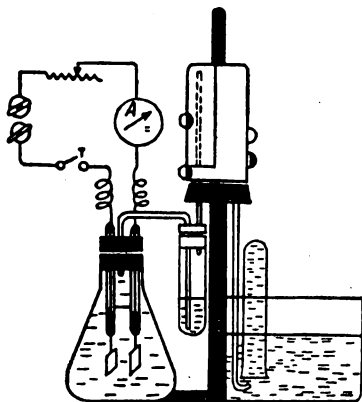
Чтобы заметнее было всякое изменение уровня жидкости в трубке, позади прибора устанавливают деревянную планку с миллиметровой бумагой. Прибор изображен на рис. 37.

Перед началом опыта на миллиметровой бумаге отмечают высоту уровня жидкости в обоих коленях U-образной трубки (I и I').

После подведения под стеклянный колокол (стакан) струи водорода уровень жидкости смещается (II и II'), затем при удалении колокола уровень жидкости перемещается в положение III и III'. Если пользоваться ртутью, то можно сделать приспособление, благодаря которому при изменении уровня ртути будет замыкаться электрическая цепь и зажигаться лампочка или звенеть электрический звонок.

ЭФФУЗИЯ ВОДОРОДА

Опыт. *Разделение смеси кислорода и водорода (гремучего газа) путем эффузии водорода через пористую перегородку. Установку собирают в соответствии со схемой, показанной на рис. 38.*



Р и с. 38

Для получения смеси водорода и кислорода пользуются толсто-стенной конической колбой емкостью 300 мл, закрытой резиновой

пробкой с тремя отверстиями. Через два отверстия проходят платиновые электроды, а через третье — трубка, служащая для отвода газа; она начинается у нижнего уровня пробки и заканчивается у дна находящейся рядом пробирки, содержащей несколько миллилитров концентрированной H_2SO_4 .

Пробирка служит для поглощения воды, увлеченной выделяющимся газом, и в качестве счетчика пузырьков для определения скорости выделения газа. Через пробку, которой закрыта пробирка, проходит еще одна вертикальная трубка, которая соединяет пробирку с диффузионным цилиндром, заполненным стеклянной ватой. Тщательно просушенный в сушильном шкафу пористый цилиндр имеет высоту 10 см и диаметр 5 см. При помощи резиновой пробки и стеклянной трубки он соединен с пневматической ванной, заполненной водой.

Диаметр оттянутого кончика отводной изогнутой трубки равен 2 мм.

Перед началом опыта испытывают установку на герметичность.

Приготовление платиновых электродов. Берут платиновые пластинки размером приблизительно 2×3 см; на расстоянии 3—5 мм от конца проделывают иглой отверстие, в которое вставляют платиновые проволоки толщиной 0,3 мм; проволоки закручивают и срезают на расстоянии 2—2,5 см от конца пластины. Закрученный конец проволоки вводят в стеклянную трубку с внешним диаметром 8 мм и запаивают.

После оплавления и охлаждения верхнего конца трубки в нее наливают 1 мл ртути, в которую опускают чистую медную проволоку. Верхний конец медной проволоки должен на 2 см выступать из резиновой пробки, закрывающей стеклянную трубку.

Коническую колбу наполняют разбавленным раствором серной кислоты (1 объем концентрированной H_2SO_4 на 10 объемов дистиллированной воды), затем закрывают каучуковой пробкой так, чтобы она соприкасалась с поверхностью жидкости. Напряжение указанного на рисунке источника электрического тока должно быть равным 0 в.

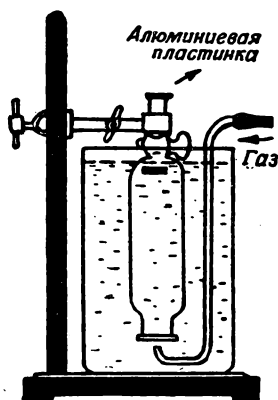
Вначале, в течение 1—2 минут, получают сильную струю гремучего газа, затем ток газа уменьшают и собирают его в пробирку.

В некотором удалении от установки к пробирке с газом подносят тлеющую лучинку. Если установка была правильно отрегулирована, то в пробирке собирается чистый кислород, в котором тлеющая лучинка вспыхивает и сгорает ярким пламенем. Благодаря эффузии водород уходит из пористого цилиндра в атмосферу. После этого стенки диффузионного цилиндра смачивают водой и убеждаются, что на этот раз в пробирке собирается гремучий газ.

После окончания опыта выключают электрический ток, разбирают установку, слегка вытирают диффузионный цилиндр и высушивают его в сушильном шкафу.

Если опыт продолжается долго, то коническую колбу время от времени охлаждают в ледяной воде.

Опыт. *Определение скорости истечения газов через узкое отверстие.* Для опыта пользуются прибором, изображенным на рис. 39. Необходимо иметь большой стакан, делительную воронку цилиндрической формы емкостью 200—250 мл и стеклянную трубку, по которой подается газ. Шейку делительной воронки срезают вблизи крана



Р и с. 39

и на срез прикрепляют замазкой алюминиевую (или медную) пластинку с тончайшим отверстием. Карандашом для стекла делают метку на шейке воронки в месте ее сужения, вблизи крана. Для подведения исследуемого газа применяют стеклянную трубку указанной на рисунке формы. Для измерения времени истечения газа необходимы хронометр или часы с секундной стрелкой. Делительную воронку укрепляют в штативе в перевернутом положении, открывают кран и погружают ее в большой стакан с водой до тех пор, пока уровень воды в стакане не дойдет до нижнего уровня крана воронки. Закрывают кран.

Воздух из воронки по мере ее опускания выходит через отверстие в алюминиевой (или медной) пластинке, а его место занимает вода. Надо проследить, чтобы вода не попала в отверстие крана, так как в этом случае она может препятствовать прохождению газа.

Источниками испытываемых газов могут служить баллоны с газом, аппарат Киппа, газометр и т. д. Поступающие газы должны находиться под давлением, превышающим давление водяного столба в стеклянной трубке.

Перед началом опыта наполняют делительную воронку примерно наполовину водородом, затем открывают кран, чтобы выпустить из воронки остатки воздуха. После этого закрывают кран и наполняют воронку водородом.

Одновременно с открыванием крана пускают хронометр (или засекают время по секундной стрелке часов). Точно отмечают время, когда вода подымется до метки под краном. После удаления из прибора остатков водорода такой же опыт проделывают с кислородом или другим газом.

Опыт показывает, что время истечения водорода в четыре раза меньше времени истечения кислорода; это объясняется различной плотностью этих газов.

$$\text{Плотность водорода} = \frac{2,016}{2} = 1; \quad \text{плотность кислорода} = \frac{32}{2} = 16.$$

Из закона Грэма известно, что скорости диффузии газов и скорости истечения их через узкие отверстия обратно пропорциональны корню квадратному из их плотности.

$$\sqrt{1} = 1; \quad \sqrt{16} = 4 \quad \frac{\text{Скорость истечения водорода}}{\text{Скорость истечения кислорода}} = \frac{1}{4}.$$

Перед началом опыта берут несколько алюминиевых или медных пластинок с отверстиями различного диаметра и выбирают из них ту пластинку, через которую проходит кислород в течение 4—5 минут.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Опыт. Берут стеклянную трубку, сквозь которую проходит платиновая проволока. С помощью электрического тока проволоку раскаляют докрасна, затем пропускают через трубку различные газы, наблюдая за цветом проволоки. При прохождении через трубку водорода, обладающего хорошей теплопроводностью, заметно ослабление накала проволоки. Это свойство приближает водород к металлам.

РАСТВОРИМОСТЬ И ДРУГИЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

а) В воде водород растворяется очень слабо. Поэтому его обычно собирают в пневматической ванне путем вытеснения воды из пробирок, цилиндров и других сосудов.

б) В металлах, например в палладии и платине, водород хорошо растворяется. Один объем палладия растворяет до 900 объемов водорода.

Водород является трудно сжимаемым газом.

Температура кипения — 252,8°, температура плавления — 259°.

После гелия водород имеет самую низкую точку кипения.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ВОДОРОД ГОРИТ

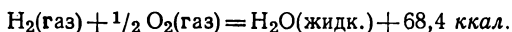
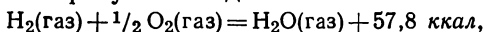
Опыт. Зажигание водорода. Водород нельзя зажигать спичкой, лучинкой, свечой, газовой горелкой или раскаленной до 600° проволокой, пока не произведена проверка его чистоты. Практически поступают следующим образом: в пневматической ванне наполняют пробирку водородом путем вытеснения из нее воды, затем закрывают большим пальцем, вынимают из пневматической ванны и подносят к пламени горелки. Чистый водород сгорает спокойно, беззвучно; если же он сгорает со свистом или взрывом, то это значит, что в нем есть примесь воздуха, гремучий газ.

При наличии в водороде примеси воздуха ни в коем случае нельзя поджигать струю выделяющегося газа, так как пламя может проскочить в прибор и привести к сильному взрыву. Поэтому испытание водорода на чистоту имеет очень серьезное значение. Без такой проверки проводить опыты с зажиганием струи выделяющегося водорода запрещено.

Наличие воздуха в водороде зачастую объясняется тем, что прибор собран не герметично. Поэтому, прежде чем проверять водород на чистоту, следует проверить прибор на герметичность. Убедившись, что прибор герметичен, и проверив чистоту получаемого водорода, его можно зажечь у отверстия трубки.

Для сжигания водорода пользуются конической трубкой из платины, меди или тугоплавкого стекла (последнее окрашивает пламя в желтый цвет, характерный для содержащегося в стекле натрия).

Горение водорода является одним из его характерных свойств. На воздухе он горит бледным пламенем, имеющим очень высокую температуру; в результате реакции соединения водорода с кислородом воздуха образуется вода:



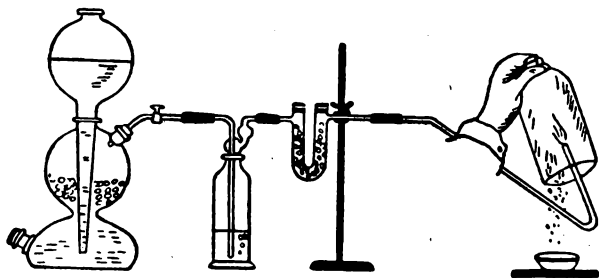
Опыт. Продукт горения водорода — вода. Если поджечь у конца платиновой или тугоплавкой стеклянной трубки струю чистого водорода, лишенного даже следов воды, и подержать над пламенем стеклянный колокол (рис. 40) или другой холодный сосуд (например, стакан, колбу, банку, реторту и т. п.), то на стенках сосуда появляются капельки воды.

Чтобы легче заметить воду, образующуюся в результате горения водорода, стенки подносимых к пламени сосудов припудривают метиленовой синью, фуксином, перманганатом калия и т. п.

Опыт. Химическая гармоника. Пламя струи водорода, горящей у кончика тщательно оттянутой трубки, вводят в стеклянную трубку

диаметром 3—7 см и длиной 80—100 см. Вследствие вибрации слоев воздуха внутри трубки возникают различные звуки, известные под названием химической гармоник. Характер звука зависит от диаметра трубки и положения пламени. Это явление наблюдается не только при горении водорода. Опыт можно проделать и с другими горючими газами (например, с метаном).

Опыт. Водород горит, но не поддерживает горения. Убедившись в чистоте поступающего из прибора водорода, наполняют им под водой большую пробирку и, держа ее в перевернутом положении,



Р и с. 40

подносят к ней зажженную свечу (рис. 41). Наблюдают горение водорода у края пробирки.

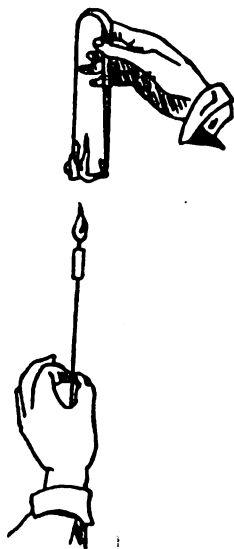
Если зажженную свечу осторожно ввести в пробирку с водородом (рис. 42), она гаснет. При вынимании свечи она снова загорается у края пробирки.

Опыт гашения и зажигания свечи можно повторить несколько раз, вводя свечу в пробирку и вынимая ее. Пробирку можно заменить цилиндром. Если в пробирке вместо чистого водорода будет гремучий газ, при зажигании его происходит взрыв.

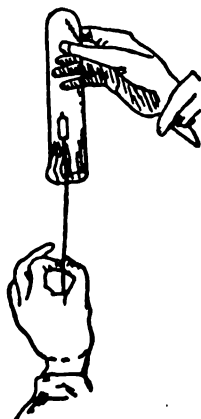
Опыт. Горение водорода в кислороде. Демонстрация появления пламени при соприкосновении вступающих в реакцию газов. Необходима для опыта установка показана на рис. 43. Аппарат Киппа (для получения водорода) соединяют со стеклянной трубкой с загнутым на 180° и оттянутым кончиком, а газометр с кислородом под давлением соединяют с цилиндрической воронкообразной трубкой (20—25 см и диаметром 10 см), укрепленной в зажиме штатива.

Убедившись в чистоте водорода, зажигают его у оттянутого кончика трубки и вводят трубку с зажженным водородом в цилиндрическую воронку с кислородом. Водород горит в кислороде ярким пламенем. В случае, если пламя водорода погаснет, опыт повторяют только после полного удаления из воронки образовавшегося гремучего газа пропусканьем сильной струи кислорода (если этого не сделать, может произойти сильный взрыв!). Опыт можно также

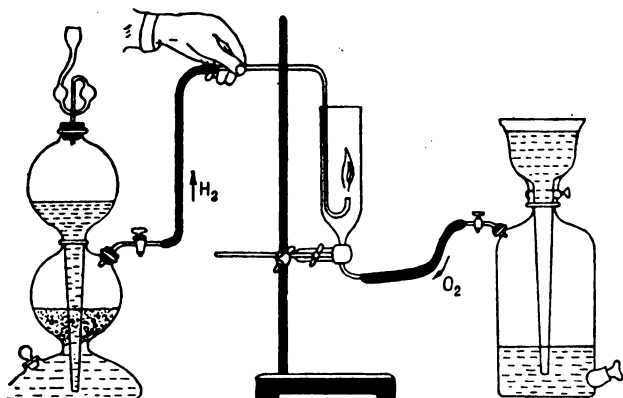
провести в пробирке (при этом кислород получают из бертолетовой соли) или цилиндре, наполненном кислородом путем вытеснения из него воды; пользуются также прибором, указанным на рис. 44.



Р и с. 41



Р и с. 42



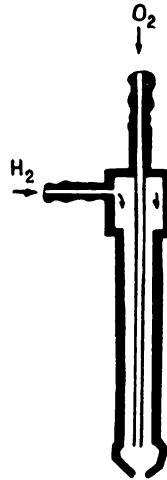
Р и с. 43

Если пользоваться при сжигании водорода в кислороде специальной горелкой, указанной на рис. 45, можно получить пламя с температурой $2500\text{--}3000^\circ$. Сначала для этого пропускают слабую

струи водорода, поджигают ее, затем вводят в водородное пламя струю кислорода. Оба газа смешиваются у отверстия горелки и дают высокотемпературное пламя.

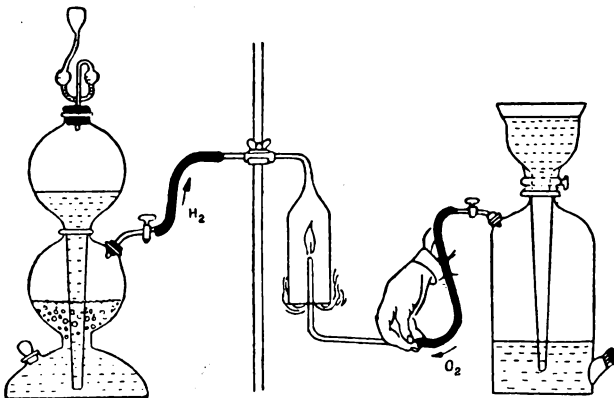


Р и с. 44



Р и с. 45

Опыт. Горение кислорода в водороде. Для опыта пользуются установкой, показанной на рис. 43, с той только разницей, что



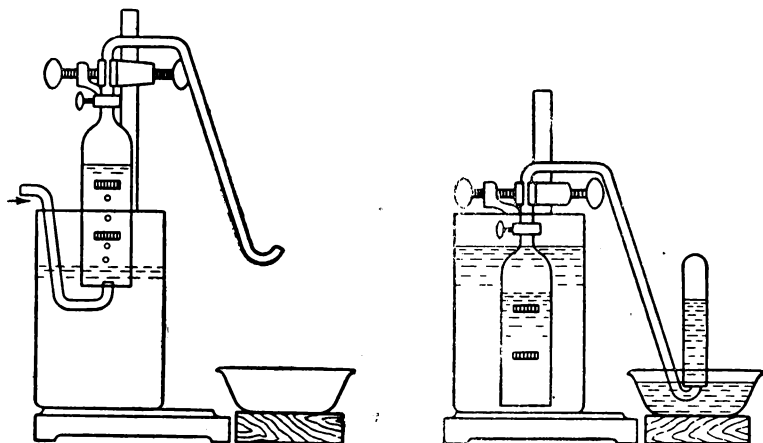
Р и с. 46

цилиндрическую воронку соединяют с источником водорода и укрепляют в перевернутом положении, а оттянутую трубку

соединяют с источником кислорода. В собранном виде установка показана на рис. 46. После того как сильной струей водорода полностью удалят из цилиндрической воронки воздух, зажигают водород у отверстия воронки, а затем в воронку вводят трубку, дающую очень слабую струю кислорода. Кислород загорается от пламени водорода у отверстия и продолжает гореть в водороде. Результатом горения и в этом случае является образование воды, которую можно заметить на стенках воронки (в виде мельчайших капелек). Если пламя кислорода погаснет, опыт следует прервать, так как и в этом случае образуется гремучий газ. Опыт можно проделать также в цилиндре, наполненном водородом путем вытеснения воды.

ГРЕМУЧИЙ ГАЗ

При нормальном давлении гремучий газ содержит по объему от 4,1 до 74,2% водорода, остальное составляет кислород (или воздух). При поджигании этой смеси происходит сильный взрыв.



Р и с. 47

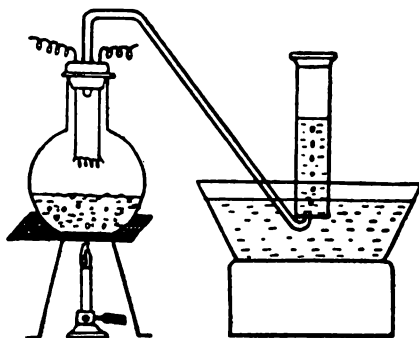
Гремучий газ образуется в приборах для получения водорода в начальный период их пуска или в том случае, если они собраны негерметично. Гремучий газ можно получить путем простого смешения водорода с кислородом или воздухом в указанных выше пределах или смещением этих газов в приборе Верховского. Этот газ образуется в результате термического разложения паров воды (рис. 48) или при электролизе (см. рис. 38; вместо разбавленной H_2SO_4 можно пользоваться 10—15%-ным раствором NaOH или KOH

с добавкой 96%-ного спирта; следует применять железные или никелевые электроды).

Прибор Верховского (рис. 47) служит для получения гремучего газа путем смешения двух объемов водорода с одним объемом кислорода.

Прибор состоит из цилиндрической делительной воронки емкостью 200—300 мл с загнутой на 180° шейкой. На стенке воронки карандашом для стекла делают две метки, которые делят объем воронки на 3 равные части. Открывают кран и опускают прибор в большой кристаллизатор, наполненный водой. Когда прибор наполнится водой, кран закрывают и приподымают, не вынимая полностью из воды. Сперва заполняют прибор до первой метки кислородом, а затем впускают водород. Если опустить прибор в кристаллизатор с водой и открыть кран, гремучий газ можно перевести в любой сосуд. Опыты с гремучим газом всегда следует производить на некотором удалении от его источника.

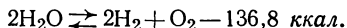
Опыт. *Получение гремучего газа путем термической диссоциации воды.* Для опыта пользуются прибором, изображенным на рис. 48.



Р и с. 48

Короткогорлую колбу емкостью 400—500 мл, содержащую 200—250 мл дистиллированной воды, плотно закрывают пробкой, через которую пропущены две медные проволоки диаметром 0,5 мм. Зачищенные внутренние концы проволок соединяют со спиралью из платиновой проволоки длиной 15—20 см и диаметром 0,1—0,2 мм; к внешним выводам через реостат подключается источник постоянного (аккумуляторы) или переменного тока (электрическая сеть). Через пробку пропускается также стеклянная трубка, служащая для отвода паров и газообразных продуктов в кристаллизатор с водой.

Гремучий газ образуется по уравнению



При пропускании электрического тока платиновая спираль накаляется и начинается термическая диссоциация воды на водород и кислород. Быстрое охлаждение продуктов диссоциации (от высокой температуры раскаленной спирали до относительно низкой температуры кипения воды) препятствует обратной реакции образования воды из элементов. Гремучий газ выходит через трубку вместе с парами воды.

Для проведения опыта в кристаллизатор наливают холодную воду; воду в колбе доводят до кипения, и когда весь воздух из колбы будет вытеснен водяным паром, подводят конец газоотводной трубки под наполненный водой цилиндр; включают ток накала платиновой спирали. Для того чтобы накаливать платиновую проволоку длиной 15 см и толщиной 0,15 см, необходимо включить два двухвольтовых аккумулятора. Соединять прибор с источником электрического тока можно только при кипении воды в колбе, так как при наличии в колбе воздуха проволока плавится при более низком напряжении (напряжение надо регулировать так, чтобы проволока не расплавилась).

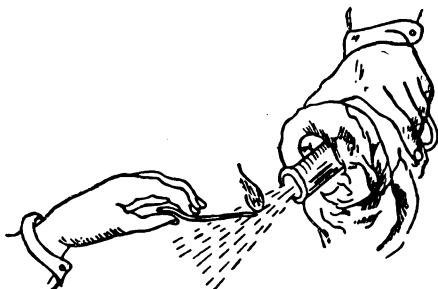
Гремучий газ собирают в пробирки или в эвдиометр, позволяющий при пропускании искры вновь получить воду. Чтобы предотвратить возможность сильного взрыва, гремучий газ собирают в небольшие сосуды.

Причины взрыва (детонации) при поджигании гремучего газа. Водород, соединяясь с кислородом, образует воду. Большое количество тепла, выделяющееся при этой экзотермической реакции, вызывает мгновенное сильное расширение образующихся паров воды, которые, не вмещаясь в сосуде, вырываются из него, оказывая ударное действие на окружающий воздух. Немедленно за этим из-за конденсации паров в сосуде образуется вакуум и туда извне устремляется воздух. Оба удара, следующие один за другим в очень короткий промежуток времени, обуславливают эффект, называемый взрывом.

Опыты, показывающие, что при поджигании гремучего газа происходит взрыв, требуют принятия мер предосторожности, обеспечивающих полную безопасность. Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода взрывается при температуре 550°. Один объем кислорода в этой смеси можно заменить пятью объемами воздуха, которые содержат то же количество кислорода и четыре объема азота; азот в этом случае поглощает часть выделяющегося тепла и ослабляет силу взрыва.

Пламя гремучего газа имеет очень высокую температуру, достигающую 2700° при сгорании смеси водорода с кислородом и 2000° при сгорании смеси водорода с воздухом.

Опыт. Взрыв гремучего газа в стеклянном толстостенном цилиндре. Для опыта берут толстостенный стеклянный цилиндр емкостью 250—300 мл, высотой около 15 см с одинаковым по всей высоте диаметром. Цилиндр наполняют чистым водородом (путем вытеснения воды) и закрывают стеклянной пластинкой. К перевернутому цилиндру с водородом присоединяют цилиндр такого же размера, удаляют стеклянную пластинку и два-три раза цилиндры поворачивают на 180° , чтобы перемешать водород с воздухом. Каждый



Р и с. 49

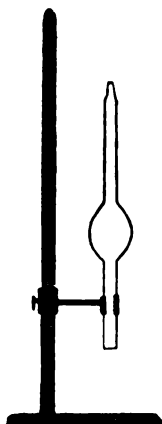
цилиндр отдельно обертывают мокрым полотенцем и подносят к пламени (рис. 49). Раздается взрыв, указывающий на то, что в обоих цилиндрах образовался гремучий газ. При строгом соблюдении всех предосторожностей взрыв безопасен.

Вместо цилиндра можно использовать пробирки того же размера с прочными стенками. Нельзя брать для опыта большие цилиндры, так как большой объем гремучего газа вызывает очень сильный взрыв. Нельзя также пользоваться для этих целей цилиндрами или пробирками с неодинаковым по высоте диаметром. Следы воды катализируют реакцию. Поэтому при наличии их в гремучем газе взрыв бывает более сильным.

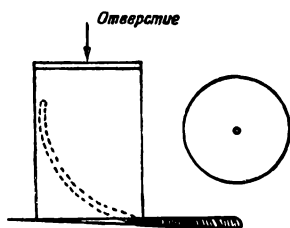
Опыт. Взрыв гремучего газа в пипетке. Для опыта пользуются открытой с обоих концов толстостенной стеклянной, представляющей собой трубку с шариком, пипеткой (рис. 50). При помощи резиновой трубки, присоединенной к верхнему концу сухой пипетки, ее наполняют водородом. Удаляют резиновую трубку и поджигают водород у верхнего конца пипетки. Вначале водород горит спокойно. Затем по мере сгорания части водорода в пипетку через нижнее отверстие устремляется воздух и внутри пипетки образуется гремучий газ. Пламя проскакивает внутрь и раздается взрыв. Толстостенную пипетку можно при взрыве держать в руке, не подвергаясь опасности.

Опыт. *Взрыв гремучего газа в жестяной банке.* В дне жестяной банки (например, консервной) проделывают отверстие диаметром 1 мм (рис. 51).

Кладут банку на стол вверх дном, закрывают отверстие и подводят под нее струю водорода. Когда банка наполнится водородом,



Р и с. 50



Р и с. 51

убирают трубку, по которой поступал водород, и спичкой или лучинкой поджигают водород, выходящий через отверстие. Сначала водород горит спокойно, почти незаметным пламенем, затем, после того как в банке благодаря притоку воздуха образуется гремучий газ, раздается сильный, но безопасный взрыв, от которого банка взлетает вверх. Предварительно надо проверить, чтобы над прибором не было электрической лампочки или абажура.

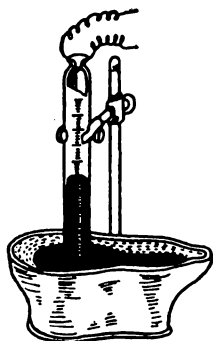
Опыт. Если поднести зажженную спичку к наполненному водородом мыльному пузырю, находящемуся в воздухе или на руке экспериментатора, происходит небольшой безопасный взрыв.

СИНТЕЗ ВОДЫ В ЭВДИОМЕТРЕ

Опыт. *Эвдиометр Бунзена* (рис. 52). Опыт проделывают над ртутью или над водой; обычно газы берут в объемном отношении 2 : 2 или 1 : 3 (1 объем O_2 к 3 объемам H_2), но не в соотношении 1 объем O_2 к 2 объемам H_2 , ибо при таком соотношении опыт является наиболее опасным. Искру в эвдиометре пропускают с помощью индукционной катушки. Новый эвдиометр перед опытом в целях безопасности обертывают густой медной сеткой. Опыт нельзя проводить с большим количеством гремучего газа по сравнению с тем,

которое вводилось при испытании прибора. Перед опытом эвдиометр промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом и эфиром, после чего просушивают в токе воздуха. Если вместо ртути пользуются водой, то воду предварительно кипятят для удаления растворенного в ней воздуха. Сосуд в этом случае берут достаточно глубокий.

Сам эвдиометр представляет собой градуированную стеклянную трубку 20—30 см длины с внутренним диаметром 11 мм и толщиной стенок 2—3 мм.



Р и с. 52

В верхний закрытый конец трубки впаяны на расстоянии 1—2 мм одна от другой две платиновые проволоочки, между которыми при соединении с индукционной катушкой проскакивает искра.

Перед опытом эвдиометр наполняют ртутью и, закрыв его отверстие стеклянной пластинкой, опускают в чашку со ртутью.

Впускают в эвдиометр 100 объемов водорода и 100 объемов кислорода, затем пропускают искру. После охлаждения трубки убеждаются, что 150 объемов газа пошло на образование воды и непрореагировавшими осталось 50 объемов кислорода. Неоднократное повторение этого опыта позволяет сделать вывод, что во всех случаях при образовании воды два объема водорода соединяются с одним объемом кислорода.

На опытах синтеза воды в эвдиометре можно проверить закон постоянства состава, согласно которому при образовании химического соединения элементы всегда соединяются друг с другом в строго определенном количественном соотношении. В случае воды это соотношение таково: два объема водорода и один объем кислорода.

Практически очень трудно ввести в эвдиометр точные объемы газов. Однако, зная плотность водорода, кислорода и паров воды по отношению к плотности воздуха, можно рассчитать объем паров

воды, образующихся в результате соединения водорода и кислорода. Плотность водорода относительно воздуха 0,0695, кислорода — 1,1038, а паров воды — 0,622.

Рассчитать объем образующихся паров воды можно следующим образом. Если обозначить через a вес одного литра воздуха при одинаковых с водородом, кислородом и парами воды температуре и давлении, то можно составить уравнение, исходя из того, что общий вес водорода и кислорода должен быть равен весу образующихся паров воды:

$$2 \cdot 0,0695 \cdot a + 1,1038 \cdot a = x \cdot 0,622 \cdot a,$$

$$x = \frac{2 \cdot 0,0695 + 1 \cdot 1,1038}{0,622} = 2.$$

Расчет, таким образом, показывает, что в результате реакции образуется два объема воды в парообразном состоянии.

Чтобы избежать очень резкого выбрасывания ртути при электрическом разряде, отверстие эвдиометра закрывают металлической пробкой с узким отверстием, через которое ртуть поступает в эвдиометр.

Опыт. *Эвдиометр Гофмана* (рис. 53) состоит из U-образной трубки, причем длина каждого колена составляет 50 см. Одно колено открытое, второе заканчивается краном. Под краном в эвдиометр впаяны две платиновые проволоочки, концы которых внутри трубки находятся на расстоянии нескольких миллиметров друг от друга. Это колено и есть собственно эвдиометр.

Открытое колено имеет внизу трубку с краном. В открытое колено трубки вводят стеклянную трубку, которая вне прибора соединяется с источником гремучего газа или водорода и кислорода, а внутри его — с резиновой трубкой длиной 5—7 см, входящей в закрытое колено эвдиометра.

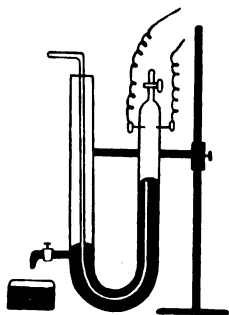
Действие эвдиометра: открывают верхний кран, наполняют эвдиометр сухой ртутью, затем закрывают верхний и открывают нижний кран, подставив под него стакан. При введении в эвдиометр 15—20 мл (не больше!) гремучего газа в стакан вытекает соответствующее количество ртути. После введения гремучего газа добавляют еще немного ртути, удаляют трубку, по которой вводили гремучий газ, закрывают резиновой пробкой открытое колено эвдиометра и пропускают через прибор искру.

Водород можно брать из аппарата Киппа, а кислород — из газометра. Оба газа должны быть чистыми. Вводят их в различном соотношении (2 : 2, 1 : 3 или даже 1 : 2).

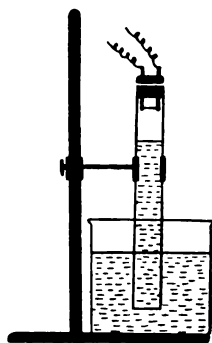
Опыт. *Упрощенный эвдиометр* (рис. 54) состоит из толстостенной стеклянной трубки диаметром 1,4—1,8 см и длиной 15—20 см. Сверху ее закрывают твердой резиновой пробкой, через которую

на расстоянии 1 см друг от друга проходят две медные проволоки толщиной 1—2 мм. Нижние концы проволок соединены тонкой медной проволочкой, а верхние — со штепсельной вилкой.

При работе с этим прибором вместо ртути пользуются охлажденной кипяченой водой. Для проведения опыта большой кристаллизатор наполняют охлажденной кипяченой водой; в кристаллизатор



Р и с. 53

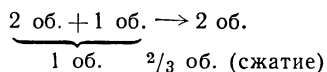
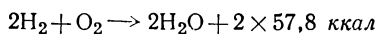


Р и с. 54

опрокидывают наполненный водой эвдиометр и впускают в него водород и кислород (общий объем газа не должен превышать 7—8 мл).

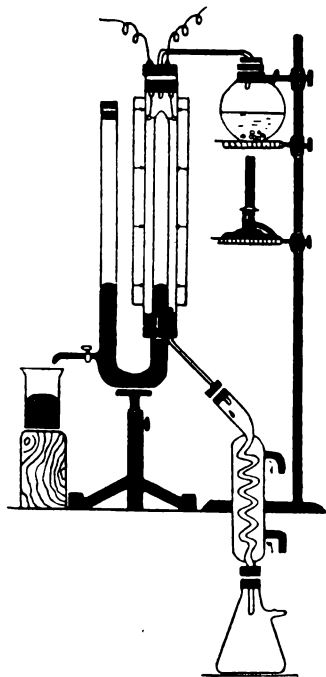
Обернутый в плотную металлическую сетку эвдиометр закрепляют в зажиме штатива и включают вилку в электросеть. После взрыва ток сразу же выключают. Тонкую медную проволочку после каждого опыта меняют. Вместо медной можно пользоваться железной или алюминиевой проволочкой толщиной 0,1—0,2 мм, длиной 6—10 см, свернутой в виде спирали диаметром 0,5—1 см. Взрыв газовой смеси происходит в эвдиометре как от электрической искры, так и от раскаленной тонкой металлической проволочки.

Опыт. *Объемные соотношения между гремучим газом и парами воды (Гей-Люссак, 1808).*



Опыт производят в одном из эвдиометров Гофмана. Прибор собирают в соответствии с рис. 55. На закрытое колено эвдиометра надвигают широкую стеклянную трубку длиной 46 см и диаметром 4,5 см. Широкую трубку закрепляют двумя плотно сидящими корковыми пробками.

Чтобы не повредить платиновые зажимы при установлении внешней трубки, нижнюю пробку разрезают на две половинки. Через верхнюю пробку проходит заканчивающаяся у нижнего ее уровня трубка, подающая пар, и две медные проволоки, укрепленные в стеклянных трубочках. Электроды эвдиометра и медные проволоки соединяются между собой платиновой проволокой.



Р и с. 55

Весь прибор следует установить на металлическом подносе. Это облегчит собирание ртути, в случае если она разольется.

Перед проведением опыта закрытое колено эвдиометра полностью заполняют сухой ртутью, впускают 15—20 мл (не больше!) гремучего газа и излишней ртути дают стечь в стакан через кран открытого колена. Для наливания ртути в эвдиометр пользуются небольшой воронкой. Гремучий газ вводят медленно, отдельными пузырьками. В укрепленную рядом с эвдиометром круглодонную колбу помещают несколько кусочков пористого фарфора и наливают тетрахлорэтилен $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$, кипящий при температуре 119° . Через нижнюю пробку проходит также стеклянная трубка, служащая для удаления паров, которые всасываются через кониче-

скую колбу, соединенную с водоструйным насосом. Для охлаждения паров над конической колбой укрепляют водяной спиральный холодильник. Провода эвдиометра соединяют с небольшим индуктором типа катушки Румкорфа. Для опыта необходима также резиновая пробка, которой следует закрыть открытое колено эвдиометра.

Для проведения опыта нагревают до кипения тетрахлорэтилен $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$ при открытом свободном колене U-образной трубки. Когда газ, заключенный в эвдиометре, перестанет расширяться, уравнивают ртуть в обоих коленах.

Определяют объем гремучего газа и отмечают его уровень либо резиновым колечком, либо на бумаге, закрепленной позади прибора. Вылив через кран часть ртути, так, чтобы уровень ее стал лишь на 10 см выше крана, разрежают гремучий газ. Закрывают резиновой пробкой свободное колено эвдиометра и включают индуктор. В результате проскакивания между платиновыми проволочками искры происходит небольшой взрыв. Открывают пробку свободного колена эвдиометра и добавляют ртуть, чтобы уровень ее в обоих коленах стал одинаковым. Определяют объем образовавшихся водяных паров. После охлаждения прибора ртуть и образовавшаяся вода должны заполнить доверху закрытое колено эвдиометра. Этого не происходит в том случае, если использованный для опыта гремучий газ содержал примеси воздуха. Тогда остаток воздуха необходимо вычесть из начального объема гремучего газа, рассчитав его объем при температуре 120° .

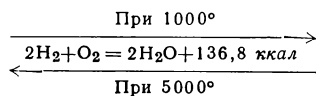
После окончания опыта тетрахлорэтилен сливают в склянку, а ртуть — в толстостенную чашку; затем при помощи фильтровальной бумаги удаляют воду, сушат при 110° под вытяжным шкафом и затем сливают для хранения в склянку. Вместо тетрахлорэтилена можно пользоваться уксусной кислотой.

Вместо гремучего газа в эвдиометр можно ввести два объема водорода и один объем кислорода.

Опыт показывает, что объем паров воды составляет $\frac{2}{3}$ исходного объема водорода и кислорода:

2 объема водорода + 1 объем кислорода = 2 объемам паров воды.

Реакция образования воды из водорода и кислорода идет по следующей схеме:



В интервале $2000\text{—}4000^\circ$ имеют место обе реакции; в этом случае реакция обратима.

Реакция между водородом и кислородом протекает со взрывом, если в газовую смесь ввести немного платинированного асбеста.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРОДА

Свободный (молекулярный) водород является восстановителем.

Практически водородом восстанавливают окислы, хлориды, сульфиды, мышьяковистые соединения, соединения сурьмы, кислородные соединения (например, перманганат калия, бихромат калия), осуществляют каталитическое восстановление (например, нитробензола) и электролитическое восстановление неорганических и органических веществ.

(Восстановление хлоридов, сульфида меди CuS , соединений трехвалентного мышьяка и сурьмы описано в соответствующих разделах, посвященных солям хлористоводородной и сероводородной кислот, а также при рассмотрении способов получения мышьяковистого и сурьмянистого водорода.)

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

Водород обладает большим сродством к кислороду, реакция между водородом и кислородом протекает с выделением большого количества тепла. По этой причине водород соединяется не только со свободным, но и со связанным кислородом, отнимая его от кислородных соединений.

При высокой температуре и нормальном давлении водород восстанавливает те окислы, теплота образования которых меньше теплоты образования воды, например окислы меди, железа, свинца, серебра, кобальта, никеля и т. д.

Таблица 2

Теплота образования окислов из элементов (в килокалориях на 1 грамм-эквивалент при 25°)

CuO	18,550	Fe_3O_4	33,375	SiO_2	51,350
Cu_2O	19,920	SnO	34,200	TiO_2	54,525
Bi_2O_3	22,983	SnO_2	34,700	CeO_2	58,250
PbO	26,200	Cs_2O	37,950	ZrO_2	64,550
CoO	28,600	Rb_2O	39,450	Al_2O_3	55,515
NiO	29,200	Mn_3O_4	41,425	BaO	66,700
MoO_3	30,055	ZnO	41,585	BeO	73,000
CdO	30,430	K_2O	43,200	SrO	70,550
MnO_2	31,125	Cr_2O_3	44,950	Li_2O	71,200
GeO_2	32,075	Nb_2O_5	46,320	MgO	71,920
FeO	31,850	MnO	46,000	ThO_2	75,500
MoO_2	32,500	Na_2O	49,700	CaO	75,950
Fe_2O_3	32,750	Ta_2O_5	49,990	La_2O_3	76,333

Окислы, образующиеся с выделением большого количества тепла, например окислы щелочных и щелочноземельных металлов, Al, Cr, P, B, Mg, Ti, Zr и Si, молекулярным водородом восстанавливаются с большим трудом или вовсе не восстанавливаются.

Окислы, теплота образования которых не превышает 35,000 ккал/г-экв, практически восстанавливаются легко при температуре 350—500°, за исключением CrO₃, MoO₃, MnO₂, WO₃, которые требуют более высокой температуры для восстановления. Окислы элементов с меняющейся валентностью восстанавливаются постепенно, легко переходя от окислов с высшей к окислам с промежуточной валентностью; в условиях высоких температур они восстанавливаются до окислов с низшей валентностью или даже до свободных элементов.

При пропускании водорода над окислом необходимо также учитывать и размеры поверхности соприкосновения между водородом и окислом (чем меньше поверхность, тем медленнее пропускают водород).

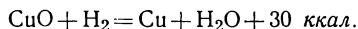
На скорость восстановления оказывает влияние и физическое состояние окислов (тщательно измельченные окислы восстанавливаются быстрее, чем окислы, состоящие из крупных кристаллов или кусков).

При получении металлов с помощью восстановления водородом большинство из них поглощает водород, который можно удалить плавлением металлов.

От температуры восстановления металла зависят его физические свойства и химическая активность. Металлы, полученные восстановлением водородом при низкой температуре, обладают большой поверхностью и реакционной способностью, а восстановленные при высокой температуре обладают малой поверхностью и меньшей реакционной способностью. Металлы, восстановленные при температуре ниже температуры их плавления, часто имеют губчатую структуру.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВОДОРОДОМ ОКИСЛОВ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА

Опыт. *Восстановление окиси меди молекулярным водородом при нагревании протекает по уравнению*

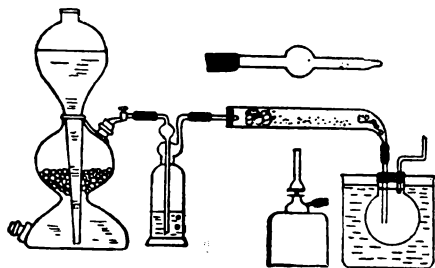


Опыт показывает качественные изменения, происходящие в результате протекающей при нагревании реакции между окисью меди и молекулярным водородом.

Для опыта предпочитают пользоваться окисью меди в виде проволочек. Когда хотят показать экзотермический характер реакции, пользуются порошком окиси меди, распыленным в стек-

лянной вате, который при определенной температуре раскаляется и продолжает оставаться в раскаленном состоянии без подогревания.

Можно пользоваться окисью меди, полученной в результате разложения основного карбоната меди(II) или нитрата меди(II). Для достижения лучших результатов окись меди тщательно просушивают в эксикаторе с концентрированной серной кислотой.



Р и с. 56

Прибор собирают в соответствии с рис. 56. Восстановление производят в трубке из тугоплавкого стекла длиной 18 см и внешним диаметром 1,5—2 см с загнутым и оттянутым концом. Внешний диаметр оттянутой части трубки 0,3—0,4 см. В загнутую часть трубки кладут комочек стеклянной или асбестовой ваты, затем в середину трубки помещают тонкий слой гранулированной окиси меди (и лишь в отсутствие ее пользуются порошком) и небольшой комочек асбестовой ваты.

Трубку накаливания укрепляют в слегка наклонном положении (в сторону загнутого конца). Загнутый конец трубки соединяют с колбой емкостью 50 мл, а противоположный ее конец — с источником сухого водорода, который для просушки пропускают через промывную склянку с концентрированной серной кислотой.

В пробку, закрывающую колбу, вставляют еще одну трубку, по которой удаляется избыток водорода. Колбу помещают в стакан с холодной водой.

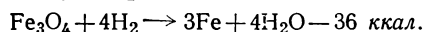
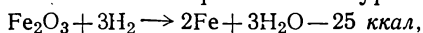
После монтажа прибора через него пропускают сильную струю водорода. Убедившись в чистоте выделяющегося водорода, поджигают его у конца трубки, идущей из колбы. Ослабляют ток водорода и осторожно нагревают трубку с окисью меди, начиная с конца, обращенного к источнику водорода. Нагреванием стараются охватить возможно большую поверхность трубки таким образом, чтобы раскалить всю окись меди и не дать возможности накапливаться воде, образующейся в результате восстановления окиси водородом. Нагревание прекращают после восстановления всей окиси и продолжают

пропускать водород до тех пор, пока трубка не остынет настолько, что ее можно будет взять рукой. Затем подачу водорода прекращают и разбирают прибор. Красный порошок восстановленной меди сыпается в баночку для хранения.

Чтобы убедиться, что в результате восстановления окиси меди водородом образуется вода, перед началом опыта в колбу помещают немного безводного сульфата меди CuSO_4 (твердого белого вещества).

Восстановление можно проводить также в тугоплавкой трубке с шариком.

Пользуясь изображенным на рис. 56 прибором, можно восстанавливать также красную окись железа и магнетит до металлического железа. Восстановление протекает по уравнениям



Эти реакции восстановления являются обратными реакциями по отношению к способам получения водорода пропусканием паров воды над раскаленным железом.

Для опыта пользуются тщательно измельченным порошком красной окиси железа или магнетитом (железной окалиной или веществом, образовавшимся при получении водорода пропусканием паров воды через раскаленное железо).

После полного восстановления красной окиси железа и охлаждения полученного вещества в токе водорода к нему подносят магнит. (Известно, что красная окись железа магнитом не притягивается.)

Чтобы показать разницу между магнетитом и полученным железом, оба вещества обрабатывают разбавленной HCl . Для подтверждения того, что в результате восстановления обоих окислов железа образуется вода, и в этом случае пользуются безводным сульфатом меди, который перед началом опыта помещают в колбу.

Восстановление магнетита продолжается 45—60 мин.

Полученное в результате восстановления окислов пиррофорное железо благодаря огромной поверхности его частиц обладает большой химической активностью; оно легко соединяется с кислородом воздуха. Если щепотку такого, не успевшего еще остыть железа сыпать, то оно самовоспламеняется на воздухе, при этом наблюдается что-то вроде огненного дождя.

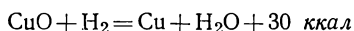
Опыт. Восстановление водородом окиси и закиси меди. Берут из эксикатора две сухие и чистые фарфоровые лодочки длиной 5,5—7,5 см. Взвешивают их, затем в одну насыпают около 6 г черной окиси меди CuO , а в другую — около 4 г красной закиси меди Cu_2O . Точно взвешивают обе лодочки на аналитических весах и записывают вес лодочек с веществом и пустых. (Количество окисла в лодочке должно занимать примерно половину ее объема.)

Обе лодочки помещают в трубку из тугоплавкого стекла длиной 30 см и диаметром 1,5 см, соединенную с источником чистого водорода, а другой стороной с более узкой, загнутой на 90° трубкой, имеющей оттянутый конец.

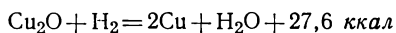
Тугоплавкую трубку и в этом случае укрепляют в слегка наклонном положении по направлению к более узкой трубке. Подачу водорода регулируют так, чтобы можно было считать его пузырьки, проходящие через промывную склянку с концентрированной серной кислотой. Склянку помещают между источником водорода и тугоплавкой трубкой.

После удаления из прибора воздуха зажигают выходящий из оттянутой трубки водород и начинают нагревать тугоплавкую трубку (сильнее нагревают в местах нахождения лодочек).

После восстановления окислов по уравнениям



и



в обоих тиглях появляется красная металлическая медь.

По окончании опыта прекращают нагревание, дают остыть прибору, продолжая пропускать через него водород, затем прекращают ток водорода, разбирают прибор и взвешивают тигли на аналитических весах. Рассчитывают, какая весовая часть меди приходится на одну весовую часть кислорода в окиси и закиси меди. Сопоставляют полученные данные.

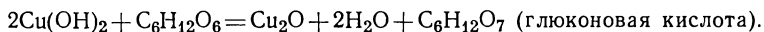
Если вес кислорода, потерянного при восстановлении обоих окислов, отнести не к 1 г, а к 63,54 г меди (к грамм-атому меди), можно найти химические формулы окислов.

Лодочки после опыта очищают промыванием в концентрированной серной кислоте, затем прополаскивают водой.

Этот опыт позволяет проверить закон кратных отношений, согласно которому весовые количества двух элементов, образующих друг с другом разные химические соединения, относятся между собой как небольшие целые числа. Опытные данные показывают, что в закиси меди Cu_2O , молекулярный вес которой равен 143,08, содержится 127,08 г меди и 16 г кислорода, а в окиси меди CuO , молекулярный вес которой равен 79,54, содержится 63,54 г меди и 16 г кислорода.

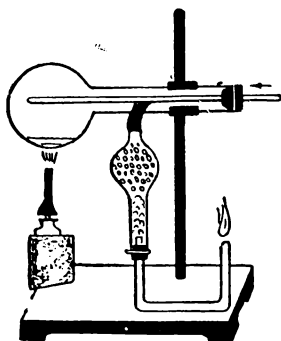
Следовательно, разные весовые количества одного элемента (меди), соединяющиеся с одним и тем же весовым количеством другого элемента (кислорода), находятся в отношениях, выраженных целыми числами.

Получение красной закиси меди Cu_2O по уравнению



В пробирке смешивают по 1,5 мл фелинговой жидкости (I и II) с 3 мл 1%-ного раствора глюкозы. При кипячении сначала выпадает желтый осадок гидрата закиси меди CuOH , который при дальнейшем нагревании переходит в красную закись меди Cu_2O . Полученный осадок тщательно промывают дистиллированной водой сначала путем декантации, затем на фильтре, просушивают фильтровальной бумагой и кладут в эксикатор с концентрированной H_2SO_4 или безводным CaCl_2 .

Растворы фелинговой жидкости получают следующим образом: растворяют 34,64 г кристаллического сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



Р и с. 57

в 500 мл дистиллированной воды (раствор I) и 52,2 г NaOH и 173 г кристаллического калий-натрий-тартрата (сегнетовой соли) $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в 500 мл дистиллированной воды (раствор II).

Таким же образом водородом можно восстанавливать окись и двуокись свинца (PbO и PbO_2). Перед опытом окислы высушивают в сушильном шкафу при 150° и охлаждают в эксикаторе.

В тигли насыпают по 2—3 г обоих окислов. В результате восстановления красновато-желтой окиси свинца PbO и темно-бурой двуокиси свинца PbO_2 образуются блестящие капельки металлического свинца. Нагревают в этом случае осторожно, так как при высокой температуре свинец может заметно испаряться.

Опыт. Восстановление окиси меди водородом при помощи прибора, предложенного Дюма в 1843 г. (рис. 57).

Для опыта пользуются колбой Вюрца из иенского стекла (или пирекса) емкостью 25 мл. К боковой трубке при помощи короткой резиновой трубки присоединяют заполненную безводным CaCl_2 хлоркальциевую трубку, на другом конце которой имеется загнутая стеклянная трубочка, служащая для удаления из прибора избытка водорода.

Перед опытом точно взвешивают хлоркальциевую трубку с безводным CaCl_2 , пустую колбу Вюрца и колбу Вюрца с окисью меди (около 2 г).

После сборки прибора удаляют из него воздух продуванием сильной струи водорода, зажигают водород у конца трубки, служащей для его отвода, и сильно нагревают колбу Вюрца.

Окись восстанавливается до металлической красной меди, а образующаяся при этом вода конденсируется на холодных стенках колбы Вюрца.

Перемещая пламя по колбе, перегоняют воду в хлоркальциевую трубку, где она поглощается безводным CaCl_2 .

В конце опыта колбу уже не нагревают и продолжают пропускать водород до охлаждения прибора, затем прекращают подавать водород, разбирают прибор и снова взвешивают хлоркальциевую трубку и колбу Вюрца.

По увеличению веса хлоркальциевой трубки устанавливают количество образовавшейся воды, а по уменьшению веса колбы — количество кислорода, пошедшего на образование воды; разница между увеличением веса хлоркальциевой трубки и уменьшением веса колбы Вюрца дает количество водорода, пошедшего на образование воды.

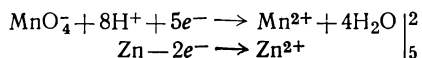
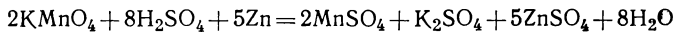
ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКТИВНЫМ ВОДОРОДОМ (ВОДОРОДОМ В МОМЕНТ ВЫДЕЛЕНИЯ)

Активный водород образуется непосредственно в растворах при его выделении в результате взаимодействия кислоты с металлами. В этом случае гидроксоний (гидратированный ион водорода) восстанавливается до активного водорода.

Предлагаемые ниже опыты показывают, что активный водород является энергичным восстановителем.

Опыт. В пробирку, содержащую 2 мл примерно 0,004 н. раствора KMnO_4 и небольшое количество H_2SO_4 (1 : 5), бросают несколько кусочков цинка. При этом наблюдают изменение цвета раствора — вместо характерного для иона MnO_4^- фиолетового цвета раствор приобретает слегка заметный розовый цвет, характерный для иона двухвалентного марганца.

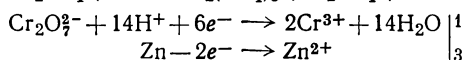
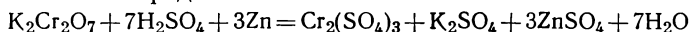
Водород образуется в результате взаимодействия серной кислоты с цинком. В момент выделения в кислой среде он восстанавливает перманганат калия



Такого восстановления не происходит, если через подкисленный раствор перманганата калия пропускать ток водорода.

Опыт. В пробирку, содержащую 2 мл приблизительно 0,01 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ и немного разбавленной H_2SO_4 , бросают кусочек металлического цинка. Наблюдают переход оранжевой окраски, характерной для иона $Cr_2O_7^{2-}$, к зеленой, характерной для трехвалентного хрома.

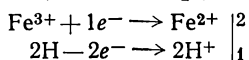
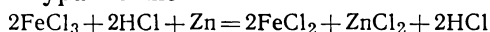
В этом опыте активный водород, образуемый взаимодействием разбавленного раствора H_2SO_4 и цинка, восстанавливает бихромат калия в кислой среде:



И в данном случае водород из аппарата Киппа или из другого источника не восстанавливает бихромата.

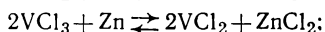
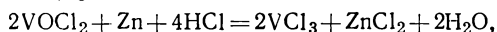
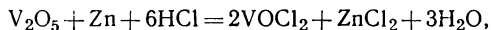
Опыт. Если в пробирку с разбавленным раствором $FeCl_3$ и несколькими каплями раствора HCl (1 : 1) бросить кусочек цинка, то характерная для соединений трехвалентного железа желтая окраска изменяется до едва заметной зеленоватой, характерной для соединений двухвалентного железа.

Водород в момент выделения восстанавливает хлорное железо в хлористое по уравнению



И в этом случае хлорное железо не восстанавливается, если пропускать через его подкисленный раствор ток водорода.

Опыт. При взаимодействии между оранжевым порошком пятиокси ванадия, соляной кислотой и цинком наблюдается переход оранжевого цвета в синий, зеленый и фиолетовый. Эта смена цветов объясняется имеющими место следующими реакциями восстановления:



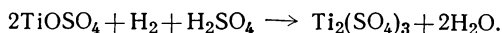
$VOCl_2$ имеет синий, VCl_3 — зеленый и VCl_2 — фиолетовый цвет.

Пятиокись ванадия можно получить прокаливанием метаванадата аммония.

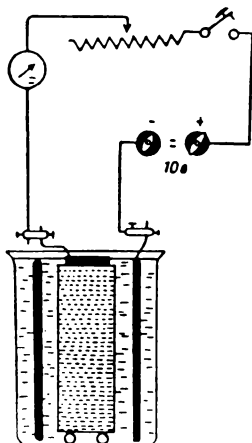
КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Опыт. Электролитическое восстановление сульфата титанила в сульфат трехвалентного титана. Реакция протекает по

уравнению



В высокий узкий стакан емкостью 300 мл (рис. 58) помещают сосуд из пористой керамики высотой 10 и диаметром 5 см. В пористый сосуд в качестве анода помещают свинцовую пластинку, конец



Р и с. 58

которой загибают через край сосуда, а в пространстве между пористым сосудом и стенками стакана — свинцовую пластинку, служащую катодом. Измеряют активную поверхность катода.

Электроды соединяют с источником постоянного тока напряжением 10 в. В цепь включают также переменное сопротивление, амперметр и выключатель.

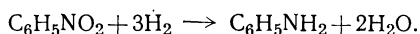
Электролит готовят следующим образом: 4 г двуокиси титана растворяют в 50 г нагретой до 150° концентрированной H_2SO_4 ; после полного охлаждения вливают этот раствор при непрерывном помешивании в 70 мл воды. Отдельно готовят 100 мл 50%-ного раствора H_2SO_4 .

В пористый сосуд наливают 50%-ную H_2SO_4 , а катодное пространство до того же уровня заполняют приготовленным электролитом.

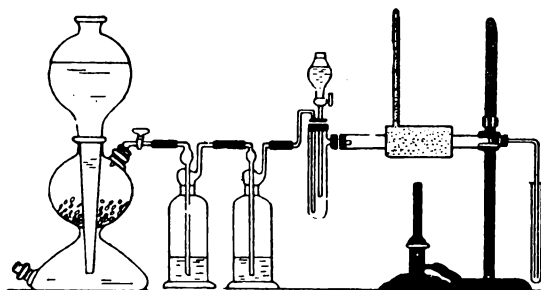
После замыкания цепи регулируют силу тока до 0,03 а на 1 см² активной поверхности электродов. Через несколько минут на катоде появляются фиолетовые полосы, затем все катодное пространство окрашивается в темно-фиолетовый цвет, характерный для трехвалентного сульфата титана, который обесцвечивается при действии на него раствором перманганата калия; при этом титан переходит в четырехвалентное состояние. (Эту проверку проводят в пробирке.)

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ

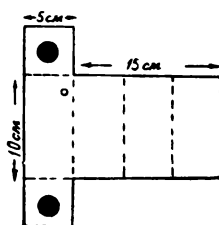
Опыт. Каталитическое восстановление водородом паров нитробензола до анилина. Реакция протекает по уравнению



Прибор в собранном виде показан на рис. 59а. Первая после аппарата Киппа промывная склянка содержит подкисленный разбавленной серной кислотой раствор перманганата калия, вторая — концентрированную серную кислоту. Реакционная трубка длиной 25—30 см нагревается в нагревательной коробке длиной 10 см, в которую помещается термометр со шкалой до 360°.



Р и с. 59 а



Р и с. 59 б

Нагревательную коробку делают из асбестового картона, вырезая его по форме, указанной на рис. 59б. Картон сгибают по пунктирным линиям и скрепляют проволокой.

Приготовление никелевого катализатора. К насыщенному раствору, содержащему 10 г сульфата никеля, добавляют насыщенный раствор, содержащий 10 г оксалата натрия. Полученный светло-зеленый осадок оксалата никеля промывают несколько раз в теплой воде, фильтруют с помощью фильтрующего тигля и водоструйного насоса и быстро высушивают на керамической пластинке при температуре 100°.

Измельченным в тонкий порошок оксалатом никеля посыпают стеклянную вату и вносят ее в ту часть реакционной трубки, которая находится в нагревательной коробке.

Конечная трубка, по которой удаляется газ из прибора, должна без особых усилий вращаться в пробке, поэтому конец ее смазывают глицерином. Для проведения опыта трубку поворачивают вверх, закрывают кончик пальцем, открывают кран капельной воронки и пропускают через прибор сильную струю водорода,

который выходит через капельную воронку. Закрывают кран воронки, наполняют ее нитробензолом, а водород удаляют по отводной трубке в конце прибора.

Убедившись в чистоте выделяющегося из прибора водорода, сдвигают нагревательную коробку влево, поворачивают трубку для отвода газа отверстием вниз, подставляют под конец трубки пустую пробирку и возможно быстрее нагревают оксалат никеля до $350\text{--}450^\circ$ (не до каления!). Когда катализатор почернеет, осторожным нагреванием удаляют из реакционной камеры всю скопившуюся воду, сдвигают обратно нагревательную коробку на катализатор и осторожно нагревают его, следя за повышающейся температурой. Одновременно слегка открывают кран капельной воронки, следя за тем, чтобы пробирка с боковой трубкой на одну треть была заполнена нитробензолом и чтобы не опорожнялась полностью капельная воронка.

Для захвата водородом паров нитробензола пробирку с отводной трубкой нагревают светящимся пламенем горелки и пропускают через нее сильный ток водорода.

Когда температура нагревательной коробки повысится до 200° , тщательно взбалтывают в пробирке 1—2 г хлорной извести в 17—18 мл дистиллированной воды и подставляют ее под конец трубки, служащей для отвода газа.

После того как температура реакционной камеры повысится до $240\text{--}260^\circ$, раствор хлорной извести в пробирке окрашивается в темно-фиолетовый цвет, что свидетельствует об образовании анилина. (Для сравнения в отдельных пробирках смешивают хлорную известь с чистым анилином и нитробензолом.)

После окончания опыта под трубку, служащую для отвода газа, подставляют пробирку с водой, а пробирку с нитробензолом охлаждают в стакане холодной воды. Прибору дают остыть, пропуская через него слабый ток водорода.

При проведении опыта соблюдают осторожность — вдыхать пары анилина и нитробензола нельзя, так как они ядовиты.

ХРАНЕНИЕ ВОДОРОДА И ДРУГИХ ГАЗОВ

Обычно газы хранят в стальных баллонах емкостью 0,4—50 л.

Газы с низкой критической температурой, например H_2 , O_2 , N_2 , He и др., хранят в стальных баллонах в газообразном состоянии обычно под давлением 120—150 атм и самое большее 200 атм. По мере расходования газа его давление снижается до давления, равного внешнему.

Газы, у которых критическая температура выше комнатной (CO_2 , Cl_2 , SO_2 , NH_3 и др.), хранят в стальных баллонах в жидком состоянии; давление в этих баллонах равно давлению паров этих

жидкостей при соответствующей температуре. По мере расхода-ния сжиженного газа давление его внутри баллона остается постоянным (при постоянной температуре) все время, пока в баллоне имеется сжиженный газ. Это давление при комнатной температуре для CO_2 примерно равно 60 атм, для Cl_2 — 6 атм, для SO_2 — 3 атм, для NH_3 — 7 атм и т. д.

В учебных лабораториях обычно пользуются стальными баллонами емкостью 10—12 л.

Таблица 3
Критические постоянные некоторых газов

Газ	Критическая температура		Критическое давление, атм
	°C	°K	
Гелий He	−267,8	5,2	2,26
Водород H_2	−239,8	33,2	12,8
Азот N_2	−147	126	33,5
Аргон Ar	−122	151	48
Кислород O_2	−118	155	49,7
Углекислый газ CO_2	+31	304	73
Хлор Cl_2	+144	417	76,1
Аммиак NH_3	+132	405	111,5
Сернистый газ SO_2	+157	430	77,7
Вода H_2O	+374	647	218,5

Цвет баллонов, полос и надписей на них стандартный — он указывает на содержание в баллоне того или иного газа. Баллоны с водородом окрашивают в темно-зеленый цвет.

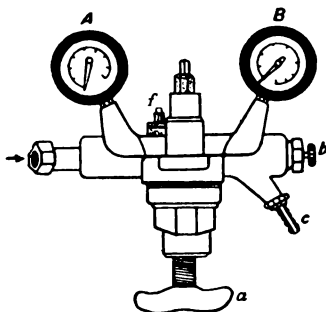
Во избежание взрывов при пользовании газовыми баллонами соблюдают следующие правила.

Баллоны никогда не устанавливают в теплом месте: возле печи, радиатора, на солнце и т. д. Оберегают их от падения, ударов и резких толчков. Кран баллона открывают постепенно. При тугом открывании крана запрещается применение молотка. Не надо закрывать кран слишком туго. Закрывать его только рукой, ключом пользоваться нельзя. После истечения срока годности нельзя пользоваться газовыми баллонами для заполнения их под давлением. При работе с кислородом следует соблюдать чистоту. Работа в засаленных халатах с невымытыми руками, пользование грязными инструментами может привести к воспламенению, а оно — вызвать взрыв баллона.

Кран газового баллона оберегают от действия паров кислот и от всевозможных повреждений как при хранении, так и при перевозке, для чего на него надевают специальный колпак.

Для сохранения баллона в вертикальном положении его прикрепляют к вбитым в стену крюкам или металлическим хомутом к рабочему столу или же устанавливают в специальных стеллажах.

Точное регулирование вытекающего газа производится с помощью показателя давления или с помощью редукционного клапана (рис. 60), который привинчивают к стальному баллону соединительной гайкой. Поступающий в понизитель давления газ проходит



Р и с. 60

через теплообменник, состоящий из медной шайбы с мелкими отверстиями, который предотвращает резкое повышение температуры и загорание газа в понизителе давления (если редукционный клапан открывают очень быстро). Отсюда газ попадает в камеру высокого давления, соединенную с манометром *A* на 250 *атм*, который показывает давление газа в баллоне (для газов, у которых критическая температура ниже комнатной, указывает на количество оставшегося в баллоне газа).

При надавливании на редукционный клапан сжимающим механизмом *a* газ переходит в камеру низкого давления, которая соединена с манометром *B* на 40 *атм*, показывающим давление газа при выходе из баллона. Привинтив манометр к патрубку баллона, отвинчивают почти полностью винт *a*. Завинчивают до отказа кран *b*, а к патрубок *c* присоединяют шланг для отвода газа. Открывают кран баллона; если слышен свист выходящего газа, открывают сильнее винт *a*. Манометр *A* показывает давление газа в баллоне. Затем осторожно завинчивают винт *a* до тех пор, пока манометр *B* не покажет то давление, под которым желательно получать газ, выходящий из патрубка *c* (1—3 *атм*). После этого осторожно открывают кран *b*; через патрубок *c* должен выходить газ. Когда давление газа чрезмерно велико, газ выходит через предохранительный клапан *f*, в этом случае при помощи винта *a* регулируют давление выходящего газа.

Вместо понизителя давления (редукционного клапана) можно пользоваться дополнительным коническим краном (типа крана Рейнбольдта), который привинчивают к крану баллона. Им можно регулировать выходящий газ только после открытия крана баллона, но нельзя закрыть выходящий газ, так как сильного завинчивания этот кран не выдерживает.

При соблюдении всех вышеизложенных правил исключена возможность взрыва баллонов с газами, находящимися под давлением.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДОРОДА

Наибольшее количество водорода применяется в химической промышленности для синтеза аммиака, являющегося основным исходным продуктом при получении азотной кислоты и минеральных удобрений.

Водородом пользуются для наполнения метеорологических шаров, при каталитической гидрогенизации органических веществ (например, жиров и масел) и производстве моторных топлив (гидрогенизация углей и нефтяных погонов), восстановлении окислов, хлоридов, сульфатов и других соединений. Благодаря высокой температуре пламени водорода он применяется при выплавке металлов, сварке. Водород имеет очень низкую точку кипения ($-252,8^{\circ}$) и используется в технике низких температур.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Группа галогенов

	(H)	F	Cl	Br	I	At
Атомный номер		9	17	35	53	85
Атомный вес		18,9984	35,453	79,909	126,9044	[210]

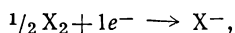
Атомы галогенов имеют во внешнем слое по 7 электронов.

Молекулы галогенов состоят из двух атомов, связанных при помощи ковалентной, неполярной связи. В химических реакциях галогены проявляют окислительные свойства (присоединяя по одному электрону); восстановительные свойства у них проявляются очень слабо и полностью отсутствуют у фтора. Окислительная активность галогенов снижается по мере увеличения атомного радиуса.

Таблица 4

Элемент	Фтор	Хлор	Бром	Иод
Радиус отрицательного иона, Å	1,33	1,81	1,96	2,20
Сродство к электрону, ккал/г-ион	95	86	84	76

Нейтральные атомы этих элементов, обладая окислительными свойствами, присоединяют электроны по схеме



превращаясь в одновалентные электроотрицательные ионы.

Обладая также восстановительными свойствами, нейтральные атомы галогенов (кроме фтора) могут отдавать 1—7 электронов и образовывать соединения, в которых они имеют электроположительный характер.

Ф Т О Р

К	L	
s	s	p
2	2	5

Химический знак	F
Атомный номер	9
Атомный вес	18,9984
Валентность	I
Зарядность	—1, +1

Свободный фтор был впервые получен в 1886 г. Муассаном.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

а) В свободном состоянии встречается в очень небольших количествах в вулканических газах и в некоторых горных породах, являясь продуктом разложения плавикового шпата CaF_2 под действием излучения урана.

б) В виде соединений его содержание в почвах составляет в среднем 0,01% и в водах рек — 0,00002%. Основными фторсодержащими минералами являются плавиковый шпат, криолит, фтороапатит и топазы.

Плавиковый шпат CaF_2 представляет собой кубические сросшиеся кристаллы, бесцветные или окрашенные в светло-желтый, зеленый, синий, фиолетовый или темно-фиолетовый цвета в зависимости от примеси металлических окислов или силикатов. Бесцветные кристаллы пропускают инфракрасные и ультрафиолетовые лучи.

Криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ встречается в виде моноклинических бесцветных кристаллов.

Фтороапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ встречается в виде бесцветных прозрачных, призматических гексагональных кристаллов, являясь продуктом минерализации органических веществ.

Топазы являются природными фторосиликатами.

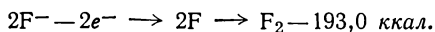
Минеральные воды из больших глубин также содержат фтор в виде соединений. В небольших количествах фтор содержится в тканях растений и животных. Из культурных растений фтористыми соединениями наиболее богаты лук и чечевица. Фтор в виде соединений входит в состав ногтей, кровеносных сосудов и зубов.

При практических работах по фтору в лабораториях экспонируются все имеющиеся фторсодержащие минералы.

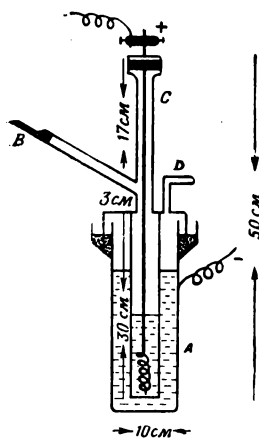
ПОЛУЧЕНИЕ

Будучи самым электроотрицательным элементом, фтор проявляет наибольшее сродство к электронам. Переход из ионного состояния в состояние нейтральное, элементарное, возможен только при электролитическом окислении.

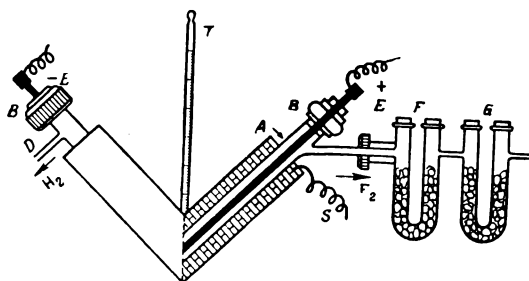
Получение фтора путем анодного окисления идет по уравнению



При электролизе пользуются платиновыми электролизерами. Сосуд служит катодом, а анод делают из платины с иридием (90% Pt и 10% Ir). Неудобство пользования подобным электролизером состоит в потере платины в результате образования соединения $K_2[PtF_6]$.



Р и с. 61



Р и с. 62

Электролизеры могут быть также из меди, никеля, монеля, магния или стали. И в этом случае сосуд служит катодом, а анод изготовляют из графита или никеля (в форме стержней).

В качестве электролита пользуются фтористым кальцием в расплавленном криолите, фтористым калием во фтористоводородной кислоте (в соотношении $3HF : KF$ с небольшим количеством LiF) или фтористоводородной кислотой в хлористом калии.

Способы получения фтора методом электролитического окисления различаются между собой в зависимости от применяемого сырья и электролизера.

Опыт. *Получение фтора электролитическим окислением.*

Прибор собирают в соответствии с рис. 61. В цилиндрический медный сосуд А, служащий катодом, помещают легкоплавкую смесь

$3\text{HF} \cdot \text{KF}$. Анодом служит толстая никелевая проволока, введенная в цилиндрическую трубку *C*.

При включении электрического тока электролизер нагревается, электролит плавится при 280° , и начинает выделяться фтор и водород. Фтор отводится из анодного пространства по трубке *B* диаметром 1,5—2 см, а водород — по трубке *D*. Все места скрепления отдельных частей прибора делают на пробках из CaF_2 , замазку изготовляют из PbO и глицерина. Размеры прибора указаны на рисунке.

Опыт. Получение фтора электролитическим окислением.

Прибор собирают в соответствии с рис. 62.

Электролизер состоит из V- или U-образной медной трубки с внешним диаметром 30 мм и стенками толщиной 4 мм. Трубку покрывают толстым слоем асбоцемента, на который наматывают проволоку *S*, служащую для электрического подогрева. Проволоку в свою очередь покрывают изоляцией.

Электродами служат графитовые стержни длиной 30 см и диаметром 5 мм. Электроды в медной трубке закрепляют пробками из плавикового шпата и замазкой из PbO и глицерина, цементными или бакелитовыми пробками. Контроль за температурой осуществляют при помощи термометра *T*.

Выделяющийся на аноде фтор отводится по медной трубке в хлоркальциевые трубки с гранулированным NaF , который поглощает сопутствующую газу примесь фтористого водорода.

Водород из электролизера удаляется через медную трубку *D*.

В качестве электролита пользуются расплавленным KHF_2 , который перед опытом просушивают в течение 48 часов при температуре 130° . Если присутствует влага, то на аноде при электролизе выделяется газообразный F_2O , усиливающий коррозию прибора.

Для проведения электролиза пользуются током в 5 а при напряжении 12 в. Нагревают электролизер до температуры 280° .

Загрязняющими примесями фтора являются фтористый водород HF и фтористый кислород F_2O (если электролиз ведется в присутствии влаги).

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

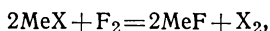
При обычной температуре и давлении фтор состоит из двухатомных молекул и представляет собой газ слегка желтоватого цвета с зеленоватым оттенком, обладающий резким раздражающим запахом. При охлаждении жидким воздухом под вакуумом газообразный фтор превращается в жидкость, которая кипит при $-188,2^\circ$ и затвердевает при -218° . Твердый фтор имеет желтый цвет.

Атом фтора обладает большим сродством к электрону, энергично присоединяет валентный электрон $F + e^- = F^- + 95 \text{ ккал}$ и приобретает устойчивую конфигурацию неона.

Фтор — сильный окислитель; его нормальный окислительно-восстановительный потенциал $F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$ равен $+2,85 \text{ в.}$

Окислительный характер фтора можно показать либо окислением газообразным фтором различных растворов, либо сжиганием тех или иных веществ в атмосфере фтора.

Опыт. Окисление газообразным фтором раствора трехвалентного сульфата хрома Cr^{3+} в CrO_4^{2-} , соединений двухвалентного марганца Mn^{2+} в ион перманганата MnO_4^- либо солей остальных галогенов до свободного галогена протекает по общему уравнению



где $X = Cl^-, Br^-$ или I^- , а $Me = Na^+, K^+$ и др. Опыт производится в пробирке.

Опыт. *Горение в атмосфере фтора.* Опыт проводят под сильной тягой. Учитывая большое сродство фтора к кремнию и то, что он в присутствии влаги разрушает стекло, собирают фтор в медные и никелевые сосуды (на поверхности сосудов образуется защитный слой фтористого соединения) или в хорошо просушенные стеклянные сосуды, которые держат отверстием вверх.

Опыт проводят в совершенно сухом стеклянном цилиндре, который наполняют сухим же фтором способом вытеснения воздуха.

Вещество, подлежащее сжиганию в атмосфере фтора, должно быть измельчено в тонкий порошок; в цилиндр его насыпают постепенно. Для этого на конец проволоки прикрепляют комок ваты, посыпают его порошком, затем стряхивают порошок над сосудом с фтором. Щелочные металлы для сжигания прикрепляют к медной проволоке, затем вводят в сосуд с фтором.

Можно наблюдать воспламенение и сгорание в атмосфере фтора порошка серы с образованием SF_6 , мышьяка, сурьмы (сгорающих в виде огненного дождя с образованием AsF_3 , AsF_5 , SbF_3 и SbF_5), древесного угля (с образованием CF_4), бора (образующего BF_3), кусочков щелочных металлов величиной с пшеничное зерно (образующих фториды) или полоски фильтровальной бумаги (комочка ваты), смоченной в растворах этилового спирта, этилового эфира, бензина или скипидара.

Физиологическое действие фтора. Фтор ядовит. При вдыхании вызывает тяжелые отравления. В качестве противоядия дают нюхать разбавленный раствор аммиака ($F_2 + 2NH_4OH = 2NH_4F + H_2O + \frac{1}{2}O_2$).

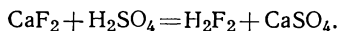
Применение фтора. Фтор используется в качестве сильного окислителя.

СОЕДИНЕНИЯ ФТОРА

ФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА H_2F_2
(ДИМЕРНАЯ МОЛЕКУЛА)

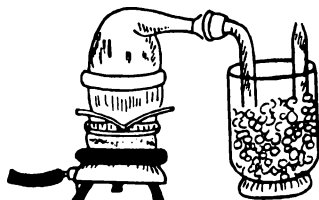
ПОЛУЧЕНИЕ

Действие концентрированной H_2SO_4 на CaF_2 (метод Шееле).
Реакция идет по уравнению



Опыт проводится под тягой.

Опыт. При нагревании тонко измельченного порошка фтористого кальция в концентрированной серной кислоте наблюдается образование фтористоводородной кислоты H_2F_2 , которая, жадно соединяясь с парами воды, дымит на воздухе; она разъедает внутренние стенки пробирки, в которой производится опыт, делая их матовыми.



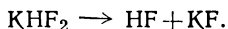
Р и с. 63

Вместо пробирки можно взять небольшой свинцовый тигель, закрытый свинцовой крышкой с узким отверстием. В тигель насыпают около 1 г порошка фтористого кальция и наливают 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 . Осторожно (чтобы не расплавился тигель!) нагревают и при помощи деревянных щипцов подносят к отверстию стеклянную пластинку (палочку). Наблюдают превращение стекла из прозрачного в матовое.

Если необходимо получить жидкую фтористоводородную кислоту, то пользуются прибором, изображенным на рис. 63.

Прибор состоит из платиновой (серебряной, свинцовой или чугунной) реторты, соединенной с U-образной свинцовой трубкой, опущенной в стакан со смесью льда и соли. В реторту насыпают порошок CaF_2 , наливают концентрированную H_2SO_4 и нагревают до 130° . Образующаяся фтористоводородная кислота конденсируется в охлаждаемой свинцовой трубке.

Разложение бифторида калия при нагревании. Реакция идет по схеме



Опыт. Бифторид калия KHF_2 нагревают в небольшой платиновой или медной реторте до $350\text{--}400^\circ$. Образующаяся чистая безводная фтористоводородная кислота конденсируется в охлаждаемом извне платиновом змеевике.

Фтористоводородную кислоту нельзя получить непосредственным соединением фтора с водородом, так как реакция



протекает со взрывом даже при сильном охлаждении и в темноте.

ПРИМЕСИ, ВСТРЕЧАЮЩИЕСЯ ВО ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЕ

В технической фтористоводородной кислоте в качестве примесей содержится железо, свинец, мышьяк, гексафторкремниевая (кремнефтористоводородная) кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, сернистый газ и т. п

ОЧИСТКА ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Наиболее простым способом очистки фтористоводородной кислоты является перегонка технической кислоты в свинцовых или платиновых аппаратах.

Для более тщательной очистки поступают следующим образом: некоторое количество технической фтористоводородной кислоты делят на две равные части; половину нейтрализуют карбонатом калия K_2CO_3 , в результате чего образуется фтористый и кремнефтористый калий; затем к нейтрализованной части приливают вторую половину взятого количества технической фтористоводородной кислоты; в результате фтористый калий переходит в бифторид калия KHF_2 , который с кремнефтористоводородной кислотой (более диссоциированной, чем фтористоводородная кислота) образует кремнефтористый калий и фтористоводородную кислоту.

Очень слабо растворимый $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ отделяют фильтрованием. Фильтрат выпаривают под вакуумом до образования кристаллов KHF_2 , которые затем просушивают при 120° в токе воздуха. Затем описанным выше способом из KHF_2 получают безводную чистую фтористоводородную кислоту. Все операции проводят в платиновых сосудах.

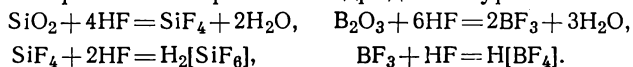
СВОЙСТВА ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

При температуре выше 19° фтористоводородная кислота является бесцветным, дымящим на воздухе газом с резким запахом, а ниже 19° — бесцветной жидкостью. Ниже $19,5^\circ$ молекула фтористого водорода соответствует формуле H_4F_4 , при 32° — H_2F_2 , а выше 80° — HF .

С водой при 14° фтористоводородная кислота смешивается в любых соотношениях. На практике пользуются 40%-ным раствором HF, имеющим слабо кислотный характер из-за очень малой константы диссоциации ($7 \cdot 10^{-4}$). 30%-ный раствор HF представляет собой азеотропную смесь, перегоняющуюся при постоянной температуре (120°). В присутствии воды фтористый водород разрушает все металлы, кроме платины. При реакции нейтрализации щелочными гидроксидами образует фториды.

Соли фтористоводородной кислоты имеют кислый или нейтральный характер. По их отношению к воде фториды делятся на растворимые (AgF, NaF, NaHF₂, NaH₂F₄ и другие соли щелочных металлов), трудно растворимые (CaF₂, MgF₂) и разлагающиеся в воде ($\text{MoF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{HF}$).

В присутствии воды фтористоводородная кислота реагирует с двуокисью кремния и борным ангидридом по уравнениям:



В присутствии большого количества воды фторид кремния подвергается гидролизу: $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{HF}$. (Реакцию можно проверить, если внести в атмосферу газообразного фтористого водорода смоченную водой стеклянную палочку.)

Фтористоводородная кислота реагирует с органическими веществами, а при попадании на кожу вызывает болезненные, трудно заживающие ожоги. При ожогах фтористоводородной кислотой пользуются известковой мазью, 2%-ным раствором CaCl₂, раствором ацетата аммония или 20%-ной взвесью MgO в глицерине.

Опыт. *Травление стекла фтористоводородной кислотой.* На покрытый слоем воска или парафина стеклянный предмет наносят рисунок или надпись, затем подвергают его действию фтористоводородной кислоты.

Разрушая стекло на обнаженных местах, где нарушено парафиновое покрытие, фтористоводородная кислота вытравливает рисунок или надпись, которые бывают матовыми при действии газообразной фтористоводородной кислотой и прозрачными при действии водного раствора этой кислоты. Вся операция травления продолжается 5—10 минут.

После окончания травления предмет тщательно промывают водой и удаляют воск или парафин механическим путем или растворением в спирте, бензине или скипидаре.

Для травления на стекле пользуются также раствором NH₄HF₂ или NaF в разбавленной CH₃COOH.

Реакции, которые приводят к разрушению стекла, уже рассматривались, когда шла речь о действии фтористоводородной кислоты на двуокись кремния и борный ангидрид.

ХРАНЕНИЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

В связи с тем что фтористоводородная кислота разрушает стекло, ее хранят в парафинированных стеклянных сосудах или в сосудах из парафина, гуттаперчи, свинца, платины или специальных пластмасс.

ПРИМЕНЕНИЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

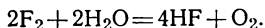
Фтористоводородную кислоту применяют для анализа силикатов, травления стекла, удаления песка в литейном производстве. в пивоварении, спиртовой промышленности и т. д.

ОКИСЬ ФТОРА F₂O

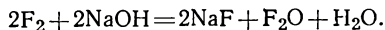
ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. *Получение окиси фтора.* Если подвергать электролизу в платиновом или свинцовом электролизере 3HF·KF при температуре до 100° в присутствии влаги, то на аноде вместе с фтором выделяется и газообразная окись фтора F₂O.

Учитывая, что окись фтора в воде нерастворима, для разделения полученной смеси газов ее пропускают через промывную склянку с водой, которая поглощает весь фтор, реагируя с ним по уравнению



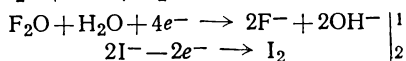
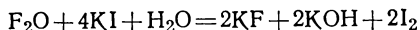
Окись фтора можно также получить, если быстро (1 л/сек) пропускать фтор через промывную склянку с 2%-ным водным раствором NaOH. Реакция идет по уравнению



СВОЙСТВА ОКИСИ ФТОРА

При обычной температуре и давлении окись фтора является бесцветным газом тяжелее воздуха, поэтому собирают ее в открытые сосуды способом вытеснения воздуха. Окись фтора обладает характерным запахом, сильно ядовита (поражает дыхательные пути); т. кип. —144,8°, т. пл. —223,8°; обладает окислительными свойствами.

Опыт. При пропускании газообразной окиси фтора через водный раствор иодистого калия выделяется элементарный иод. Реакция идет по уравнению



Х Л О Р

К		L		M		
s	s	p	s	p	d	
2	2	6	2	5	—	

Химический знак	Cl
Атомный номер	17
Атомный вес	35,453
Валентность	I, II, III, IV, V, VI, VII
Зарядность	-1, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7

Хлор был получен впервые Шееле в 1774 г.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

а) В свободном состоянии не встречается, поскольку обладает большой химической активностью.

б) В форме соединений содержание хлора в земной коре (включая воздух и воду) составляет 0,19%; находится в виде хлоридов и других соединений: NaCl (поваренная соль, галит), KCl (сильвинит), KCl·MgCl₂·6H₂O (карналлит), AgCl (кераргирит), 3Ca₃(PO₄)₂·CaCl₂ (хлорапатит), 3NaAlSiO₄·NaCl (содалит); в вулканических газах содержится в виде газообразного HCl.

Воды морей и океанов содержат около 2% хлоридов.

Очень большое количество хлоридов содержат воды некоторых минеральных источников и соленых озер. Иногда содержание хлористого натрия в озерах достигает предела насыщения (до 26%).

Хлористый натрий встречается в природе в виде мощных пластов достаточно чистой соли; такие пласты в Румынии, например, обнаружены в Окна-Мурешулуй, Слэникулны-Молдовей, Бакэу, Окна-Сибиулуй и других местах.

К практическим работам по хлору готовят и экспонируют все имеющиеся образцы хлорсодержащих минералов.

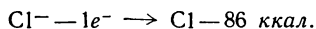
ПОЛУЧЕНИЕ

Наиболее устойчивыми соединениями хлора являются те, в которых хлор обладает отрицательной валентностью, равной 1, или положительной, равной 7. Получать хлор лучше из его соединений

с электроотрицательной валентностью, так как это наиболее распространенная форма соединений хлора (например, NaCl).

Из соединений, в которых хлор содержится в виде отрицательно заряженных ионов, элементарный хлор получают способом окисления. Окисление отрицательного иона хлора протекает легче, чем иона фтора, благодаря большей подвижности электрона, дополняющего наружную электронную оболочку атома.

Окисление идет по схеме:



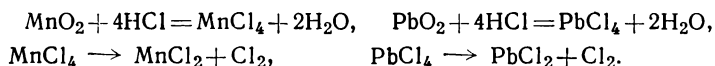
Для окисления отрицательно заряженного иона хлора пользуются различными окислителями или анодным окислением в процессе электролиза.

В большинстве рассматриваемых ниже способов получения хлора пользуются окислением главным образом HCl или NaCl . В случае NaCl (или других хлоридов) окисление производят в присутствии серной кислоты, которая в результате реакции двойного обмена образует соляную кислоту.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННОГО ИОНА ХЛОРА

СПОСОБ ШЕЕЛЕ

Получение хлора окислением соляной кислоты двуокисью марганца MnO_2 или двуокисью свинца PbO_2 . Реакции протекают по уравнениям:



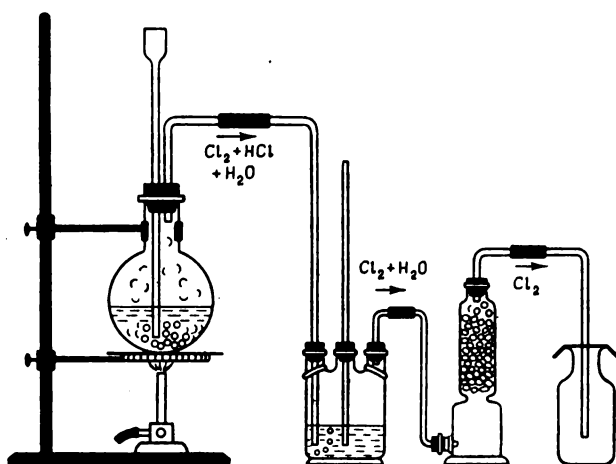
На первой стадии реакции с двуокисью марганца образуются четыреххлористый марганец и вода. Четыреххлористый марганец, как нестойкое и неионизирующее соединение, разлагается на двуххлористый марганец и хлор. В случае двуокиси свинца образуется четыреххлористый свинец, который при комнатной температуре также легко разлагается на двуххлористый свинец и хлор.

Реакция начинается на холоду, затем, чтобы ускорить ее, сосуд подогревают на 90° . Более сильное подогревание может привести к тому, что вместе с выделяющимся хлором из реакционного сосуда будет уходить газообразный хлористый водород. Для опыта пользуются двуокисью марганца в виде зерен (порошок двуокиси при прибавлении соляной кислоты образует много пены) и 37%-ной соляной кислотой (уд. вес 1,19). Реакция считается законченной,

когда вся двуокись марганца превратится в светло-розовый хлопчатый марганец.

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 64. Работу проводят под сильной тягой.

В литровую колбу насыпают 100 г MnO_2 в виде зерен величиной с горошину и наливают 400 г концентрированной HCl (уд. вес 1,19). Соляную кислоту вносят при помощи капельной воронки с краном, предохранительной воронки либо воронки с длинной трубкой, которая должна доходить почти до самого дна колбы. Все части прибора соединяют парафинированными корковыми пробками.



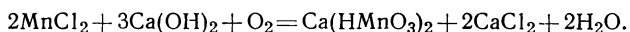
Р и с. 64

Образующийся хлор очищают от следов газообразного хлористого водорода путем пропускания через промывную склянку с водой. Затем хлор просушивают пропусканием через сушильную колонку с безводным хлористым кальцием или через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84). Полученный хлор собирают в любой сосуд, применяя способ вытеснения воздуха или раствора поваренной соли, в котором хлор растворяется слабее, чем в обычной воде. Хлор нельзя подобно другим газам собирать над ртутью, так как он вступает с ней в реакцию, образуя хлориды. Пользуясь тем, что хлор в 2,5 раза тяжелее воздуха, его собирают в открытые сосуды. Чтобы легче было следить за наполнением сосуда при дневном свете, сосуд ставят на фоне белого экрана, а вечером работу проводят при синем свете.

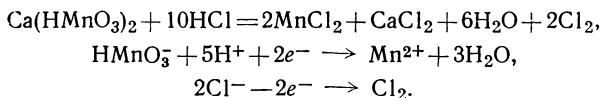
В конце опыта прекращают нагревание и наливают в колбу холодной воды, затем для вытеснения оставшегося в колбе хлора вынимают пробку и доверху наполняют колбу водой. Если необходимо получить небольшое количество хлора (до 50 мл), опыт можно проводить в пробирке.

**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
БИМАНГАНИТОМ КАЛЬЦИЯ (СПОСОБ ВЕЛДОНА)**

При получении хлора по способу Шееле в качестве побочного продукта образуется хлористый марганец $MnCl_2$. Если через нагретый до 55° раствор хлористого марганца и гидрата окиси кальция пропускать воздух, то образуется биманганит кальция $Ca(HMnO_3)_2$ по уравнению



Биманганит кальция окисляет соляную кислоту по уравнению



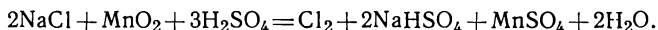
В этой реакции соляная кислота является источником водородных ионов H^+ и восстановителем.

Хотя при этом способе получения хлора расходуется соляной кислоты больше, чем в способе Шееле, все же такой метод рентабелен, так как не требует расхода двуокиси марганца.

Опыт. Колбу Бунзена, содержащую хлористый марганец, известковое молоко и соляную кислоту, подогревают до 55° и просасывают через нее воздух. Образуется хлор. Опыт проводят под тягой.

СПОСОБ БЕРТОЛЛЕ

Получение хлора окислением хлористого натрия двуокисью марганца в присутствии серной кислоты. Уравнение реакции:



Опыт. В качестве прибора служит колба Вюрца, в горлышке которой при помощи парафинированной корковой пробки укреплена капельная воронка.

В колбу насыпают смесь, состоящую из 5 вес. ч. тонко измельченного порошка MnO_2 и 6 вес. ч. $NaCl$ в виде крупных кристаллов, а в капельную воронку наливают разбавленную H_2SO_4 , полученную из 15 вес. ч. концентрированной H_2SO_4 и 7 вес. ч. дистиллированной воды. Опыт ведут под тягой.

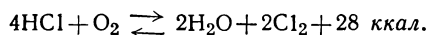
При открывании крана капельной воронки раствор H_2SO_4 попадает в колбу Вюрца и вступает в реакцию со смесью хлористого натрия и двуокиси марганца, в результате чего выделяется хлор.

Реакция очень хорошо протекает при 20° , поэтому колбу Вюрца подогревают лишь в конце опыта, когда выделение хлора начинает замедляться.

При пользовании небольшими количествами реактива опыт можно вести в пробирке.

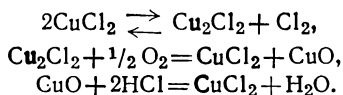
СПОСОБ ДИКОНА

Получение хлора разложением соляной кислоты кислородом воздуха при высокой температуре. В этих условиях обратимо протекает реакция



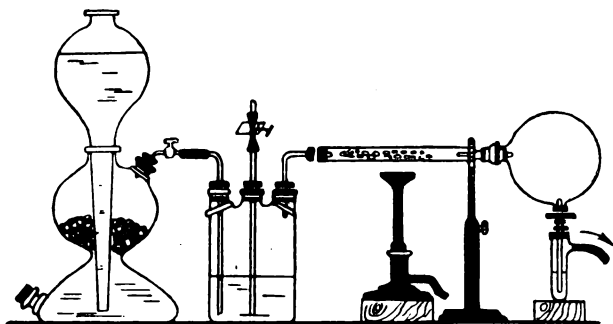
Наибольший выход хлора дает этот способ при температуре $450\text{--}460^\circ$ в присутствии катализатора — хлорной меди, нанесенной на пористое тело — пемзу или силикагель.

Действие катализатора можно объяснить тем, что он участвует в следующих промежуточных реакциях:



При этом способе получают смесь воздуха с хлором, в которой хлор составляет около 11%. В промышленности из этой смеси хлор не получают, так как она им бедна, а используют для производства хлорной извести.

Опыт. Работу проводят под сильной тягой. Прибор собирают согласно рис. 65. Аппарат Киппа служит для получения соляной



Р и с. 65

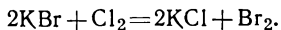
кислоты. Реакционная трубка длиной 20 см должна быть из тугоплавкого стекла. Стекланные трубки трехгорлой склянки, по которым поступает газообразный хлористый водород и воздух, должны иметь одинаковый диаметр.

Двугорлую колбу плотно соединяют с пробиркой, снабженной боковой трубкой, содержащей растворы бромистого калия, иодистого калия или индиго, налитых до уровня, указанного на рисунке. Боковую трубку пробирки соединяют с водоструйным насосом. Весь прибор должен быть собран герметично, в противном случае опыт идет хуже.

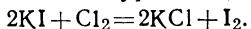
Приготовление катализатора. В находящуюся на водяной бане фарфоровую чашку с горячим концентрированным раствором CuCl_2 кладут около 20 кусочков пемзы величиной с горошину. После того как пемза пропиталась CuCl_2 , ее вынимают щипцами и кладут в фарфоровый тигель. Тигель помещают в воздушную баню (либо на фарфоровый треугольник) и осторожно подогревают до тех пор, пока высушенная полностью пемза не приобретет темно-коричневого цвета. Вместо пемзы в качестве основы (носителя) для катализатора CuCl_2 могут служить кусочки крупнопористого силикагеля.

Свежеприготовленный теплый катализатор помещают в реакционную трубку и закрепляют его с обеих сторон тампонами из стеклянной ваты.

После окончания сборки прибора открывают аппарат Киппа (из которого поступает газообразный HCl) и водоструйный насос. Ток воздуха, поступающий в трехгорлую склянку, должен быть сильнее тока газообразного HCl . Постепенно осторожно нагревают катализатор до температуры 400° (не доводить до каления, при котором CuCl_2 возгоняется!). Через 1—2 минуты в двугорлой колбе, за которой помещают белый экран, становится заметным появление зеленоватого хлора с примесью хлористого водорода в виде тумана. К этому времени бесцветный раствор бромистого калия в пробирке с боковой трубкой становится коричневым из-за выделения свободного брома по уравнению



Если в пробирке был налит раствор иодистого калия, то он окрашивался в красновато-бурый цвет выделившимся свободным иодом. Реакция в этом случае идет по уравнению

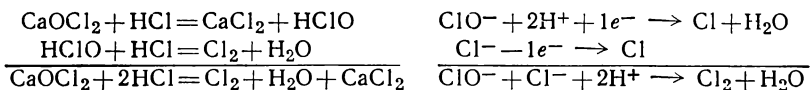


Раствор индиго в результате окисления обесцвечивается.

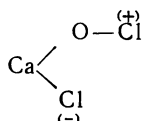
По окончании опыта прекращают ток хлористого водорода и дают остыть прибору в слабом токе воздуха. Катализатором можно пользоваться и в последующих опытах; его хранят в герметически закрытой склянке.

**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
ХЛОРНОЙ ИЗВЕСТЬЮ CaOCl_2**

Реакция протекает по уравнениям



Структурную формулу хлорной извести можно изобразить следующим образом:

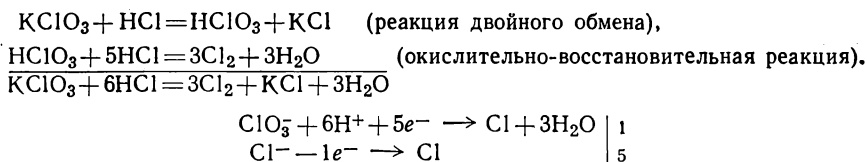


Опыт. Работа проводится под тягой при комнатной температуре (без подогревания). Для опыта необходима пробирка и колба Вюрца с капельной воронкой или обыкновенная колба, закрытая пробкой, в которую вставлены отводная трубка и воронка с длинной трубкой, достающей почти до дна колбы.

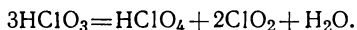
В колбу кладут кусочки хлорной извести, наливают воды и добавляют небольшими порциями соляную кислоту.

**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
ХЛОРАТОМ КАЛИЯ**

Уравнения реакций:



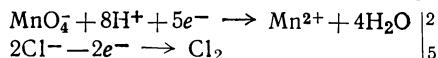
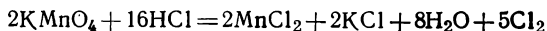
Опыт. Работу проводят на холоду в пробирке или в колбе любой формы (плоскодонной, круглодонной, конической) с капельной воронкой и отводной трубкой. В колбу (или пробирку) насыпают хлорат калия и добавляют концентрированную HCl (уд. вес 1,19, или 37%-ную). При этом способе получения хлора образовавшаяся в результате реакции двойного обмена хлорноватая кислота частично разлагается с образованием следов неустойчивой, легко взрывающейся двуокиси хлора



Поэтому получать непрерывный ток хлора этим способом не рекомендуется.

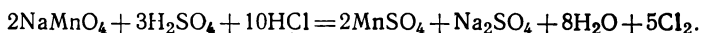
**ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ
ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ**

Уравнение реакций:



В этой реакции участвует большое количество соляной кислоты, являющейся восстановителем и источником водородных ионов H^+ ; промежуточного соединения Mn_2O_7 не образуется (как это бывает при действии концентрированной H_2SO_4 на кристаллы KMnO_4), так как HCl немедленно восстанавливает Mn_2O_7 .

Вместо KMnO_4 можно пользоваться NaMnO_4 , а в качестве источника водородных ионов — разбавленной H_2SO_4 . В этом случае реакция протекает по уравнению



Опыт. Хлор получают под тягой. Приборы используются те же, что и в предыдущем опыте. Реактивы: кристаллический KMnO_4 и концентрированная HCl (уд. вес 1,19).

Этот способ позволяет получать постоянный ток хлора, который непрерывно и медленно выделяется на холоду, но к окончанию реакции реагирующие вещества слегка подогревают. Чтобы замедлить очень сильное выделение хлора, KMnO_4 смешивают с порошком MnO_2 и песком. В этом случае нужно небольшое нагревание.

По окончании опыта прекращают нагревание, наливают воду в охлажденную колбу, затем промывают ее водой и раствором щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или щелочным раствором бисульфита натрия NaHSO_3 .

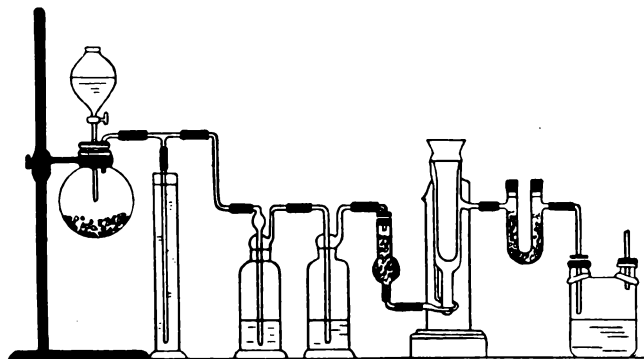
Для очистки газообразный хлор пропускают через промывную склянку с водой, которая поглощает примесь газообразного HCl , затем для просушки — через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 или через осушительную колонку с безводным CaCl_2 .

Для получения жидкого хлора пользуются установкой, изображенной на рис. 66. В колбу емкостью 250 мл помещают немного кристаллического KMnO_4 , капельную воронку наполняют концентрированной HCl , а мерный цилиндр — концентрированным раствором NaCl . В первую промывную склянку наливают концентрированный раствор KMnO_4 , во вторую — концентрированную H_2SO_4 , а хлоркальциевую трубку наполняют безводным CaCl_2 или кусочками глины с нанесенным на нее P_2O_5 .

За хлоркальциевой трубкой следует прибор для сжижения хлора (описание прибора дается ниже), затем U-образная трубка с пемзой, пропитанной концентрированной H_2SO_4 , и двугорлая

склянка с раствором щелочи для поглощения хлора, оставшегося несжиженным.

При монтаже установки пользуются парафинированными корковыми пробками и отрезками резиновых трубок для соединения в стык стеклянных трубок. Перед опытом проверяют герметичность установки. Затем в сосуде Дьюара (или в фарфоровом) готовят охлаждающую смесь, состоящую из твердого CO_2 и ацетона (или эфира), которую вводят в холодильник прибора для сжижения хлора.



Р и с. 66

Для получения хлора открывают кран капельной воронки и приливают HCl в колбу с KMnO_4 . Чтобы лучше было видно, как конденсируется на стенках холодильника и собирается в приемнике жидкий хлор, позади прибора для сжижения помещают белый экран. Сжиженный хлор представляет собой желтую жидкость, кипящую при $-34,7^\circ$, которая при испарении превращается в чистый газообразный хлор.

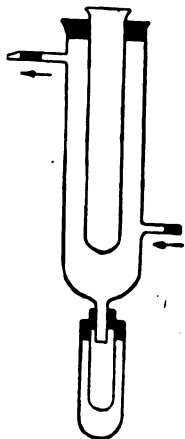
По окончании опыта закрывают кран капельной воронки с HCl и осторожно разбирают установку (так чтобы хлор не попал в помещение). Прибор для сжижения хлора оставляют под сильной тягой до полного удаления из него газа.

Если газообразный хлор отводить в охлаждаемую льдом коническую колбу, содержащую 50 мл воды, образуются зеленовато-желтые кристаллы $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (кристаллогидрат хлора).

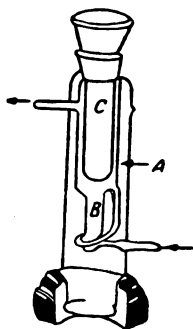
Прибор для сжижения газов HCl , Cl_2 , SO_2 , NH_3 и др. Прибор состоит из нескольких пробирок, соединенных при помощи парафинированных корковых пробок, как показано на рис. 67. Во внутреннюю верхнюю пробирку помещают охлаждающую смесь — твердый CO_2 с бензином или ацетоном (CH_3COCH_3). Сжижаемый газ поступает через нижнюю боковую трубку верхней внешней пробирки и после конденсации стекает в нижнюю

пробирку, на которую для изоляции ее от внешней среды надета другая, большая пробирка.

Некоторые из сжиженных газов можно получить в твердом состоянии. Для этого закрывают верхнюю боковую трубку внешней пробирки, а нижнюю соединяют с действующим водоструйным насосом. Так можно, например, получить твердый HBr ; бромистый водород кипит при $-66,8^\circ$ и замерзает при $-86,9^\circ$.



Р и с. 67



Р и с. 68

На рис. 68 изображен другой прибор для сжижения газов. Высота прибора (без подставки) 30 см. На рисунке он изображен в $\frac{1}{6}$ натуральной величины.

Прибор состоит из трех частей: тяжелой деревянной подставки, сосуда A с двойными стенками (термоса) и сборником B (емкостью 15 мл) для сжиженного газа; сосуд C емкостью 100 мл служит для охлаждающей смеси. Сосуды A и C соединены между собой шлифом.

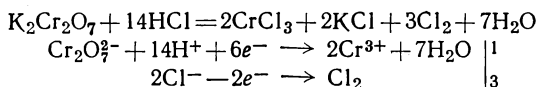
После тщательной просушки прибора сосуд C наполняют охлаждающей смесью (например, жидким воздухом или смесью твердого CO_2 с ацетоном), соединяют его с сосудом A , предварительно смазав шлиф ланолином или вазелином, и начинают пропускать через нижнюю трубку снизу вверх сухой газ.

Газообразный хлор конденсируется на холодной стенке сосуда C и стекает в сборник B , а газ, оставшийся несжиженным, уходит по верхней трубке. Следующие порции газа охлаждаются также и при контакте со сжиженным газом; поэтому конденсация идет быстрее. Двойные стенки сосуда (термоса) предохраняют от внешнего нагревания и предотвращают конденсацию атмосферной влаги на внешних стенках.

По окончании опыта удаляют сжиженный газ и разбирают прибор. Смазанные шлифы вытирают фильтровальной бумагой или промывают эфиром. Затем весь прибор тщательно моют, высушивают в сушильном шкафу, удаляя теплый воздух при помощи водоструйного насоса, и шлифы снова смазывают ланолином.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ОКИСЛЕНИЕМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ БИХРОМАТОМ КАЛИЯ

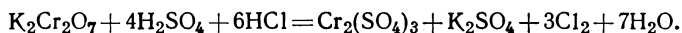
Реакция протекает по уравнению



Для опыта пользуются кристаллическим бихроматом калия и концентрированной HCl (уд. вес 1,19). Реакцию ведут при нагревании слабым огнем на сетке; с прекращением нагревания хлор перестает выделяться.

Опыт. Используется тот же прибор, что и при получении хлора по способу Шееле, только в колбу вместо MnO_2 вводят $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Реакцию получения хлора окислением соляной кислоты бихроматом можно вести и в присутствии серной кислоты:

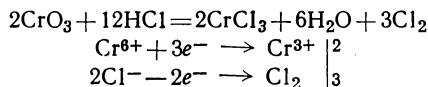


Для получения небольших количеств хлора реакцию можно проводить в пробирке с газоотводной трубкой.

В реакционном сосуде замечен переход от оранжевого к зеленому цвету.

При окислении соляной кислоты вместо бихромата калия можно пользоваться хромовым ангидридом.

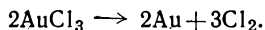
В этом случае реакция идет по уравнению



Опыт. В пробирку с темно-красными кристаллами хромового ангидрида добавляют концентрированную HCl. Наблюдают изменение окраски от красной до зеленой, характерной для ионов трехвалентного хрома.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ХЛОРИДОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Опыт. При термическом разложении хлорного золота образуется желтый порошок металлического золота и выделяется хлор



Опыт ведут в пробирке с небольшим количеством хлорного золота; для лучшей видимости пользуются белым экраном.

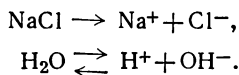
Хлорное золото — кристаллическое твердое вещество желто-оранжевого цвета, улетучивающееся при нагревании.

Этим способом получения хлора не пользуются; способы, описанные до этого, являются более дешевыми.

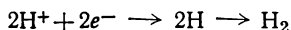
III. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ (26%-НЫХ) РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

Электролиз поваренной соли — основной технический способ получения хлора.

Электролиз водного раствора поваренной соли идет по следующей схеме:

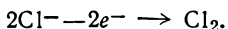


На катоде выделяется водород



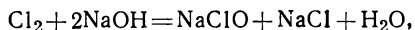
и накапливаются ионы OH^- , образующиеся в результате диссоциации воды; ионы натрия остаются в растворе.

На аноде выделяется хлор



Раствор у катода благодаря наличию ионов OH^- приобретает щелочные свойства.¹

Если хлор взаимодействует с материалом, из которого изготовлен анод, то на аноде происходят вторичные процессы. В том случае, когда анодное пространство не отделено от катодного, выделяющийся хлор проникает в катодное пространство и реагирует с гидратом окиси натрия. При этом на холоду образуется гипохлорит натрия



а при нагревании — хлорат натрия,



который в результате дальнейшего электролиза превращается в перхлорат.

При разделении анодного и катодного пространства можно получать наряду с газообразным хлором также и гидрат окиси натрия. По применяемым системам разделения анодного и катодного пространства различают три важнейших способа: в ваннах с фильт-

рующими диафрагмами и в электролизерах с колоколом и с ртутным катодом.

Описанные ниже опыты знакомят с принципами промышленного получения хлора.

Опыт. В стакан емкостью 150—200 мл, наполненный насыщенным (приблизительно 26%-ным) раствором поваренной соли, к которому добавлено немного красного раствора лакмуса или бесцветного раствора фенолфталеина, помещают два электрода. Электроды соединяют с источником постоянного тока с минимальным напряжением 4 в; в цепь включают переменное сопротивление, амперметр, вольтметр и прерыватель (по схеме, приведенной на рис. 69).

Катодом служит железный гвоздь длиной 6—8 см и диаметром 0,6 см или медный стержень такого же размера. Анодом служит угольный стержень от батарейки карманного фонаря или гальванического элемента, равный по размерам катоду. Электроды закрепляют в парафинированном деревянном кружке или кусочке картона. Источником электрического тока служат два аккумулятора, соединенные последовательно, или выпрямленный ток от осветительной сети.

Через некоторое время после начала электролиза раствор вокруг катода окрашивается в синий цвет, если к нему добавлен лакмус, или в красный, если был добавлен фенолфталеин. В то же время у анода обесцвечивается лакмус и по запаху обнаруживается выделяющийся хлор.

Вместо стакана можно пользоваться электролизером в виде U-образной трубки высотой 10—12 см и диаметром 1—1,5 см, с боковыми трубками или без них. Оба конца U-образной трубки закрывают парафинированными пробками, через которые проходят электроды. Если U-образная трубка не имеет боковых отводов, то в пробках делают щель, через которую удаляются выделяющиеся при электролизе газы. При пользовании U-образной трубкой источник электрического тока должен быть напряжением 6 в. Электролизер доверху не наполняют раствором поваренной соли.

Для лучшего наблюдения выделения хлора у анода позади электролизера помещают белый экран.

Опыт. *Получение постоянного тока хлора.*

Собирают прибор в соответствии с рис. 70. Самодельным электролизером в этом опыте служит стеклянная банка диаметром 10—12 см; нижнюю часть ее отрезают на расстоянии 8—9 см от горлышка.

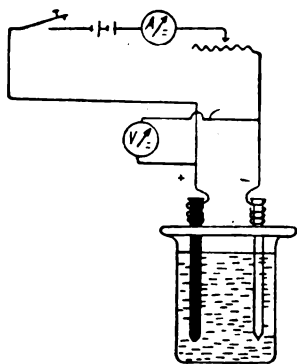
Горлышко банки закрывают парафинированной корковой пробкой, сквозь которую пропускают два электрода.

Катод, имеющий форму цилиндра, может быть изготовлен из жести от консервной банки или из спирали медной проволоки диамет-

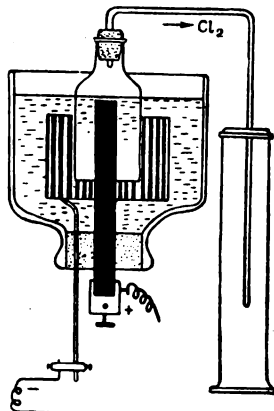
ром 0,5 см. Высота цилиндра или спирали около 5 см. К цилиндру припаивают толстую железную или медную проволоку, которую пропускают через парафинированную пробку в горлышке электролизера.

Анодом может служить угольный стержень толщиной 5—7 мм и длиной около 20 см. Чтобы налитый раствор не вытекал, пробку электролизера после установки электродов вновь заливают парафином.

Над анодом в зажиме штатива укрепляют самодельный стеклянный колокол, которым служит склянка с отрезанным дном. Диаметр



Р и с. 69



Р и с. 70

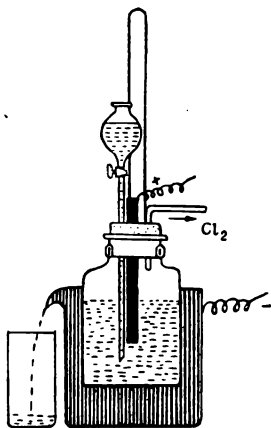
колокола 5 см, высота 6—8 см. Сквозь парафинированную пробку в шейке колокола пропускают загнутую на 180° стеклянную трубку диаметром 0,5 см.

Для проведения опыта электролизер наполняют почти доверху насыщенным раствором поваренной соли и соединяют цепь с источником электрического тока, имеющим напряжение не менее 6 в. Через несколько минут становится заметным выделение на аноде хлора, который можно собрать в любой стеклянный сосуд.

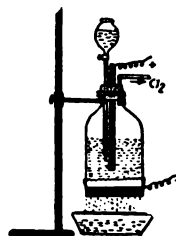
В щелочном характере раствора, заключенного между стенками электролизера и катодом, можно убедиться, добавив к нему немного красного раствора лакмуса или бесцветного раствора фенолфталеина. На катоде образуются пузырьки водорода.

Опыт. Электролитический способ непрерывного получения хлора с помощью прибора, изображенного на рис. 71. Катодом служат сами стенки электролизера, изготовленного из жестяной банки. Для присоединения к источнику электрического тока к стенкам сосуда припаивают провод. На противоположной стороне выгибают

носик для стока в стакан излишнего раствора соли. Стекланный колокол сооружают из склянки диаметром 10—12 см с отрезанным дном (на расстоянии 16—18 см от горлышка). Горлышко колокола закрывают парафинированной корковой пробкой, через которую пропускают отводную трубку, капельную воронку и угольный электрод (диаметром 5—7 мм), служащий анодом.



Р и с. 71



Р и с. 72

Отводная трубка необходима для удаления из колокола хлора, а капельная воронка — для питания электролизера насыщенным раствором поваренной соли. Если нет капельной воронки, вместо нее можно использовать воронку без крана, соединенную при помощи отрезка резиновой трубки (на которой устанавливают винтовой зажим) со стеклянной трубкой.

После наполнения электролитической ванны и капельной воронки насыщенным раствором поваренной соли открывают кран капельной воронки таким образом, чтобы через носик электролизера раствор стекал по каплям. По мере поступления в электролизер раствора соли он вытесняет в стакан образовавшийся в процессе электролиза раствор NaOH.

Для электролиза пользуются источником электрического тока с напряжением не менее 6 в.

После наполнения электролизера раствором поваренной соли и включения тока на аноде выделяется газообразный хлор, которым наполняют различные сосуды, применяя способ вытеснения воздуха.

При закрытом электролизере можно собирать и водород.

Описанный прибор не пригоден для получения больших количеств хлора.

Опыт. *Непрерывный электролитический диафрагменный способ получения хлора* при помощи прибора, изображенного на рис. 72. В качестве электролизера служит склянка диаметром 10—12 см с отрезанным дном (на расстоянии 16—18 см от горлышка). К тщательно отшлифованному срезу склянки плотно привязывают увлажненный кружок из асбестового картона толщиной 1 мм. На асбестовый картон накладывают катод в виде густой медной сетки, который также плотно привязывают к склянке и соединяют с отрицательной клеммой источника электрического тока.

В парафинированную пробку, которой закрыто горлышко склянки (колокола), вставляют капельную воронку, отводную трубку и угольный анод диаметром 5—7 мм. Капельная воронка служит для питания электролитической ванны насыщенным раствором поваренной соли, а отводная трубка — для наполнения хлором различных сосудов.

Электролизер наполняют раствором поваренной соли приблизительно наполовину, следя за тем, чтобы раствор медленно просачивался через асбестовую диафрагму в подставленный под катод кристаллизатор (от уровня раствора в колоколе зависит скорость его фильтрации).

При проведении опыта следят за тем, чтобы уровень раствора в электролизере и скорость истечения его из капельной воронки сохранялись постоянными. Источник электрического тока должен иметь минимальное напряжение 6 в.

После наполнения прибора раствором включают ток и следят за выделением хлора на аноде.

При помощи индикаторов устанавливают щелочной характер раствора в кристаллизаторе.

Этот прибор также не может служить для получения больших количеств хлора.

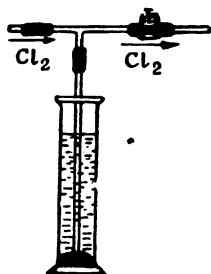
В промышленности диафрагменный способ встречается в системе Биллтера, в ваннах с фильтрующими диафрагмами, в электролизерах с колоколом. В способах с ртутным катодом используются электролитические ванны типа Кастнера и Кельнера или Сольве.

СОБИРАНИЕ ХЛОРА

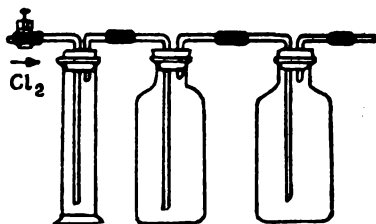
Так как хлор является ядовитым газом, прежде чем приступить к опытам по изучению его свойств, необходимо знать, как и в какие сосуды его собирают.

Опыты по изучению свойств хлора обычно проводят в пробирках, цилиндрах, банках, склянках и других сосудах из бесцветного стекла.

Сосуды с собранным хлором должны быть плотно закрытыми. Закрывают их стеклянными пластинками, парафинированными (прокипяченными в парафине и припудренными тонкоизмельченным мелом) пробками и реже резиновыми пробками. Сосуды заполняют хлором, применяя способ вытеснения воздуха, за наполняемым сосудом устанавливают белый экран. Очень редко сосуды наполняют хлором, применяя способ вытеснения раствора поваренной соли.



Р и с. 73



Р и с. 74

При наполнении сосуда по способу вытеснения воздуха трубка, по которой поступает хлор, должна доходить до дна сосуда.

При собирании хлора пользуются слабым током, так как при сильной струе хлора сосуд заполняется не чистым хлором, а его смесью с воздухом. Чтобы лучше следить за наполнением сосуда хлором, вечером эту работу ведут при синем свете.

Во избежание колебания воздуха в сосуде, которое мешает наполнению его хлором, сосуд (банку, цилиндр) прикрывают стеклянной пластинкой или кружком толстого картона (предварительно прокипяченного в парафине) с отверстием для трубки, по которой поступает хлор. После наполнения сосудов закрывают пластинкой без отверстий.

Если сосуд с собранным хлором предназначен для сжигания в нем металлов, на дно его предварительно насыпают слой песка толщиной в 2—3 см, чтобы сосуд не лопнул от соприкосновения с расплавленным металлом.

Сосуды наполняют хлором под сильной тягой. Трубку, по которой поступает хлор из прибора, предварительно соединяют с предохранительной трубкой, опущенной в цилиндр с концентрированным раствором NaOH (1 : 5). Этот сосуд (рис. 73) является предохранительным, или абсорбционным. Чтобы увеличить сопротивление столба жидкости в абсорбционном сосуде, на дно его наливают несколько миллилитров ртути, в которую опускают кончик предохранительной трубки. Предохранительную трубку при помощи

отрезка резиновой трубки с винтовым зажимом и стеклянной трубки соединяют с наполняемыми сосудами.

Открывая или закрывая винтовой зажим по желанию, хлор направляют либо в наполняемый, либо в абсорбционный сосуд. Наличие абсорбционного сосуда и тяги обеспечивает благоприятные условия для работы экспериментатора (предохраняют его от вдыхания хлора).

Описанную выше Т-образную трубку можно соединить не с сосудом, содержащим гидрат окиси натрия, а с длинной стеклянной трубкой, по которой избыток хлора можно направить в вытяжную трубу.

Когда наполняют одновременно несколько сосудов, их соединяют последовательно (рис. 74); трубку от последнего сосуда в этом случае направляют за окно или в вытяжную трубу.

СВОЙСТВА ХЛОРА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях хлор — газ желто-зеленого цвета (хлорос — зеленый). Чтобы легче определить его цвет, за прибором или сосудом устанавливают белый экран.

Хлор обладает резким, удушливым запахом; будучи ядовитым, он поражает дыхательные пути. Предельно допустимой концентрацией свободного хлора в воздухе промышленных предприятий считается 0,001 мг/л; высокая концентрация вызывает тяжелые заболевания. Поэтому опыты получения или изучения свойств хлора проводят под сильной тягой. Хлор, как и другие ядовитые газы и жидкости, никогда не нюхают, близко наклонившись к сосуду. При необходимости определить запах газа осторожно вдыхают воздух, слегка направляя его движением руки от сосуда к себе.

Хлор приблизительно в 2,5 раза тяжелее воздуха. При 0° С и давлении 760 мм рт. ст. 1 л хлора весит 3,22 г. Большая плотность хлора позволяет собирать его в сосуды путем вытеснения из них воздуха; при этом сосуды держат отверстием вверх.

Опыт. Диффузия хлора в воздух, объясняемая движением молекул газа. На стеклянный цилиндр с небольшим количеством хлорной извести CaOCl_2 и несколькими каплями концентрированной HCl ставят в перевернутом положении (отверстие к отверстию) другой цилиндр, содержащий воздух. Через некоторое время замечают, что хлор проник в воздух верхнего цилиндра, а еще через некоторое время в обоих цилиндрах наблюдается однородная смесь газов.

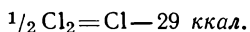
Точка кипения хлора — 34° . Как уже указывалось при описании опыта получения хлора окислением соляной кислоты перманганатом калия, хлор можно превратить в жидкость. Это происходит под давлением 1 *атм* при -34° , а под давлением 6 *атм* — при $15-20^{\circ}$; под давлением 4 *атм* хлор сжижается при 0° С.

В жидком состоянии хлор имеет желтый цвет и обладает плотностью 1,57.

Под обычным давлением при его охлаждении до $-102,4^{\circ}$ он замерзает, превращаясь в твердую массу желтого цвета.

Критическая температура хлора $+144^{\circ}$. Благодаря высокой критической температуре хлор хранят в жидком состоянии в стальных баллонах. Необходимые сведения о правилах хранения газов в зависимости от их критической температуры были указаны в разделе, посвященном водороду.

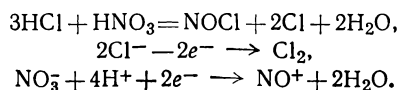
Молекула хлора состоит из двух атомов. Переход молекулярного хлора в атомарный возможен при высокой температуре. Схематически процесс может быть записан следующим образом:



При температурах 1940, 2270 и 2670° К содержание атомарного хлора составляет соответственно 1, 10 и 100%.

При всех описанных выше способах получают молекулярный хлор.

Для получения активного хлора (в атомарном состоянии) пользуются царской водкой (смесью трех объемов концентрированной HCl с одним объемом концентрированной HNO_3); в этом случае реакция протекает по уравнению



В молекуле хлора атомы соединены между собой ковалентной неполярной связью и могут быть разделены следующим образом:



В первом случае неравноценный разрыв молекулы происходит при гидролизе, а во втором (равноценный разрыв) — под действием света.

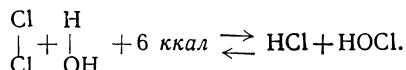
РАСТВОРЕНИЕ ХЛОРА В ВОДЕ

При пропускании хлора через воду происходит как физический, так и химический процесс растворения.

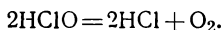
Физический процесс растворения сводится к простой гидратации молекул хлора. Образованный при обычной температуре гидрат

хлора имеет формулу $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. При 0°C из насыщенного хлором раствора выделяются желтые октаэдрические кристаллы состава $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

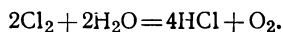
Химический процесс взаимодействия между хлором и водой ведет к образованию хлорноватистой и соляной кислот по уравнению



Очень нестойкая хлорноватистая кислота разлагается на соляную кислоту и кислород:



Поэтому реакцию между хлором и водой можно выразить следующим уравнением:



Растворимость хлора в воде при 8° максимальна; при этой температуре в 1 л воды растворяется 3,4 л хлора.

Свежеприготовленный раствор хлора в воде, который называют хлорной водой, содержит в своем составе Cl_2 , HOCl и HCl , а в сохранившемся некоторое время растворе остается только HCl .

Разложение хлорной воды ускоряется при повышении температуры, под действием синих, фиолетовых и ультрафиолетовых лучей, а также в присутствии веществ, легко поддающихся окислению (например, SO_2 , As_2O_3 , Fe^{2+} и др.). Поэтому хлорную воду хранят в холодном месте в хорошо закупоренных чистых склянках из темного стекла.

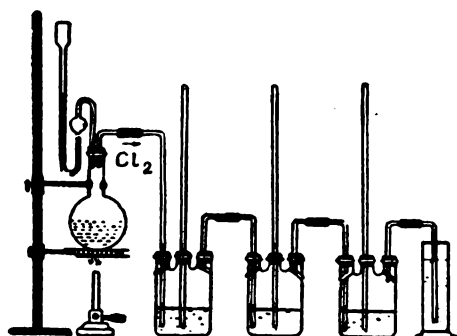
Для получения хлорной воды пользуются прибором, схематически показанным на рис. 75. Образующийся в колбе хлор пропускают через ряд промывных склянок с дистиллированной водой, в которой он растворяется; последний сосуд с раствором гидрата окиси натрия служит для поглощения остатков хлора.

Свежеприготовленная хлорная вода имеет запах хлора, постепенно исчезающий при хранении.

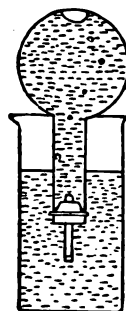
Присутствие Cl_2 и HOCl обуславливает окислительные свойства хлорной воды. Хлорноватистая кислота является самым сильным окислителем; среди кислородных кислот, и в частности кислот хлора, окислительный потенциал у хлорноватистой кислоты наиболее высокий. (При изучении химических свойств хлора рекомендуется проделать ряд опытов окисления хлором в водных растворах.)

Опыт. *Взаимодействие между хлором и водой и выделение кислоты при действии солнечного света на хлорную воду.* В кристаллизатор (стакан) с водой опрокидывают колбу с хлорной водой (рис. 76) и выставляют на солнечный свет. Через некоторое время в колбе появляются крупные пузырьки выделяющегося газа. При

длительном воздействии света в колбе собирается значительное количество газа. Если поднести затем к выделившемуся газу тлеющую лучинку, можно убедиться, что это кислород. Оставшаяся в колбе жидкость к концу опыта теряет запах хлора.



Р и с. 75

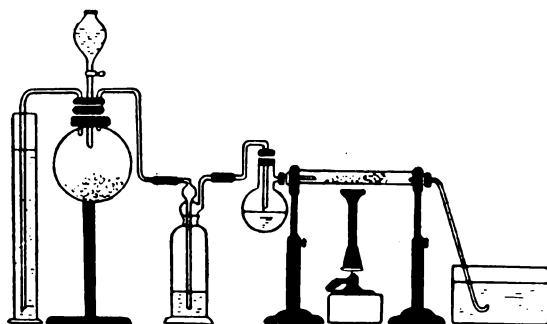


Р и с. 76

Опыт. Восстановление Cl_2 до HCl (процесс, обратный получению хлора по Дикону). Реакция протекает по уравнению



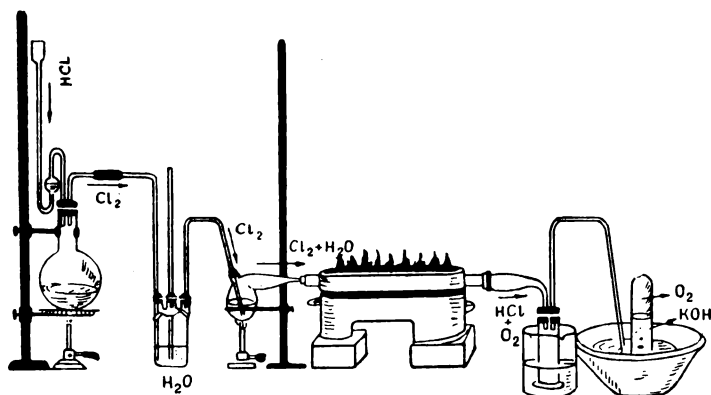
Опыт проводят под тягой, пользуясь прибором, собранным в соответствии с рис. 77. Сведения о приготовлении катализатора даны при описании способа получения хлора по Дикону.



Р и с. 77

В колбу насыпают немного кристаллического перманганата калия, в капельную воронку наливают концентрированную HCl , а в цилиндр, служащий в качестве предохранительного сосуда, концентрированный раствор NaCl .

В промывную склянку наливают воду. Следующая за промывной склянкой колбочка Вюрца, боковая трубка которой должна доходить до катализатора, содержит дистиллированную воду и кусочки пористого фарфора. Трубка, по которой в колбочку Вюрца поступает хлор, должна доходить только до поверхности воды. Следующая за колбочкой трубка из тугоплавкого стекла



Р и с. 78

длиной 20 см должна иметь небольшой наклон в сторону кристаллизатора с водой. Все пробки и трубки прибора должны быть соединены плотно.

Для проведения опыта кристаллизатор наполняют водой, сильно нагревают реакцию трубку, пропускают через прибор умеренный ток хлора и слегка нагревают колбочку Вюрца. Воду в колбочке Вюрца нагревают почти до кипения лишь после удаления воздуха из прибора. Через некоторое время выделяющиеся газы собирают в сосуд, пользуясь способом вытеснения воды. Сразу же после наполнения сосуда бросают в него небольшой кусочек КОН или NaOH для поглощения паров HCl и при помощи тлеющей лучинки убеждаются, что в сосуде содержится кислород. Для обнаружения газообразного HCl газоотводную трубку на некоторое время удаляют и подносят к реакционной трубке палочку, смоченную раствором аммиака.

Чтобы окончить опыт, следует прекратить подачу концентрированной HCl из капельной воронки в колбу с перманганатом калия. По окончании выделения хлора удаляют кристаллизатор с водой и прекращают нагревание.

Другой вариант этого опыта заключается в пропускании хлора, насыщенного парами воды, через нагретую до красного каления

фарфоровую трубку прибора, изображенного на рис. 78. Выделяющийся в фарфоровой трубке хлористый водород конденсируется в первой пробирке, а во второй пробирке с раствором КОН поглощается избыток соляной кислоты и собирается кислород. В тех частях прибора, где температура не так высока, обратная реакция не идет.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

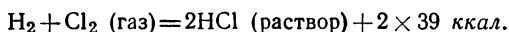
В химическом отношении хлор является очень активным элементом, но менее активным, чем фтор. Благодаря высокой активности он соединяется почти со всеми элементами и при этом происходит выделение тепла. Непосредственно он не соединяется с кислородом, азотом и углеродом; хлористые соединения этих элементов получают косвенным путем.

СОЕДИНЕНИЕ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ

С водородом хлор соединяется непосредственно; при этом образуется газообразный хлористый водород по уравнению



или раствор соляной кислоты по уравнению



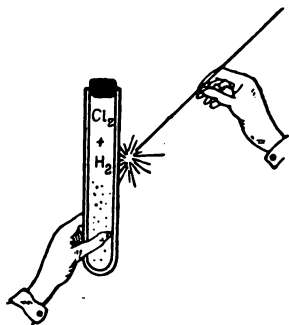
Соединение хлора с водородом является окислительно-восстановительной реакцией. Присутствие древесного угля ускоряет реакцию, а присутствие следов кислорода замедляет ее. При реакции выделяется большое количество тепла.

Хлороводородную смесь, содержащую 14—92% хлора, называют детонирующим хлором; такая смесь взрывается, образуя хлористый водород.

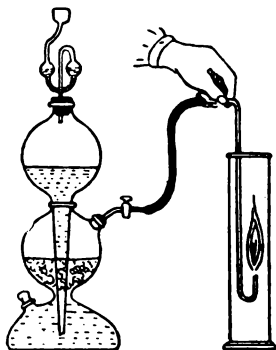
Детонирующий хлор с содержанием 47,5—92% хлора взрывается под действием коротковолнового излучения: фиолетовых и ультрафиолетовых лучей (солнечного света, освещения от горящего магния или кварцевых ламп), лучей и тепла вольтовой дуги между двумя угольными электродами. Если в детонирующем хлоре содержится от 14 до 92% хлора, то такая смесь взрывается при пропускании через нее электрической искры.

Опыт. *Соединение хлора с водородом при поджигании смеси этих газов.* Для опыта пользуются двумя одинаковыми стеклянными цилиндрами (желательно высотой 20 см и внутренним диаметром 6—7 см) или двумя большими пробирками. Цилиндры (пробирки) должны иметь отшлифованные края и быть совершенно чистыми (загрязнение их скипидаром, бензином и т. п. может привести к очень сильным и опасным взрывам).

На цилиндр, наполненный хлором и прикрытый стеклянной пластинкой, ставят вниз отверстием другой цилиндр, наполненный водородом (оба цилиндра наполняют газами путем вытеснения воздуха). В затемненном месте (не на солнечном свете) вынимают стеклянную пластинку, которая разделяла цилиндры, и, держа плотно отверстие к отверстию, поворачивают их несколько раз на 180° . Завертывают каждый цилиндр отдельно мокрым полотенцем и подносят (осторожно!) отверстием к пламени газовой горелки или свечи.



Р и с. 79



Р и с. 80

Раздается взрыв. После взрыва в цилиндр наливают немного воды и при помощи лакмусовой бумажки убеждаются в образовании соляной кислоты.

Опыт. *Соединение хлора с водородом под действием света* (рис. 79). Пробирку наполняют над водой наполовину водородом, затем доверху хлором и закрывают парафинированной пробкой. Пробирку со смесью вставляют в железную (или алюминиевую) трубку несколько большего диаметра. Металлическая трубка должна иметь в стенке, внизу или сбоку отверстие вроде окошка. Когда к окошку металлической трубки подносят сильный источник света (освещение горящим магнием или электрической дугой), смесь взрывается и выбрасывает из горлышка пробку. Наполнение пробирки детонирующим хлором можно производить и согласно указаниям, описанным в предыдущем опыте.

Опыт. *Горение водорода в хлоре и хлора в водороде.* Водород (после проверки его чистоты) поджигают у конца отводной трубки, которую затем вносят в стоящий на столе цилиндр с хлором (рис. 80). Сравнивают цвет пламени водорода в воздухе и хлоре; затем к отверстию цилиндра, при горении в нем водорода, подносят влажную синюю лакмусовую бумажку (либо стеклянную палочку, смоченную

концентрированным раствором NH_4OH) и убеждаются, что в результате горения образуется хлористый водород. Если пламя водорода в цилиндре с хлором погаснет, опыт в этом цилиндре больше не повторяют, так как в нем образовалась смесь детонирующего хлора.

О другом приборе для сжигания водорода в хлоре сказано при описании одного из способов получения соляной кислоты (см. рис. 88).

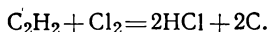
Горение хлора в водороде осуществляется с помощью прибора, показанного на рис. 81. После полного удаления воздуха из цилиндрической воронки водород поджигают у отверстия воронки. Затем вводят в воронку трубку, по которой поступает слабый ток хлора. Хлор загорается от пламени водорода и продолжает гореть внутри воронки с водородом.

Если пламя хлора погаснет, опыт прекращают, так как в воронке образуется детонирующая смесь хлора с водородом.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ, ВХОДЯЩИМ В СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

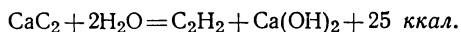
Хлор энергично соединяется также с водородом, входящим в состав различных органических соединений. В результате органические соединения разлагаются или хлорируются.

Опыт. *Горение ацетилен в хлоре.* Реакция протекает по уравнению



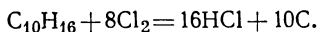
В пробирку, наполненную хлором, наливают немного воды и бросают несколько крупинок карбида кальция CaC_2 . При поджигании газа у отверстия пробирки ацетилен горит в хлоре сильно коптящим пламенем.

Ацетилен образуется в результате взаимодействия карбида с водой по уравнению



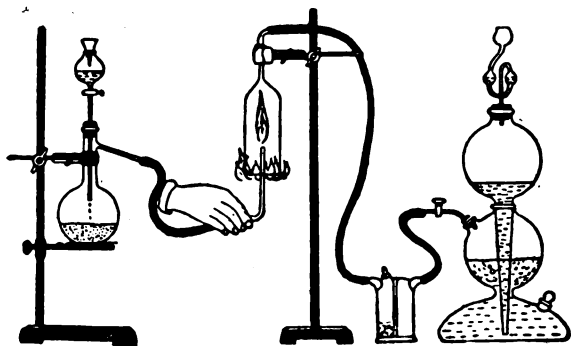
Опыт. *Горение скипидара в хлоре.* Опыт проводят под тягой. В цилиндр, наполненный хлором (путем вытеснения воздуха), опускают при помощи металлических щипцов полоску фильтровальной бумаги, смоченной свежим скипидаром (рис. 82).

Через несколько секунд смоченная скипидаром бумага воспламеняется с небольшим безопасным взрывом и сгорает сильно коптящим пламенем. Реакция между хлором и скипидаром протекает по следующему уравнению:



Выделяющегося при реакции тепла достаточно для воспламенения скипидара. Вследствие большого содержания в скипидаре углерода, который в хлоре не сгорает, образуется много копоти.

На холоду воспламеняется лишь горячий скипидар. По окончании опыта в цилиндр сразу же наливают воду. Если этого не сделать, то потом очень трудно будет удалить копоть со стенок цилиндра.



Р и с. 81



Р и с. 82

Фильтровальную бумагу рекомендуется лишь слегка смачивать скипидаром и затем тщательно удалить с нее лишний скипидар таким же листком фильтровальной бумаги

Опыт. *Горение восковой или стеариновой свечи в хлоре.* Если зажженную свечу ввести в банку с хлором, наблюдается довольно яркое горение; при этом пламя сильно коптит.

Обычно для опыта пользуются восковой или стеариновой свечой. Сосуд с хлором должен быть емкостью 1,5—3 л. Опыт удастся, если свечу вводить в банку не очень быстро.

Опыт можно начинать и с незажженной свечой. В этом случае у фитиля свечи помещают немного сухого красного фосфора, затем, прикрепив свечу к железной проволоке, вносят ее в банку с хлором; фосфор воспламеняется и зажигает свечу.

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ ХЛОРОМ

Красители, как правило, обесцвечиваются хлором в результате окисления.

В лабораторной практике хлором обесцвечивают зеленые листья, лепестки цветов, лакмус, индиго и обычные чернила.

Опыт. При введении в сосуд с хлором цветка розы сначала обесцвечивается зеленый хлорофилл (как более чувствительный краситель), затем красный краситель лепестков. Некоторые красные оттенки при этом чернеют.

Если к не очень концентрированным растворам лакмуса, индиго, обычных чернил или химического красителя прилить свежеприготовленной хлорной воды, то растворы обесцвечиваются.

При внесении в цилиндр с хлором местами увлажненного кусочка полотна, окрашенного раствором метиленовой сини, индиго или лакмуса, быстрее обесцвечиваются увлажненные места.

Окрашенное сухое полотно в хлоре не обесцвечивается, если в сосуд сначала налить немного концентрированной серной кислоты, а затем наполнить его сухим хлором. Для введения в сосуд с хлором окрашенного полотна его вешают на крючок, укрепленный в кружке из парафинированной корковой пробки, которой одновременно закрывают горлышко сосуда с хлором.

Для наблюдения за обесцвечиванием обычных чернил в сосуд с хлором вносят листок бумаги с нанесенными на нее чернильными полосами. Обесцвечивание происходит быстрее, если бумага предварительно увлажнена.

Не обесцвечиваются хлором чернила, имеющие в своем составе галловую кислоту и сульфат двухвалентного железа, типографская краска, китайские чернила и тушь.

ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОМ ПРОБКИ И РЕЗИНЫ

Пробка и резина сильно разрушаются хлором.

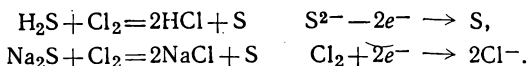
Не подвергается разрушению пробка, пропитанная расплавленным парафином или вазелином. При сборке приборов для получения хлора или приборов, через которые пропускают хлор, обычно их отдельные части соединяют шлифами или, когда необходимо соединить между собой стеклянные трубки, пользуются короткими отрезками резиновых трубок.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С ВОДОРОДОМ, СОДЕРЖАЩИМСЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

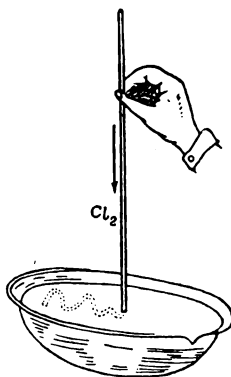
Действие хлора на сероводород H_2S (сероводородную кислоту) и сернистый натрий

Опыт. Если пропускать ток хлора через водный раствор сероводорода или сернистого натрия Na_2S , то выделяется коллоидная сера и раствор становится мутным. Реакции протекают по

уравнениям



Если при помощи оттянутой стеклянной трубки направить ток хлора на поверхность насыщенного раствора H_2S или Na_2S , налитого в фарфоровую чашку (рис. 83), то на поверхности этих растворов можно производить надписи, так как струя хлора оставляет



Р и с. 83

след, образующийся благодаря окислению H_2S и Na_2S с выделением свободной серы.

Если в цилиндр, наполненный хлором, налить концентрированный водный раствор H_2S , то стенки сосуда покрываются осадком серы.

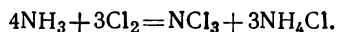
Для опытов пользуются свежеприготовленными концентрированными растворами сероводорода, так как разбавленные растворы содержат слишком малое количество серы, а длительно сохранявшиеся самопроизвольно выделяют коллоидную серу.

Реакцией между сероводородом и хлором часто пользуются для очистки воздуха, содержащего большое количество сероводорода.

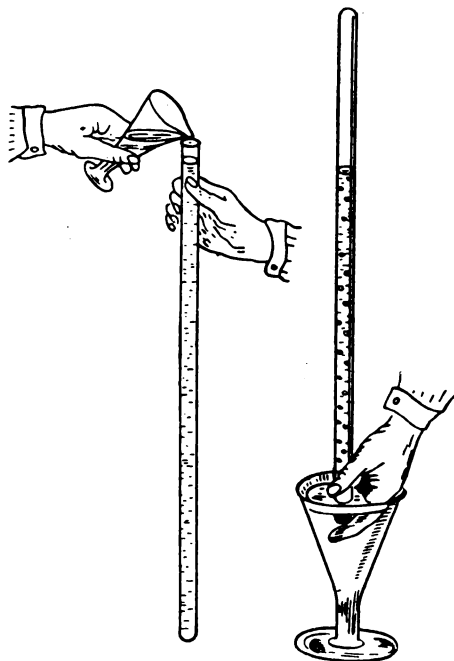
Действие хлора на аммиак

Опыт. При пропускании хлора через концентрированный раствор аммиака слышен треск, сопровождаемый проскакиванием небольших искр в момент прохождения через раствор каждого пузырька газа. В результате взаимодействия хлора с аммиаком образуется NCl_3 (хлористый азот, взрывчатая желтая маслянистая

жидкость) по уравнению

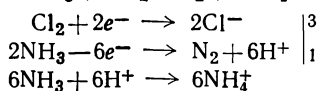
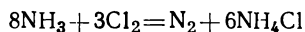


Опыт. Если с помощью оттянутой стеклянной трубки пропускать аммиак в склянку с газообразным хлором, аммиак воспламеняется;



Р и с. 84

в результате горения образуются азот и хлористый аммоний в виде белого дыма. Реакция идет по уравнению



Воспламенение аммиака заметно очень хорошо, если в теплую колбу, в которой получают хлор, ввести небольшое количество концентрированного NH_4OH .

При соединении хлора с аммиаком в зависимости от условий (концентрации и температуры) может образовываться как N_2 и NH_4Cl , так и $\text{NCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Опыт. Закрытую с одного конца стеклянную трубку наполняют на 9/10 ее объема хлорной водой и на 1/10 — концентрированным NH_4OH (рис. 84). Закрывают трубку пальцем и опрокидывают ее в стакан с водой. В результате перемешивания аммиака с хлором образуются очень мелкие пузырьки азота, вытесняющие жидкость из трубки.

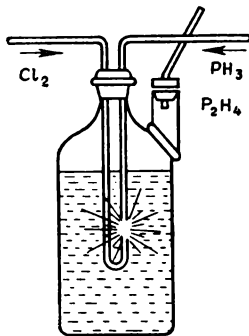
Хлор с аммиачным раствором образует небольшое количество гипохлорита аммония, который в присутствии избытка аммиака постепенно разлагается на азот и хлористый аммоний.

Действие хлора на фосфористый водород

Реакции хлора с фосфористым водородом (газообразным и жидким) протекают с выделением тепла и света.

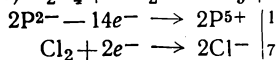
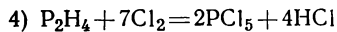
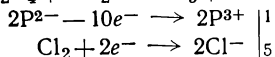
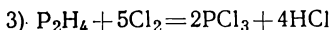
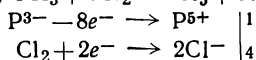
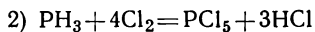
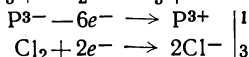
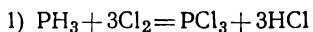
При соприкосновении газообразного хлора с фосфористым водородом они соединяются со взрывом; поэтому при проведении опыта надо быть особенно внимательным.

Опыт. В том случае, когда один из реагентов находится в избытке, реакции между хлором и газообразным или жидким фосфористым



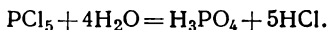
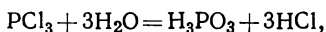
Р и с. 85

водородом протекают по следующим уравнениям:



Опыт проводят в склянке с водой под тягой.

Треххлористый и пятихлористый фосфор энергично соединяются с водой по уравнениям



В двугорлую склянку (рис. 85), наполненную на $\frac{3}{4}$ объема дистиллированной водой, насыщенной хлором, вводят ток хлора и фосфористого водорода. Хлор вводят по стеклянной трубке с загнутым на 180° кончиком, а фосфористый водород — по прямой стеклянной трубке, конец которой близко подходит к концу загнутой трубки.

Фосфористый водород получают при нагревании 30%-ного раствора гидрата окиси натрия с белым фосфором (см. способ получения газообразного фосфористого водорода), а хлор — по одному из описанных выше способов. Хлор и фосфористый водород соединяются под водой с выделением света. Избыток газов из склянки удаляется по боковой трубке в вытяжную трубу.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА С РАЗЛИЧНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ И СПЛАВАМИ*

Соединение газообразного хлора с серой

Опыт. Получение хлористой серы S_2Cl_2 . Реакция протекает по уравнению



Прибор собирают в соответствии с рис. 86.

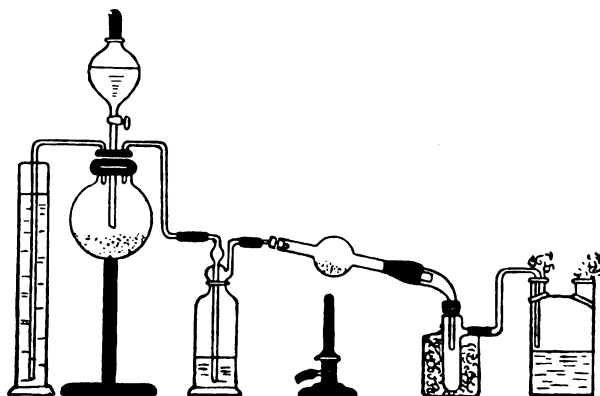
Для получения тока сухого хлора в круглодонную колбу насыпают немного кристаллов KMnO_4 , в капельную воронку наливают концентрированную HCl , а в промывную склянку — концентрированную H_2SO_4 .

В шарик тугоплавкой трубки насыпают немного серного цвета (серу, попавшую в трубку справа и слева от шарика, удаляют), затем трубку с шариком и аллонж соединяют отрезком резиновой трубки. Ванну, в которой находится приемник, наполняют водой со льдом, а в двугорлую склянку наливают раствор технической щелочи.

Все пробки и трубки должны быть соединены плотно. После удаления воздуха из прибора пропускают слабый ток хлора и осто-

* Соединение газообразного хлора с фосфором описано в разделе, посвященном получению треххлористого и пятихлористого фосфора из соединений фосфора с галогенами.

рожно небольшим (восстановительным) пламенем нагревают шарик до температуры немного выше точки плавления серы (112—118°). Через некоторое время в приемнике собирается темная желтовато-красная жидкость (чистая хлористая сера имеет золотисто-желтый цвет). При проведении опыта двугорлую склянку несколько раз



Р и с. 86

взбалтывают. Хлорирование заканчивают до того, как израсходуется вся сера, так как при избытке хлора образуется четыреххлористая сера SCl_4 в виде красной жидкости.

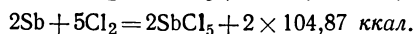
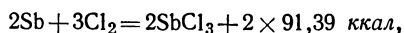
Небольшое количество хлористой серы можно получить в пробирке, закрытой парафинированной пробкой, через которую проходят две трубки (по более длинной в пробирку поступает хлор, а более короткая служит для удаления избытка хлора). В пробирку насыпают немного серы, нагревают ее и пропускают слабый ток хлора.

Остаток хлористой серы выбрасывают в канализацию, устроенную под тягой, и ни в коем случае не в общую канализацию.

Получив хлористую серу, изучают ее свойства: запах, образование белого дыма на воздухе, гидролиз в воде, нагретой приблизительно до 50°, и растворение в ней серы.

Соединение хлора с сурьмой

При соединении хлора с сурьмой может образоваться треххлористая или пятихлористая сурьма (в зависимости от избытка хлора или сурьмы). Реакция протекает по уравнениям.



Если порошок металлической сурьмы всыпать постепенно в сосуд с хлором, оба элемента соединяются с выделением большого количества тепла, от которого металлическая сурьма воспламеняется и наблюдается нечто похожее на огненный дождь.

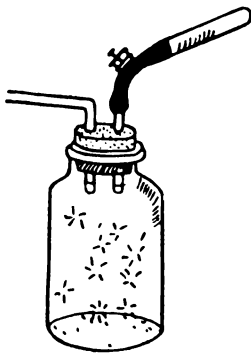
Образующиеся при этом вещества (SbCl_3 , SbCl_5) ядовиты, поэтому опыт проводят под тягой или в больших склянках емкостью 10—12 л.

SbCl_3 (треххлористая сурьма) — твердое белое вещество, обладающее свойством жадно поглощать пары воды, отчего она дымит на воздухе; при попадании на кожу вызывает ожоги.

SbCl_5 (пятихлористая сурьма) — желтоватая жидкость.

Опыт. Сосуд (цилиндр, склянка, банка), на дно которого насыпан небольшой слой песка, наполняют хлором и всыпают в него тонко измельченный порошок металлической сурьмы.

Металлическая сурьма очень хрупкое, легко размалывающееся в тонкий порошок вещество серого цвета. Порошок сурьмы можно



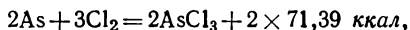
Р и с. 87

всыпать в сосуд с хлором шпателем (ложечкой), кусочком картона, согнутого в виде желобка, или же при помощи комка ваты, намотанной на конец проволоки и посыпанной тонким порошком сурьмы.

Для сжигания сурьмы в хлоре часто пользуются прибором, изображенным на рис. 87. Склянку с хлором закрывают парафинированной пробкой, сквозь которую пропускают две стеклянные трубки, заканчивающиеся у нижнего обреза пробки. Одну трубку при помощи отрезка резиновой трубки с винтовым зажимом соединяют с пробиркой, содержащей порошок сурьмы. Вторая трубка служит для удаления из склянки продуктов реакции; ее соединяют

при помощи резиновой трубки с большой склянкой или вытяжной трубкой. Для проведения опыта открывают зажим, приподымают пробирку и легким постукиванием по ней высыпают порошок в сосуд с хлором. Если порошок сурьмы в хлоре не загорается, его предварительно подогревают.

Вместо порошка сурьмы можно пользоваться нагретым порошком мышьяка или висмута. При этом имеют место следующие реакции.



AsCl_3 (треххлористый мышьяк) представляет собой дымящую на воздухе очень ядовитую жидкость.

BiCl_3 (хлористый висмут) — бесцветные кристаллы, расплывающиеся во влажном воздухе.

AsCl_5 (пятихлористый мышьяк) в этом опыте не образуется, так как AsCl_5 — нестойкое соединение и оно разлагается при обычной температуре.

Соединение хлора с металлическим натрием и калием

Опыт. Хлор реагирует с металлическим натрием по уравнению



Расплавленный натрий в атмосфере хлора воспламеняется и сгорает ослепительно ярким желтым пламенем. Опыт проводят под тягой, так как при этом из сосуда, в котором производится опыт, неизбежно вытекает большое количество хлора.

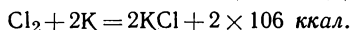
В металлической лабораторной ложечке нагревают до плавления кусочек металлического натрия величиной с пшеничное зерно, предварительно обжав его фильтровальной бумагой для удаления следов керосина, затем ложечку опускают в сосуд с хлором, на дне которого насыпан небольшой слой песка.

При наличии на металлическом натрии следов керосина натрий воспламеняется и сгорает с выделением большого количества копоти, оседающей на стенках сосуда.

Легко убедиться, что в результате сгорания натрия в железной ложечке образуется поваренная соль (ее можно попробовать на вкус).

Горение натрия в хлоре можно наблюдать также в пробирке или тупоплавкой стеклянной трубке длиной 15—20 см и диаметром 0,5—1 см, если нагревать в них небольшой кусочек металлического натрия в токе хлора; хлористый натрий образуется в виде белого дыма.

Калий, внесенный в склянку с хлором, самопроизвольно воспламеняется уже при обычной температуре, соединяясь с хлором по уравнению

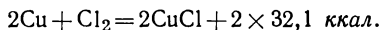


Калий сгорает ярким пламенем, имеющим фиолетовый оттенок. Элементы в этом случае соединяются энергичнее, а поэтому при выполнении опыта надо проявлять большую осторожность. Кусочек калия перед введением в хлор также тщательно обжимают фильтровальной бумагой.

Соединение хлора с медью, железом, оловом, магнием и алюминием

Хлор в этих опытах используется в виде газа, а металлы — в виде тонкого порошка, проволоки, тонких полосок или листков (фольги); одни металлы соединяются при обычной температуре, другие — при нагревании.

Опыт. Соединение хлора с медью. Реакция протекает по уравнению



При введении в сосуд с хлором (на дне которого насыпан небольшой слой песка) тонкой медной проволоки (или пучка очень тонких проволочек) с раскаленным кончиком наблюдают, как неярко раскаливается и сгорает вся проволока, а с кончика ее капает расплавленная хлористая медь.

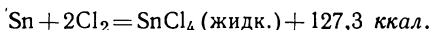
Опыт. Соединение хлора с нагретыми железными опилками. Реакция идет по уравнению



Если нагретые мелкие железные опилки сыпать из металлической ложечки в сосуд с хлором (на дне которого насыпан небольшой слой песка), то образуется фейерверк искр и сосуд наполняется коричневым дымом хлорного железа.

При отсутствии тонких железных опилок в сосуд с хлором вносят раскаленную тонкую железную проволочку.

Опыт. Соединение хлора с оловом. Уравнение реакции:

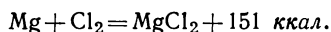


Металлическое олово, взятое в виде фольги, воспламеняется в хлоре самопроизвольно, без предварительного нагревания, если фольгу внести в хлор слегка скрученной.

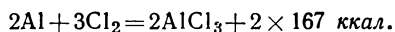
Реакцией между газообразным хлором и оловом пользуются для регенерации олова с консервных банок. Для этого через нагретые до 150° консервные банки пропускают сухой хлор, в результате

чего образуется жидкое хлорное олово; жечь при этой температуре остается неизменной.

Опыт. Горение магния и алюминия в хлоре. Предварительно зажженная магниевая проволока горит в атмосфере хлора:



При внесении в сосуд с хлором (или в ток хлора) алюминиевой пластинки (толщиной 0,2—0,5 мм), нагретой до 350—400°, наблюдается горение алюминия и образование безводного хлористого алюминия (твердого белого вещества):



Все реакции взаимодействия хлора с металлами относятся к окислительно-восстановительным реакциям.

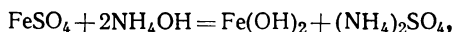
ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ ХЛОРОМ

Опыт. В парафинированной пробке укрепляют четыре блестящие пластинки железа, меди, цинка и олова, покрывают каждую наполовину толстым слоем парафина (или вазелина) и вносят в цилиндр с хлором. Через несколько минут вынимают пробку с металлическими пластинками и удаляют слой парафина (или вазелина) путем его вытирания, плавления или растворения. Пластинки в тех местах, которые не были покрыты парафином (вазелином), потеряли блеск, стали матовыми.

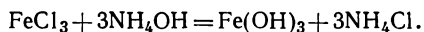
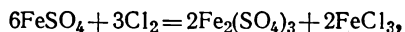
Хлор, просушенный над концентрированной H_2SO_4 , не разрушает железа, меди и бронзы, поэтому совершенно сухой жидкий хлор хранят в стальных баллонах.

ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРОМ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Опыт. Окисление хлором иона двухвалентного железа. В два стакана наливают раствор FeSO_4 , в один стакан добавляют обычной, в другой — хлорной воды. Затем в оба стакана добавляют аммиачный раствор. В первом стакане (в котором налит сульфат железа с добавлением обычной воды) выпадает зеленовато-белый осадок гидрата закиси железа:

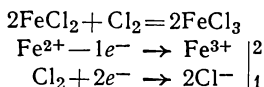


а во втором — красно-бурый осадок гидрата окиси железа по уравнениям



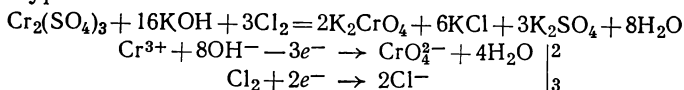
При пропускании хлора через зеленоватый водный раствор FeCl_2 раствор постепенно желтеет (характерный цвет трехвалентного

иона железа). Реакция идет по уравнению

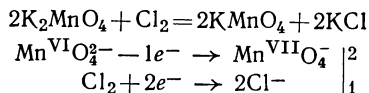


Окисление отрицательно заряженных одновалентных ионов брома и иода было описано в разделе, посвященном получению хлора по Дикону. Вместо тока хлора можно пользоваться хлорной водой.

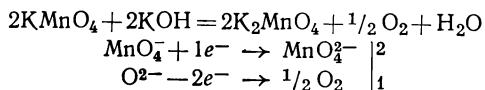
Опыт. Окисление хлорной водой в щелочной среде иона трехвалентного хрома в ион CrO_4^{3-} . В пробирку наливают раствор сульфата трехвалентного хрома, гидрата окиси калия (в избытке) и хлорную воду. Наблюдают переход зеленого цвета в желтый. Реакция идет по уравнению



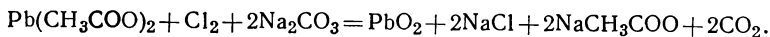
Опыт. Окисление хлором шестивалентного марганца (MnO_4^{2-}) до семивалентного марганца (MnO_4^-). Зеленый раствор K_2MnO_4 постепенно переходит в фиолетовый раствор KMnO_4 . Реакция идет по уравнению



Зеленый раствор манганата калия K_2MnO_4 получают добавлением к фиолетовому раствору перманганата калия KMnO_4 раствора гидрата окиси калия:



Опыт. Получение двуокиси свинца путем окисления в щелочной среде хлором иона двухвалентного свинца. Уравнение реакции:

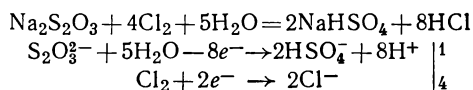


Опыт проводят под тягой. К раствору, содержащему 100 г ацетата свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, добавляют раствор, содержащий 30 г карбоната натрия Na_2CO_3 , и пропускают сильный ток хлора до тех пор, пока выпавший осадок не приобретет темно-коричневый цвет. Хлор пропускают по трубке, доходящей почти до дна реакционного сосуда (колбы емкостью 400—500 мл). По окончании реакции колбу нагревают в течение 90 минут на водяной бане, затем содержимое колбы переносят в стакан. После отстаивания сливают жидкость, добавляют к коричневому осадку 24—25%-ную HNO_3 и нагревают для удаления из него карбоната свинца. Осадок промывают

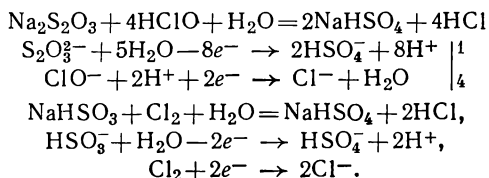
несколько раз теплой водой путем декантации, фильтруют на воронке Бюхнера и промывают дистиллированной водой до полного удаления иона Cl^- (подкисленная азотной кислотой проба не должна образовывать мути при добавлении AgNO_3). Выход PbO_2 по теоретическому расчету составляет 90—95%. Для получения хлора необходимы: колба Вюрца емкостью 150—170 мл, капельная воронка емкостью 50 мл и промывная склянка с водой для поглощения соляной кислоты.

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ РАЗРУШАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ХЛОРА

Для предотвращения разрушающего действия хлора на органические вещества (например, на ткани при их отбелке) пользуются тиосульфатом или бисульфитом натрия, которые взаимодействуют с хлором по уравнениям



При взаимодействии с хлорной водой имеют место реакции:



При отравлении хлором в качестве противоядия вдыхают с ваты или носового платка пары смачивающей их смеси равных количеств 10%-ного NH_4OH и 96%-ного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; вдыхают также pulverизированный раствор соды (Na_2CO_3) либо воздух с небольшой примесью сероводорода.

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА

Хлор находит применение как дезинфицирующее средство при стерилизации питьевой воды и очистке воздуха от сероводорода. В производстве органических искусственных красителей хлор используют в качестве отбеливающего средства.

Хлор служит для получения соляной кислоты, хлоридов, гипохлоритов, хлоратов, хлорированных органических производных, для извлечения олова из использованной луженой жести, применяется при производстве ацетилцеллюлозных лаков, инсектицидов и фунгицидов на основе хлора.

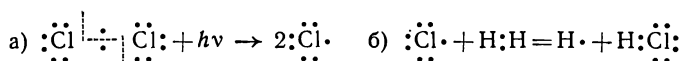
СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД HCl

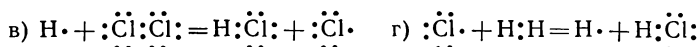
Хлористый водород открыт в XVII в. Глаубером. Содержится в вулканических газах и водах, в желудочном соке (в концентрации 0,3% вместе с пепсином и другими органическими соединениями).

СИНТЕТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

При этом имеет место ряд последовательных реакций. Молекула хлора, поглощая квант световой или тепловой энергии, диссоциирует на атомы, которые, будучи более активными, чем молекулярный хлор, реагируют с молекулами водорода, образовавшийся атом водорода реагирует с молекулой хлора, а атом хлора возобновляет весь этот цикл, в результате чего непрерывно образуются все новые и новые молекулы газообразного хлористого водорода:



Поглощенная энергия идет на расщепление молекулы хлора:



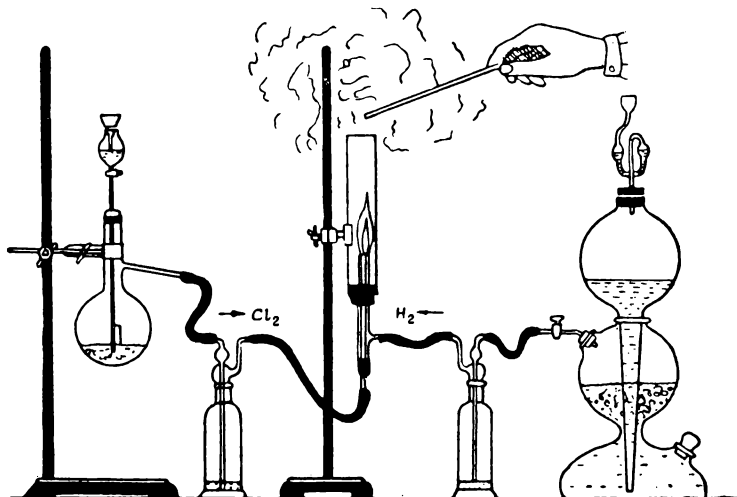
Опыты горения водорода в хлоре, хлора в водороде и соединения хлора с водородом под действием коротковолнового излучения и тепла были уже описаны в разделе, посвященном взаимодействию хлора с водородом.

Опыт. *Получение хлористого водорода синтетическим способом.* Установку собирают в соответствии с рис. 88. Для опыта пользуются чистым и сухим водородом и хлором. Сжигание водорода в хлоре производят с помощью специального приспособления, состоящего из Т-образной стеклянной трубки, через которую пропущена более узкая прямая трубка, подающая хлор.

После испытания водорода на чистоту поджигают его у открытого конца Т-образной трубки, на которую при помощи корковой пробки насаживают стеклянный цилиндр (или ламповое стекло), защищающее пламя от колебания воздуха. При пропускании хлора водород также спокойно продолжает гореть и в хлоре. Присутствие образовавшегося хлористого водорода можно обнаружить, если к верхнему концу цилиндра поднести смоченную синим раствором лакмуса бумагу, полоску фильтровальной бумаги, смоченную рас-

твором нитрата серебра, или стеклянную палочку, смоченную раствором NH_4OH .

Ток водорода и хлора регулируют так, чтобы водород по возможности полностью соединился с хлором и в образовавшейся соляной кислоте не было избытка хлора. Обычно получаемые в лаборатории вещества рассеиваются в воздухе, в то время как в промышленности их улавливают и подвергают дальнейшей переработке,



Р и с. 88

пропуская через приспособления, в которых хлористый водород конденсируется и абсорбируется в воде, образуя соляную кислоту.

Промышленный способ синтетического получения соляной кислоты основывается на сжигании водорода в хлоре. Соединение отдельно поступающих хлора и водорода происходит в кварцевых печах (реакционная камера может быть заполнена огнеупорным материалом, играющим роль теплового регулятора), конденсация паров соляной кислоты осуществляется в керамических змеевиках, а абсорбция — в гранитных башнях, заполненных коксом, омываемым водой, в керамических башнях, кварцевых, фаолитовых (пластмасса, получаемая смешением резольной смолы с асбестом) или танталовых сосудах.

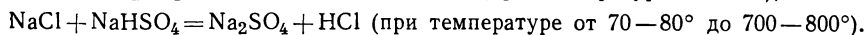
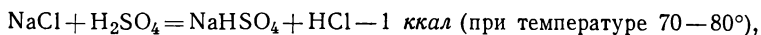
Температура пламени водорода в хлоре достигает 2400° . При сжигании водорода в хлоре избыток водорода может составлять 4—8%; избыток его сверх 20% приводит к взрыву.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПО СПОСОБУ ГЛАУБЕРА
(ДЕЙСТВИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ H_2SO_4 НА NaCl)

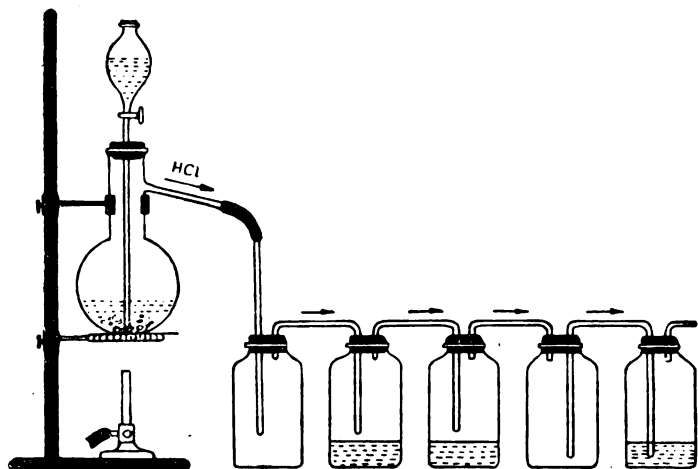
Для этой цели пользуются сухой поваренной солью и концентрированной (92—93%-ной) H_2SO_4 ; при разбавленной серной кислоте получается разбавленной и соляная кислота.

Реагирующую массу нагревают до высокой температуры, так как реакция, лежащая в основе этого процесса, протекает эндотермически.

Образование HCl протекает в две стадии:



Обычно кислоту получают, действуя на соответствующую соль более сильной кислотой. В данном случае более сильной является



Р и с. 89

HCl , и все же получение ее возможно потому, что образующийся газообразный хлористый водород удаляется из системы. Он направляется в поглотительные башни или сосуды с водой; растворяясь в воде, HCl образует соляную кислоту различной концентрации.

Соединение $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ носит название глауберовой соли.

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 89. В колбу Вюрца насыпают сухой поваренной соли, в капельную воронку наливают 70%-ный раствор H_2SO_4 , а в поглотительные сосуды — воду и раствор KOH . В этом приборе поглотителями служат соединенные последовательно стеклянные банки. Первая и четвертая банки пустые, вторая и третья — с дистиллированной водой для растворе-

ния хлористого водорода и образования водного раствора соляной кислоты; последняя пятая банка содержит раствор КОН и служит для улавливания остатков не растворившегося в воде хлористого водорода.

Горлышко банок плотно закрывают пробкой, через которую пропускают две трубки. Трубки, по которым поступает газообразный HCl в банках с водой, не доходят на 1—2 мм до поверхности воды (в воду не опускают во избежание засасывания HCl из одной банки в другую), а в банке с раствором КОН трубку опускают в раствор.

Первая пустая банка (предохранительный сосуд) предохраняет от засасывания соляной кислоты в колбу Вюрца, а предпоследняя пустая банка устанавливается на случай засасывания раствора КОН.

Если кристаллы NaCl крупные, то серную кислоту добавляют очень осторожно во избежание образования пены.

Газообразный HCl при обычной температуре и слабом нагревании образуется по приведенной выше реакции (первая стадия).

По окончании опыта прекращают нагревание, разбирают прибор и определяют удельный вес полученного раствора HCl. Зная удельный вес, по таблице определяют процентное содержание, а зная объем полученного раствора и количество израсходованного сырья, определяют, какой выход дает этот способ в сравнении с теоретическим расчетом.

Вместо колбы Вюрца можно использовать любую колбу (пробирку) с капельной воронкой и отводной трубкой; вместо банок можно применить различные промывные склянки.

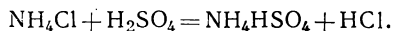
Сухой NaCl можно заменить сухим KCl, а вместо 70%-ного раствора H_2SO_4 взять 40%-ный раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . (Первая стадия реакции $KCl + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + HCl$ протекает без подогревания.)

Когда хотят получить сухой газообразный HCl, колбу Вюрца соединяют с двумя промывными склянками (в одной — техническая HCl, в другой — концентрированная H_2SO_4) и ванной со ртутью. Газообразный HCl собирают в пробирке над ртутью или способом вытеснения воздуха в сосуды, которые держат отверстием вверх. Наполнение сосуда в этом случае становится заметным по распространяющемуся резкому запаху и появлению белого дыма над сосудом (жадно поглощая воду, HCl конденсирует содержащиеся в воздухе пары воды).

В промышленности при получении HCl этим способом нагревание реагирующей массы производится в муфельных механических печах. В итоге образуется хлористый водород и нейтральный сульфат натрия; следовательно, в этом случае имеют место обе стадии реакции.

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО АММОНИЯ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Уравнение реакции:



Аппарат Киппа заряжают хлористым аммонием (в кусках) и технической серной кислотой. Вместо аппарата Киппа можно использовать любой прибор, позволяющий получать без нагревания газ при взаимодействии жидкого и твердого вещества.

В этом опыте газообразный хлористый водород также можно собирать в различные сосуды, применяя способ вытеснения воздуха (ртути), или растворять в дистиллированной воде.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА ВЫТЕСНЕНИЕМ ЕГО КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ H_2SO_4 ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА

Опыт. В коническую колбу, присоединенную к водоструйному насосу и содержащую концентрированную соляную кислоту, приливают по каплям из капельной воронки концентрированную H_2SO_4 . Вытесняемый концентрированной H_2SO_4 из водного раствора газообразный хлористый водород просушивают путем пропускания его через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 .

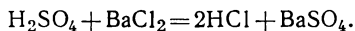
ПРИМЕСИ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ СОЛЯНУЮ КИСЛОТУ

Техническая соляная кислота содержит примеси серной кислоты, хлорного железа, треххлористого мышьяка, сернистой кислоты и солей, внесенных с водой, использованной для получения водных растворов хлористого водорода.

Серная кислота в очень небольших количествах переносится газообразным хлористым водородом; при получении соляной кислоты хлорное железо и H_2SO_3 образуются в результате действия H_2SO_4 (при высокой температуре) на чугунные стенки котлов, в которых получают HCl , а треххлористый мышьяк попадает с H_2SO_4 при получении ее из пиритов, содержащих мышьяковистые соединения.

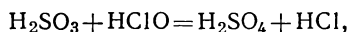
ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ

Присутствие серной кислоты обнаруживают с помощью хлористого бария, с которым она реагирует по уравнению



После отделения осадка BaSO_4 через фильтрат пропускают ток хлора и снова добавляют BaCl_2 .

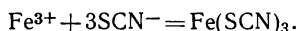
Образовавшаяся в результате взаимодействия хлора с водой хлорноватистая кислота окисляет сернистую кислоту до серной по уравнению



которую затем снова определяют с помощью BaCl_2 .

Присутствие треххлористого мышьяка определяют в кислой среде при помощи сероводорода, который с мышьяком образует желтый осадок As_2S_3 .

Для открытия иона трехвалентного железа (FeCl_3) используют какой-либо растворимый роданид; реакция протекает по уравнению



Образующийся при этой реакции роданид железа имеет кроваво-красный цвет.

ОЧИСТКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

В загрязненную соляную кислоту добавляют двуокись марганца MnO_2 . Образующийся в результате взаимодействия соляной кислоты и двуокиси марганца хлор разлагает воду, при этом выделяется кислород, окисляющий сернистую кислоту до серной. Затем добавляют BaS , который осаждает сразу H_2SO_4 и AsCl_3 . После отделения осадка фильтрат подвергают перегонке, для чего пользуются колбой Вюрца, которую соединяют с приемником через холодильник Либиха и аллонж.

В колбу Вюрца через пробку вводят термометр. Если концентрация соляной кислоты достигает 20,24%, то она перегоняется при постоянной температуре 110° (азеотропная смесь). При нагревании соляной кислоты более высокой концентрации сперва улетучивается хлористый водород, пока не получится 20,24%-ный раствор; если же нагревать соляную кислоту более слабой концентрации, то испаряется преимущественно вода, пока концентрация HCl в растворе не достигнет 20,24%.

СВОЙСТВА ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ПРОВЕРКА ИХ

В обычных условиях хлористый водород является бесцветным газом; на воздухе дымит вследствие образования с парами воды капелек тумана; обладает резким запахом; сильно раздражает верхние дыхательные пути; обладает очень кислым вкусом (можно попробовать на вкус 0,3%-ный водный раствор HCl).

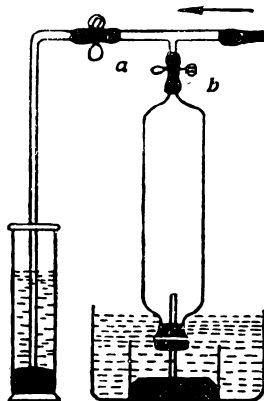
Плотность газообразного хлористого водорода относительно воздуха при 0° С равна 1,2601; один литр газообразного хлористого водорода при 0° С весит 1,639 г.

СОБИРАНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Поскольку газообразный хлористый водород тяжелее воздуха, его собирают в сосуды как жидкость, применяя способ вытеснения воздуха.

Сильно растворяющиеся в воде газы (HCl , NH_3 и др.) собирают в закрытые с одного конца стеклянные трубки, в капельные воронки или другие сосуды над чистой ртутью.

Хлористый водород можно собирать в закрытую с одного конца трубку длиной 20—25 см, диаметром 1,5 см, наполненную ртутью и опрокинутую в чашку со ртутью.



Р и с. 90

Края открытого конца трубки должны быть отшлифованными, чтобы трубку можно было плотно закрыть стеклянной пластинкой.

Аппарат Ребенсторфа (рис. 90) служит для собирания растворимых в воде газов, например HCl (или NH_3).

В большой кристаллизатор с водой помещают меньший кристаллизатор с небольшим количеством ртути. В ртуть опускают короткую стеклянную трубочку диаметром 0,8—1 см, которую при помощи резиновой пробки соединяют с трубкой длиной 50 см и диаметром 4 см, служащей для собирания газов.

Наверху широкая трубка при помощи Т-образной трубки и отрезков резиновых трубок (с зажимами *a* и *b*) соединена с одной стороны с источником газа, а с другой — со стеклянной трубкой, доходящей почти до дна цилиндра с небольшим количеством ртути.

Для собирания газа закрывают зажим *b*, открывают зажим *a* и продуванием газа удаляют воздух из длинной трубки, конец которой опущен в ртуть. (Воздух считают удаленным, когда проходящие через ртуть пузырьки газа полностью поглощаются водой.)

Затем закрывают зажим *a*, открывают зажим *b* и удаляют воздух из широкой трубки. (Воздух будет удален из трубки и она заполнится газом, когда проходящие через ртуть пузырьки будут полностью поглощены водой.)

Широкую трубку, служащую для собирания газообразного HCl (или NH_3), можно заменить воронкой (цилиндрической или круглой) или ламповым стеклом, плотно закрытым сверху и снизу резиновыми пробками, через которые должны проходить небольшие стеклянные трубки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ГАЗООБРАЗНОГО АММИАКА

Экспериментально проверяют закон, согласно которому скорость диффузии газов обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газов.

Молекулярный вес хлористого водорода 36,45; плотность его по отношению к водороду равна $36,45 : 2 \approx 18,23$; $\sqrt{18,23} = 4,27$.

Молекулярный вес газообразного аммиака равен 17; плотность его по водороду равна $17 : 2 = 8,5$; $\sqrt{8,5} = 2,93$. Отношение квадратных корней:

$$\frac{4,27}{2,93} = \frac{1,46}{1} \approx \frac{1,50}{1} \text{ или } \frac{3}{2}.$$

Следовательно, отношение скоростей диффузии HCl и NH_3 будет равно

$$\frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NH}_3}} = \frac{3}{2}.$$

Таким образом, если принять, что какой-то объем состоит из пяти равных частей, то в одно и то же время в результате диффузии он на $\frac{3}{5}$ заполнится аммиаком и на $\frac{2}{5}$ — хлористым водородом.

Опыт. В оба конца стеклянной трубки длиной 50 см и диаметром 2—3 см, укрепленной в горизонтальном положении в зажиме штатива, вводят одновременно по тампону ваты, причем один пропитанный 1 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19, 37%-ная), другой — 1 мл концентрированного раствора NH_4OH (уд. вес 0,91, 25%-ный). Тампоны ваты закрепляются булавкой в корковой пробке. Вместо ваты можно воспользоваться фильтровальной бумагой.

Через некоторое время в трубке будет заметно появление белого дыма NH_4Cl на расстоянии, более близком к вате, пропитанной соляной кислотой. Если измерить расстояние между концами трубки и местом появления белого дыма NH_4Cl , то можно убедиться, что NH_4Cl появился на расстоянии $\frac{2}{5}$ длины трубки, считая от ваты, смоченной HCl .

Хлористый водород сжижается при $+10^{\circ}$ и давлении 40 *атм* или при $-83,1^{\circ}$ и давлении 1 *атм* (жидкость содержит 99,9% HCl).

Жидкий хлористый водород не проводит электрического тока и не реагирует с большинством металлов, с окислами, карбонатами и сульфидами.

При охлаждении хлористого водорода до $-111,3^{\circ}$ при обычном давлении он превращается в белую кристаллическую массу.

Критическая температура хлористого водорода $51,25^{\circ}$, а критическое давление 81,6 *атм*.

При обычной температуре молекулы хлористого водорода неполимеризованы. В чистом виде HCl состоит из молекул, в которых атомы связаны между собой полярной ковалентной связью.

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД РАСТВОРЯЕТСЯ В БЕНЗОЛЕ

Опыт. Готовят раствор сухого хлористого водорода в бензоле C_6H_6 , принимая меры к тому, чтобы в раствор не попали пары воды из воздуха. Бросают в приготовленный раствор кусочки цинка, водород не выделяется; он начинает выделяться только после добавления в раствор небольшого количества воды.

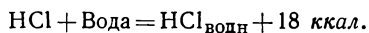
ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД РАСТВОРЯЕТСЯ В ВОДЕ

Растворимость хлористого водорода в воде при различных температурах приводится в табл. 5.

Таблица 5

Температура, °C	0	10	20	30	40	50	60
Количество литров HCl, растворяю- щихся в 1 л воды . . .	506,5	473,9	442,0	411,5	385,7	361,6	338,7

Хлористый водород растворяется в воде с выделением большого количества тепла по уравнению

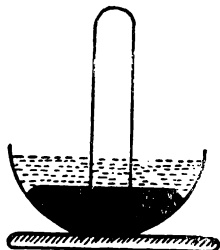


Согласно приведенным выше данным, при 20° один объем воды растворяет 442 объема хлористого водорода; чистый хлористый водород растворяется моментально.

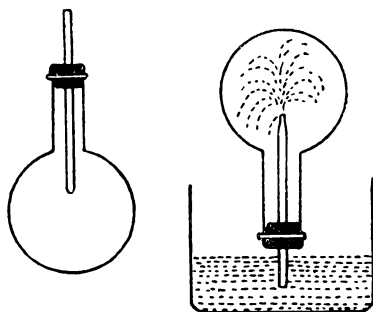
Опыт. Применяя способ вытеснения воздуха, наполняют пробирку газообразным хлористым водородом; закрывают ее пальцем и в перевернутом состоянии опускают в чашку со ртутью (рис. 91).

В чашку на ртуть наливают воду. Если пробирку слегка приподнять, чтобы ее отверстие оказалось в воде, то уже первые капли воды растворяют весь хлористый водород и вода моментально заполняет пробирку. Если пробирка тонкостенная, ее перед опытом обертывают мокрой тряпкой.

В кислом характере образовавшегося раствора убеждаются при помощи синей лакмусовой бумажки или бумажки универсального индикатора; можно также перед опытом прибавить в чашку



Р и с. 91



Р и с. 92

несколько капель разбавленного раствора NaOH и 1—2 капли раствора фенолфталеина (или синего раствора лакмуса). Вместо пробирки можно пользоваться стеклянным цилиндром, который закрывают стеклянной пластинкой, а вместо чашки — кристаллизатором.

Опыт. «Хлористоводородный фонтан» (рис. 92). Совершенно сухую колбу емкостью 250—500 мл наполняют путем вытеснения воздуха газообразным хлористым водородом и плотно закрывают корковой пробкой, через которую пропущена стеклянная трубка длиной 8—10 см и диаметром 6—7 мм. В колбу трубка входит на 5—6 см; находящийся в колбе кончик трубки должен быть оттянут. Наполнив колбу хлористым водородом, вставляют пробку с оттянутой трубкой, закрывают наружный конец трубки пальцем и, не отнимая его, погружают в кристаллизатор с водой, в которую предварительно добавляют несколько капель щелочи и 2—3 капли раствора фенолфталеина или синего раствора лакмуса.

Вступив в соприкосновение с водой, хлористый водород моментально в ней растворяется. Создается разрежение, вода устремляется в колбу и бьет фонтаном (рис. 92).

После полной нейтрализации щелочного раствора образовавшейся соляной кислотой вода в колбе обесцвечивается, если был добав-

лен фенолфталеин, или окрашивается в красный цвет, если добавлялся синий лакмус.

Этот опыт удобно проводить также в аппарате Ребенсторфа. Для этого надо приподнять трубку из ртути, чтобы кончик ее оказался в воде кристаллизатора. Хлористый водород, вступив в соприкосновение с водой, растворяется, вода устремляется в аппарат и бьет фонтаном (если кончик стеклянной трубки в аппарате оттянут).

Соляная кислота представляет собой раствор хлористого водорода в воде. Концентрированная соляная кислота содержит 37% хлористого водорода и имеет удельный вес 1,19. В соединении с водой хлористый водород образует ряд гидратов ($\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). Гидрат $\text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответствует средней концентрации между концентрированной и разбавленной соляной кислотой.

Хлористый водород растворяется и в других жидкостях, например в этиловом спирте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, этиловом эфире $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ и др.

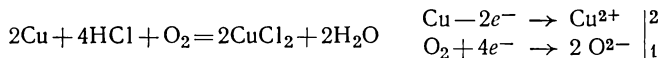
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства хлористого водорода зависят от того, в каком состоянии он находится. Хлористый водород может быть в газообразном и жидком состоянии или в растворе.

Хлористый водород в растворе является сильной кислотой. Выше уже указывалось, что кислотный характер раствора может быть установлен при помощи индикаторов: лакмуса, метилоранжа или фенолфталеина.

Ртуть и серебро при температуре 550° разлагают хлористый водород. Соляная кислота растворяет металлы, находящиеся левее водорода в ряду напряжений Вольта — Бекетова.

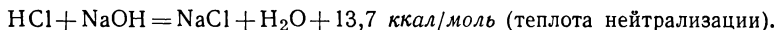
Металлы, расположенные правее водорода в ряду Вольта — Бекетова, растворяются соляной кислотой только в присутствии кислорода (окислителей), например:



Металлический калий при внесении его в сухой газообразный хлористый водород самопроизвольно воспламеняется.

Опыт. В нескольких пробирках и стаканах наблюдают действие разбавленной и концентрированной HCl на металлы (цинк, железо, алюминий, медь, олово) и нейтрализацию 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH .

При нейтрализации соляной кислоты основаниями образуются хлориды:



В опыте нейтрализуют 10 мл 0,1 н. раствора HCl в 10—20 мл дистиллированной воды в присутствии фенолфталеина (или метилоранжа) приблизительно 0,1 н. раствором NaOH. Соляную кислоту измеряют пипеткой (или бюреткой), воду — мензуркой, а раствор гидрата окиси натрия вводят по каплям из бюретки до изменения цвета индикатора, указывающего на нейтрализацию.

Для опыта предварительно готовят из концентрированной HCl (уд. вес которой определяют пикнометром или ареометром) 0,1 н. раствор и приблизительно 0,1 н. раствор NaOH (необходимое для этого количество NaOH помещают на часовое стекло или в химический стакан и взвешивают в закрытом виде на весах).

Опыт. В пробирку наливают 2 мл концентрированной HCl (уд. вес 1,19) и немного раствора (1 : 5) гидрата окиси натрия. После нейтрализации и выпаривания раствора получают осадок NaCl.

Соляная кислота вытесняет более слабые кислоты из их солей. Об этом свидетельствуют опыты получения сероводорода действием HCl на сульфиды и получения CO₂ действием HCl на карбонаты.

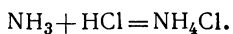
**ПРИ ДЕЙСТВИИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ОКИСЛЫ
ОБРАЗУЮТСЯ ХЛОРИДЫ**

Опыт. Берут три пробирки, в одну кладут немного CaO (негашеной извести), во вторую — BaO, в третью — HgO (красной окиси ртути) и в каждую пробирку добавляют концентрированную HCl.

После выпаривания в первой пробирке будет остаток хлористого кальция, во второй — хлористого бария и в третьей — хлорная ртуть (осторожно, яд!).

Опыт. При соединении газообразного хлористого водорода и газообразного аммиака образуется в виде дыма хлористый аммоний — твердое белое вещество.

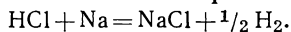
Если сближать открытые пробирки с концентрированной HCl и с концентрированным NH₄OH, то вокруг них появляется облачко хлористого аммония, который образуется по уравнению



Образование хлористого аммония можно также наблюдать при сближении двух стаканов, стеклянных палочек, лучинок, смоченных концентрированной HCl и концентрированным NH₄OH.

**ПРОВЕРКА ОБЪЕМНОГО СОСТАВА ГАЗООБРАЗНОГО ХЛОРИСТОГО
ВОДОРОДА**

Опыт. Проверка основана на возможности измерить объем водорода, выделяющегося при взаимодействии определенного объема хлористого водорода с амальгамой натрия по уравнению



Получение амальгамы натрия было описано в опыте получения водорода при взаимодействии амальгамы с водой.

Берут стеклянную трубку длиной 40—50 см и диаметром 10—12 мм, закрывают один ее конец резиновой пробкой, а на другой надевают резиновую трубку длиной 6—7 см.

Резиновую трубку возле стеклянной трубки закрывают зажимом Мора, а свободный конец плотно затыкают резиновой пробкой или стеклянной палочкой.

Установив стеклянную трубку в вертикальное положение (резиновой трубкой вверх), вынимают пробку из резиновой трубки, закрывают зажим, наливают в резиновую трубку немного амальгамы натрия и закрывают пробкой таким образом, чтобы в резиновой трубке не осталось воздуха.

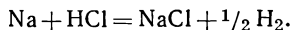
Перевертывают трубку и наполняют ее сухим хлористым водородом.

Когда у верхнего конца трубки появится густое облачко белого дыма (означающего, что трубка наполнилась хлористым водородом), быстро вынимают стеклянную трубочку, по которой поступал HCl, и закрывают трубку резиновой пробкой. Открывают зажим, зажимают пальцами резиновую трубку, вводят таким образом амальгаму в стеклянную трубку и вновь закрывают зажим.

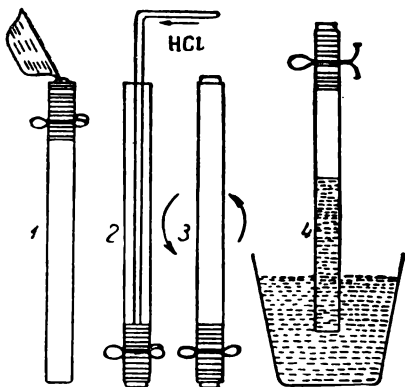
Перевертывают трубку несколько раз на 180° и опускают ее конец, закрытый пробкой, в кристаллизатор с водой. Вынув пробку под водой, замечают, как течет амальгама в кристаллизатор с водой, а вода поднимается в трубку. Отмечают на трубке уровень поднявшейся воды и устанавливают, что расстояние от конца трубки до метки и от метки до зажима одинаково. Этот опыт подтверждает, что водород и хлор при образовании хлористого водорода соединяются в равных объемах. Как обращаться с трубкой при проведении опыта, показано на рис. 93.

Опыт. В согнутую часть стеклянной трубки (рис. 94), наполненной путем вытеснения воздуха газообразным HCl, вводят кусочек металлического натрия (или олова). Закрывают пальцем трубку и перевертывают ее в чашечку со ртутью.

Слегка нагревают спиртовой горелкой ту часть трубки, в которой находится металл; при этом он реагирует с хлористым водородом по уравнению



По окончании опыта замечают, что объем газа в трубке уменьшается вдвое (если вся трубка перед опытом была заполнена хлорис-



Р и с. 93



Р и с. 94

тым водородом). Опыт показывает, что при соединении одного объема водорода с одним объемом хлора образуется два объема хлористого водорода.

СОЛИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соли соляной кислоты называются хлоридами. Их можно получить:

действием хлора на металлы и металлоиды в различных условиях;

действием соляной кислоты на металлы, находящиеся в ряду напряжений слева от водорода, либо на металлы, находящиеся правее водорода, действием кислоты в присутствии окислителя, например царской водки (3 объема HCl + 1 объем HNO_3);

в результате реакции присоединения, например: $\text{HCl} + \text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl}$;

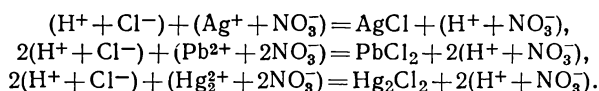
как побочные продукты при реакциях обмена.

Для классификации хлоридов можно применить различные критерии. По растворимости они делятся на растворимые и трудно растворимые.

К растворимым относятся хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, хлорная медь, хлористый цинк, хлористый кобальт, хлористый никель, хлорное железо и т. д. К трудно растворимым хлоридам относятся AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 , TlCl и др.

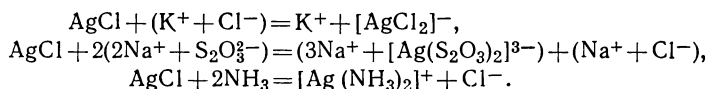
Опыт. Получение трудно растворимых хлоридов серебра, свинца и ртути (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2). Эти хлориды образуются в резуль-

тате реакции двойного обмена между солями растворимых хлоридов (или HCl) и растворами, содержащими ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} :

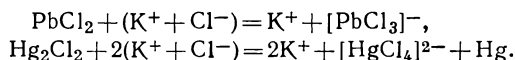


Полученный в каждом случае осадок промывают несколько раз дистиллированной водой путем декантации, затем переносят на фильтр, на котором снова промывают 2—3 раза дистиллированной водой.

Действуя на творожистый осадок хлористого серебра хлористым калием, тиосульфатом натрия или аммиаком, убеждаются, что в этих случаях хлористое серебро растворяется в результате происходящих между ними следующих реакций:



Таким же образом происходит растворение хлористого свинца и хлористой ртути (каломели) в концентрированном растворе хлористого калия; при этом реакция протекает по уравнениям



В отличие от хлористого серебра, восстанавливающегося под влиянием света, хлористый свинец и хлористая ртуть устойчивы по отношению к нему (их можно хранить в коллекции полученных веществ).

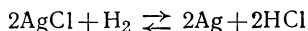
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Многие хлористые металлы способны восстанавливаться водородом, при этом выделяется газообразный хлористый водород.

Опыт. В шарик трубки из тугоплавкого стекла кладут немного хлористого серебра, нагревают его и пропускают ток сухого водорода. Через некоторое время замечают, что в шарике появляется металлическое серебро, а из свободного конца трубки выделяется хлористый водород, образующий дымок.

После окончания восстановления тугоплавкую трубку охлаждают, продолжая пропускать сквозь нее ток водорода.

Реакция восстановления



обратима, так как при нагревании серебро разлагает хлористый водород.

Хлористое серебро может быть также восстановлено водородом и без нагревания следующим образом: в пробирку с небольшим количеством хлористого серебра бросают несколько кусочков цинка и наливают немного воды, подкисленной серной или соляной кислотой.

Опыт. Хлористое железо, нагретое до темно-красного каления, восстанавливается водородом до металлического железа. Для восстановления в этом опыте также пользуются трубкой из тугоплавкого стекла.

ХРАНЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляную кислоту хранят в резервуарах, облицованных резиной, построенных из песчаника, покрытого гудроном, и изготовленных из гудронированных сосновых досок, а также в больших стеклянных оплетенных бутылках.

ПЕРЕВОЗКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляную кислоту перевозят в специальных стальных цистернах, облицованных резиной, в стеклянных бутылках емкостью 30—40 л, помещенных в плетеные корзины и обложенных соломой, деревянными стружками или стеклянной ватой.

Жидкий 99,9%-ный хлористый водород перевозят в стальных баллонах.

ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Соляная кислота применяется для получения водорода, хлора, хлоридов (BaCl_2 , NH_4Cl , ZnCl_2 и др.), различных органических хлорзамещенных (хлористого этила, хлорвинила, хлорвиниловых смол, этиленхлоргидрина), а также других органических соединений (анилина, дифениламина, синтетического каучука, синтетической камфары, целого ряда красителей и т. д.).

Применяется она также для извлечения фосфатов, желатины из костей, для очистки саж, активированного угля, для омыления жиров и масел, в производстве глюкозы и спирта (для осахаривания крахмала), в кожевенной промышленности, в медицине при пониженной желудочной кислотности и т. д.

В аналитической химии, металлургии и гальванопластике соляная кислота служит реактивом.

Жидкий хлористый водород используется для гидрохлорирования различных органических соединений.

Хлор не соединяется непосредственно с кислородом; все его кислородные соединения образуются в результате эндотермических реакций и разлагаются под воздействием тепла. Наиболее устойчивой из приведенных в табл. 6 кислородных кислот хлора является HClO_4 ,

которую можно получить в чистом виде; остальные существуют только в растворах.

Таблица 6

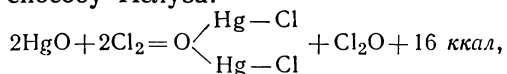
Кислородные соединения хлора

Валентность	I	II	III	IV	V	VI	VII
Окислы	Cl_2O	ClO	Cl_2O_3	ClO_2	—	Cl_2O_6	Cl_2O_7
Кислоты	HClO	—	HClO_2	—	HClO_3	—	HClO_4

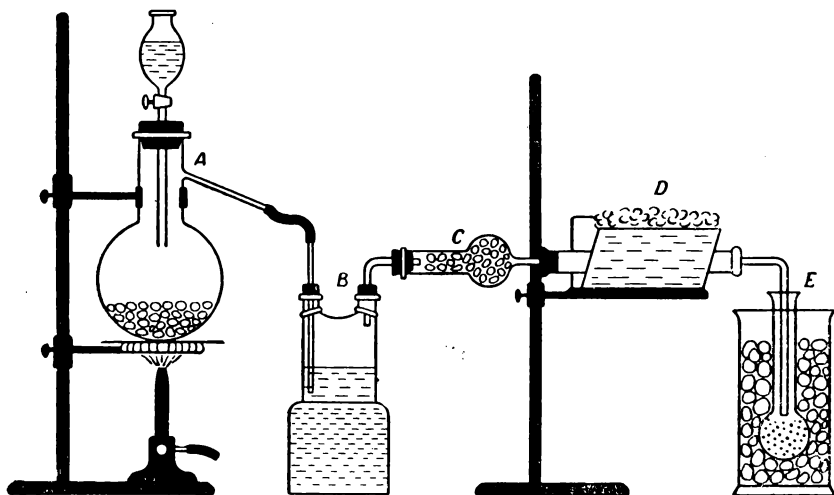
ОКИСЬ ХЛОРА Cl_2O (ХЛОРНОВАТИСТЫЙ АНГИДРИД)

Окись хлора была получена впервые в 1834 г. Баларом.

Опыт. *Получение и свойства окиси хлора.* Окись хлора получают под тягой по способу Пелуза:



действуя при 0° на свежесажденную и просушенную при 300° желтую окись ртути HgO слабым током сухого газообразного хлора.



Р и с. 95

Желтая окись ртути в этом случае легче разлагается, чем получаемая сухим способом красная окись.

Полученный в колбе *A* (рис. 95), промытый в склянке *B* и просушенный в трубке *C* хлор пропускают через охлаждаемую льдом трубку *D*, в которой находится желтая окись ртути, смешанная с обожженной пемзой.

В результате взаимодействия хлора с желтой окисью ртути образуется окись хлора и оксихлорид ртути.

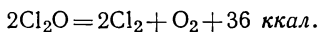
Образовавшуюся окись хлора собирают в охлаждаемую до 0° С реторту или трубку с шариком (*E*).

В обычных условиях окись хлора — газ буровато-желтого цвета с резким запахом; поражает дыхательные органы. Плотность его относительно воздуха равна 3,007. Легко растворяется в воде, образуя хлорноватистую кислоту по уравнению



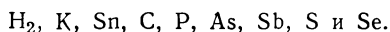
При +4° сгущается в жидкость золотисто-красного цвета.

Будучи очень неустойчивым соединением, окись хлора разлагается со взрывом; при этом реакция протекает по уравнению



Реакция значительно ускоряется под влиянием катализатора (никеля).

С окисляемыми и хлорирующимися веществами взаимодействует очень бурно. В газообразной окиси хлора горят следующие элементы:



ОБЩИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ ХЛОРА И ДРУГИХ ГАЛОГЕНОВ

У кислородных кислот хлора HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 кислотные свойства усиливаются от HClO к HClO_4 . Это объясняется тем, что с ростом заряда центрального атома облегчается освобождение иона H^+ (эффект отталкивания). Окислительная активность снижается от HClO к HClO_4 , так как переход к устойчивой форме Cl^- легче для одновалентного хлора в ClO^- .

В ряду соответствующих кислородных кислот различных галогенов HClO , HBrO , HIO кислотные свойства и окислительная активность уменьшаются от HClO к HIO . Это объясняется увеличением радиуса центрального атома, что подтверждается амфотерным характером иодноватистой кислоты HIO , которая диссоциирует следующим образом:



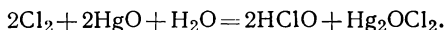
ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

Хлорноватистая кислота открыта Баларом в 1834 г.

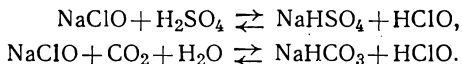
ПОЛУЧЕНИЕ

Как упоминалось выше, хлорноватистая вместе с соляной кислотой образуются при растворении хлора в воде.

Хлорноватистую кислоту получают также при пропускании Cl_2O через воду или при введении воды в сосуд, в котором получают окись хлора, или же путем взбалтывания склянки с хлором, в которую добавлена желтая окись ртути и вода. В последнем случае реакция идет по уравнению

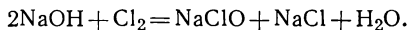


Хлорноватистую кислоту можно также получать при действии на гипохлориты разбавленной H_2SO_4 или даже H_2CO_3 (пропуская CO_2 через раствор гипохлоритов):



Реакция разложения хлорноватистой кислоты лежит в основе использования гипохлоритов для отбеливания $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + \text{O}_2$.

Опыт. *Открытие хлорноватистой кислоты обесцвечиванием лакмуса.* В охлаждаемый холодной водой стакан наливают 50 мл раствора NaOH (1 : 10) и пропускают через него в течение 5—10 минут ток хлора. В результате образуется гипохлорит натрия:

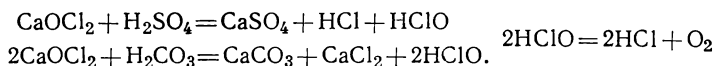


Смоченная этим раствором лакмусовая бумажка под действием углекислого газа обесцвечивается. Обесцвечивание лакмусовой бумажки становится очень хорошо заметным, если ее смочить раствором NaClO , к которому предварительно добавлено немного разбавленной (1 : 5) H_2SO_4 .

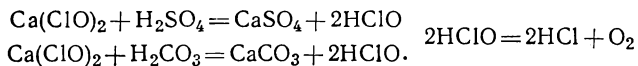
Лакмус обесцвечивается не гипохлоритом натрия, а образовавшейся в результате подкисления раствора хлорноватистой кислотой.

Опыт. *Открытие хлорноватистой кислоты обесцвечиванием синего раствора лакмуса хлорной известью в присутствии разбавленной H_2SO_4 или слабой кислоты, например H_2CO_3 .* В стакан с теплой водой всыпают ложку CaOCl_2 ; содержимое взбалтывают и фильтруют. Фильтрат разливают в два стакана и в оба добавляют понемногу синего раствора лакмуса; затем в один стакан добавляют разбавленной H_2SO_4 , в другой пропускают ток углекислого газа. Кислород, выделяющийся при разложении хлорноватистой кислоты

(образовавшейся в результате реакции двойного обмена), обесцвечивает лакмус в обоих стаканах.



Если вместо хлорной извести пользоваться гипохлоритом кальция, то имеют место следующие реакции:



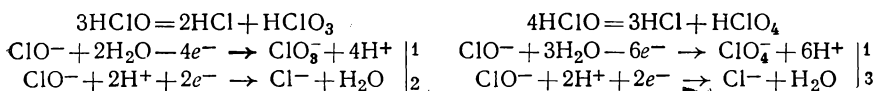
СВОЙСТВА ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Хлорноватистая кислота в свободном состоянии неизвестна; она существует только в растворах.

Это слабая ($K = 1 \cdot 10^{-8}$ при 20°) и неустойчивая кислота; легко разлагается (как указывалось выше) на соляную кислоту и кислород. Разложение ее ускоряется под влиянием нагревания, под действием коротковолнового излучения (испускаемого горящим магнием) и в присутствии катализаторов, например MnO_2 , губчатой платины и окиси кобальта.

Хлорноватистая кислота устойчива в разбавленных растворах, хранящихся в холодном и темном месте в склянках из темного стекла.

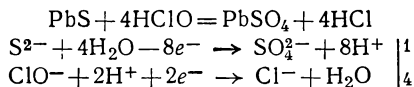
Хлорноватистая кислота разлагается также по уравнениям



Процесс разложения идет в соответствии с первым или вторым уравнением в зависимости от условий (температуры и концентрации). Хлорноватистая кислота — сильный окислитель; окислительный потенциал ее выше, чем потенциал гипохлоритов.

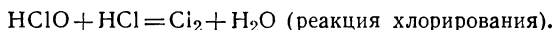
На практике можно наблюдать окисление хлорноватистой кислотой иона Br^- в растворимых бромидов и иона I^- в растворимых иодидах (см. описанные уже опыты) и окисление сульфида свинца до PbSO_4 .

Опыт. При обработке черного сульфида свинца хлорноватистой кислотой образуется белый осадок сульфата свинца; реакция протекает по уравнению



Окисление сульфида свинца проводят в пробирке. Хлорноватистая кислота, хлорная вода, гипохлориты разрушают органические вещества, а поэтому фильтрование подобных растворов проводят в воронке с пористой стеклянной пластинкой.

Хлорноватистая кислота может применяться для хлорирования (уже рассмотрены опыты получения хлора окислением концентрированной HCl хлорной известью; при этом на промежуточной стадии образуется HClO):



Соли хлорноватистой кислоты называются хлорноватистокислыми солями или гипохлоритами (NaClO , KClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и др.).

Гипохлориты легко можно получать при пропускании не очень сильного тока хлора через щелочные растворы гидратов окиси и карбонатов при обычной температуре.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИПОХЛОРИТОВ В СМЕСИ С ХЛОРИДАМИ

Опыт. Если пропускать ток хлора через разбавленный холодный раствор гидрата окиси натрия до его насыщения, образуется гипохлорит натрия и хлористый натрий:



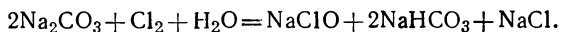
Между источником хлора и сосудом с гидратом окиси натрия помещают промывную склянку, которая очищает хлор и помогает установить момент насыщения раствора хлором.

Хлор вначале полностью поглощается щелочным раствором, затем по мере насыщения раствора поглощение прекращается.

Если пользоваться раствором гидрата окиси калия, образуется гипохлорит калия:



Можно также пользоваться раствором карбоната натрия. В этом случае имеет место реакция:



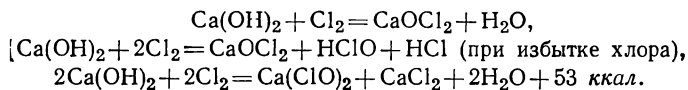
Гипохлорит натрия (или калия) можно еще получить при смешивании свежеприготовленной хлорной воды с 4—5 н. раствором гидрата окиси натрия (калия).

Хлорную известь CaOCl_2 (смешанный гипохлорит — хлорид кальция), которая служит в качестве отбеливающего средства, получают взаимодействием известкового молока с хлором.

Для этого в пробирке сначала гасят известь $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$. Затем пробирку, на внутренних стенках которой образовался в виде

пасты влажный осадок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, укрепляют в зажиме штатива в горизонтальном положении и по отводной трубке пропускают в нее хлор.

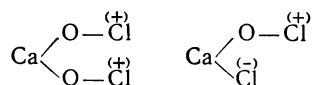
При этом имеют место следующие реакции:



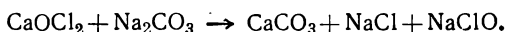
По последней реакции образуется не хлорная известь, а гипохлорит кальция. Одновременно с $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ образуется и $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — негигроскопическая основная соль хлористого кальция.

Хлорную известь можно также получить, если в склянку, наполненную хлором, всыпать ложку гашеной извести, закрыть плотно пробкой и хорошенько встряхнуть.

Структурные формулы гипохлорита и хлорной извести можно записать следующим образом:



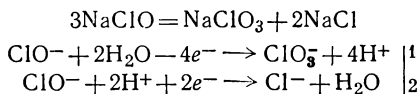
При взаимодействии раствора карбоната натрия и хлорной извести образуется осадок карбоната кальция и раствор хлористого натрия и гипохлорита натрия, который называют жавелевой водой:



СВОЙСТВА ГИПОХЛОРИТОВ

Гипохлориты устойчивее хлорноватистой кислоты. Имея в своем составе положительно заряженный одновалентный атом хлора, они могут выступать в роли окислителей или восстановителей в зависимости от условий реакции.

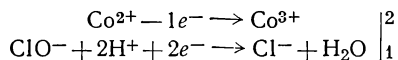
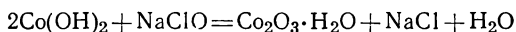
При нагревании гипохлориты разлагаются с образованием хлоридов и хлоратов:



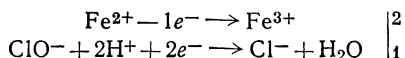
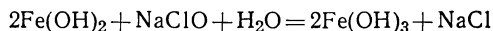
На опытах в пробирках можно наблюдать окисление гипохлоритами ионов Co^{2+} до Co^{3+} , Fe^{2+} до Fe^{3+} , Ni^{2+} до Ni^{3+} , S^{2-} до S (окисление иона Cr^{3+} до CrO_4^{2-} было уже рассмотрено в опытах по изучению окислительных свойств хлора).

Опыт. Если через розовый осадок гидрата закиси кобальта (полученный действием избытка щелочи на соли двухвалентного

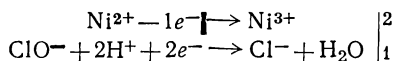
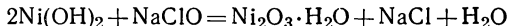
кобальта) пропускать ток хлора (или добавить к нему свежеприготовленной хлорной воды), происходит процесс окисления гидрата закиси кобальта до черного осадка гидратированной окиси кобальта по уравнению



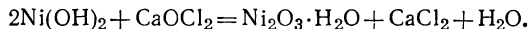
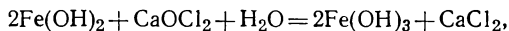
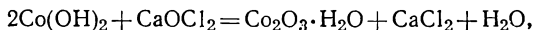
Опыт. Если к зеленовато-белому осадку гидрата закиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (полученному действием щелочи на FeSO_4) добавить хлорной воды, то образуется красновато-бурый осадок гидрата окиси железа:



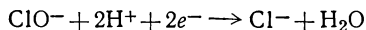
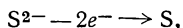
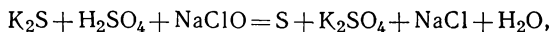
Опыт. При добавлении хлорной воды к зеленому осадку гидрата закиси никеля (полученного действием на соли двухвалентного никеля) образуется черный осадок окиси гидратированного трехвалентного никеля; реакция протекает по уравнению



Если вместо гипохлорита натрия или калия пользоваться хлорной известью, то уравнения окислительно-восстановительных реакций будут иметь следующий вид:



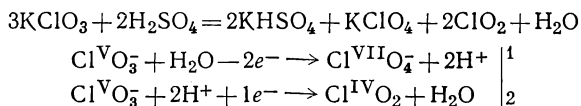
Опыт. Окисление сероводорода (образующегося в результате взаимодействия сульфида калия с серной кислотой) гипохлоритом натрия до элементарной серы. При введении в пробирку сульфида калия (твердого желто-коричневого вещества), серной кислоты (1 : 5) и небольшого количества гипохлорита натрия заметно выделение серы:



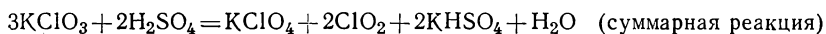
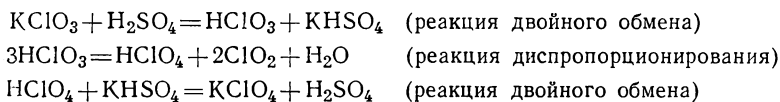
ДВУОКИСЬ ХЛОРА ClO_2

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Получение двуокиси хлора действием концентрированной H_2SO_4 на сухой хлорат калия (бертолетову соль) при температуре $20-30^\circ$. Реакция протекает по уравнению

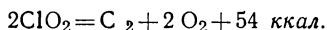


По существу, здесь имеют место следующие реакции:



Двуокись хлора при 65° разлагается со взрывом, поэтому при ее получении следует соблюдать осторожность и работать с очень малыми количествами вещества.

Разложение двуокиси хлора происходит с выделением большого количества тепла по уравнению



В толстостенную пробирку из иенского стекла или пирекса или же в фарфоровую ступку кладут около 0,5 г бертолетовой соли KClO_3 и при помощи стеклянной палочки смачивают 1—2 каплями концентрированной H_2SO_4 ; раздается треск и выделяется зеленовато-желтый газ.

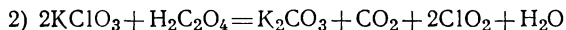
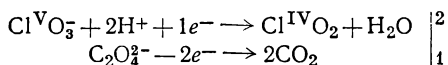
Наблюдение за этим опытом ведут на некотором удалении; ни в коем случае нельзя наклоняться над реакционным сосудом, так как реакции между KClO_3 и H_2SO_4 протекают очень бурно и брызги серной кислоты могут попасть на экспериментатора или на окружающих.

При проведении опыта в пробирке треск от разлагающейся двуокиси хлора значительно усиливается за счет резонанса.

Производить опыты с большими количествами бертолетовой соли и концентрированной серной кислоты категорически запрещается.

Опыт. Получение двуокиси хлора нагреванием до 60° смоченной водой смеси щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с бертолетовой солью.

Уравнения реакций:

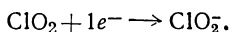
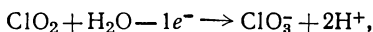
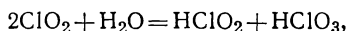


Из пробирки со смесью 0,5—1 г KClO_3 , 0,5 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2—3 капель дистиллированной воды доносится потрескивание и шипение. При опускании пробирки в стакан с нагретой до 50—60° водой потрескивания (небольшие взрывы) становятся громче.

СВОЙСТВА ДВУОКИСИ ХЛОРА

В обычных условиях двуокись хлора представляет собой зеленовато-желтый газ с неприятным (резким) запахом; плотность ее относительно воздуха 2,315; т. кип. 9,9°. Газ легко сжижается в красно-коричневую жидкость. При —76° жидкость превращается в кристаллы красного цвета. При +65° двуокись хлора разлагается со взрывом.

В воде разложение идет по следующему уравнению:



Двуокись хлора принято считать смешанным ангидридом (хлористой и хлорноватой кислот). При взаимодействии двуокиси хлора с раствором щелочи образуются соли хлорноватой и хлористой кислот:



Фосфор, мышьяк и сера разлагают двуокись хлора; разложение происходит со взрывом.

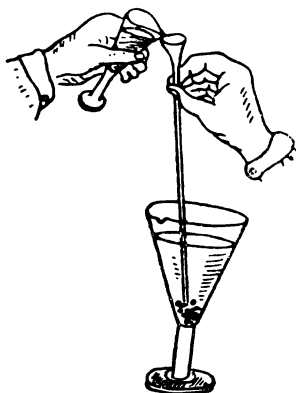
Двуокись хлора является сильным окислителем.

Опыт. Горение белого фосфора под водой (окисление белого фосфора двуокисью хлора до его воспламенения). В рюмку (или в стакан Берцелиуса) емкостью 200—300 мл насыпают около 10 г бертолетовой соли KClO_3 , наливают 140—200 мл воды и бросают 3—4 кусочка фосфора величиной с пшеничное зерно.

При помощи воронки с длинной трубкой (рис. 96) или пипетки наливают на бертолетову соль с фосфором концентрированную серную кислоту.

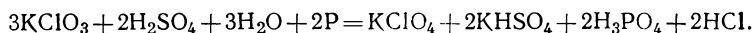
Выделяющаяся при взаимодействии KClO_3 и концентрированной H_2SO_4 двуокись хлора окисляет фосфор (в жидкости появляются яркие искры).

Плавлению и загоранию белого фосфора способствует тепло, выделяющееся при введении в воду концентрированной H_2SO_4 и в результате реакции между KClO_3 и H_2SO_4 .

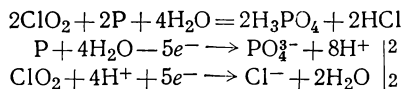


Р и с. 96

Разлагающаяся с небольшими взрывами двуокись хлора вызывает потрескивание в рюмке, при этом происходят следующие реакции:



Между двуокисью хлора и фосфором протекает следующая реакция:



Опыт. 1—1,5 г тонкорастертой бертолетовой соли KClO_3 смешивают на листке бумаги с равным количеством порошка глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, крахмала $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ или какой-либо смолы, например канифоли). Смесь высыпают в фарфоровую чашку, ставят под тягу и при помощи стеклянной палочки или пипетки смачивают несколькими каплями концентрированной H_2SO_4 . Смесь воспламеняется и сгорает ярким фиолетовым пламенем, характерным для калия.

При выполнении опыта следует соблюдать осторожность, чтобы разлетающиеся брызги концентрированной H_2SO_4 не попали на экспериментатора и окружающих.

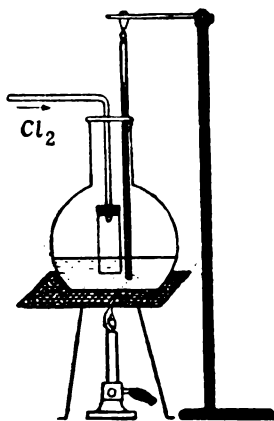
Глюкоза, сахара, крахмал, канифоль загораются в результате окисления их выделяющейся при взаимодействии KClO_3 и H_2SO_4 двуокиси хлора по следующим уравнениям:



ХЛОРАТЫ, СОЛИ ХЛОРНОВОЙ КИСЛОТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТОВ ПРОПУСКАНИЕМ ТОКА ХЛОРА ЧЕРЕЗ ГОРЯЧИЙ РАСТВОР ЩЕЛОЧИ

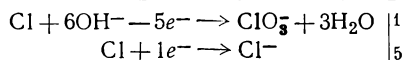
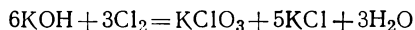
Опыт. В колбочку (стакан Берцелиуса, рюмку или пробирку) наливают 30—40 мл приблизительно 32%-ного раствора KOH (или NaOH), подогревают до 75—80° и под тягой в течение 10—15 минут



Р и с. 97

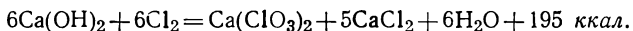
через раствор пропускают слабый ток хлора. Хлор пропускают при помощи аллонжа или стеклянной трубки возможно большего диаметра, чтобы она не закупорилась образующимися кристаллами (рис. 97). Для контроля за температурой раствора в колбу опускают термометр.

После прекращения подачи хлора и охлаждения колбочки в ней появляются белые кристаллы хлората калия (бертолетовой соли):

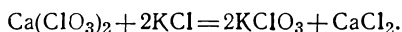


Белые блестящие кристаллы KClO_3 отфильтровывают при помощи воронки Бюхнера, дважды промывают небольшим количеством ледяной воды, помещают на часовое стекло и высушивают в сушильном шкафу при температуре $100\text{--}103^\circ$.

Если хлор пропускать через горячий раствор гидрата окиси кальция, образуется хлорат кальция по уравнению



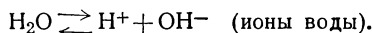
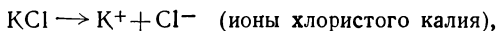
Если затем хлорат кальция обработать хлористым калием, то в результате реакции двойного обмена образуется хлорат калия:



ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАТОВ

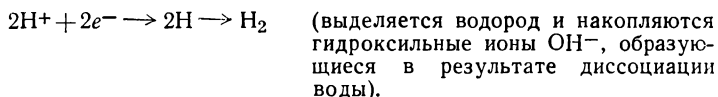
Хлорат калия KClO_3 можно получать электролизом нагретого до $70\text{--}80^\circ$ водного раствора KCl , к которому для ускорения реакции образования KClO_3 вначале добавляют небольшое количество KOH .

В растворе хлористого калия имеются следующие ионы:

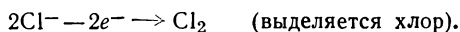


При обычной температуре электролиз протекает по схеме:

Реакция на катоде:



Реакция на аноде:



Если анодное пространство не отделено диафрагмой от катодного, то растворившийся хлор реагирует с образовавшимся у катодного пространства, а также добавленным вначале KOH по уравнению



Нагревание раствора гипохлорита до 75° приводит к его разложению и образованию хлората калия:



Для предупреждения восстановления хлората калия выделяющимся на катоде водородом к раствору хлористого калия добавляют немного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, который образует на катоде слой зеленого осадка гидрата окиси хрома, не позволяющий водороду вступать в контакт с хлоратом калия.

Опыт. В стакан Берцелиуса, служащий электролизером, наливают 100 мл нагретой до 60—80° воды и растворяют в ней 18,5 г KCl, 2 г KOH и 0,2 г K₂Cr₂O₇. Стакан накрывают пробочным кружком, сквозь который пропускают два электрода (графитовые стержни длиной 8—10 см и диаметром 0,6 см или платиновый анод и платиновый, никелевый или медный катоды в виде пластинок). Электролиз ведут 10—15 минут, пользуясь источником постоянного тока напряжением 8—10 в. После окончания электролиза и охлаждения раствора наблюдается выпадение кристаллов KClO₃, которые отфильтровывают, промывают ледяной водой и высушивают на часовом стекле в сушильном шкафу при 100—103°.

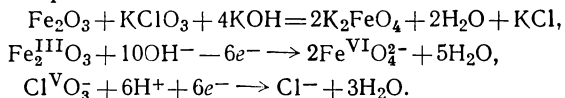
СВОЙСТВА ХЛОРАТОВ КАЛИЯ

Хлорат калия KClO₃ (бертолетова соль) — твердое белое вещество, состоящее из красивых кристалликов в виде пластинок; эта соль ядовита, растворяется в воде (поэтому очищают ее перекристаллизацией) и трудно растворяется в этиловом спирте.

О термическом разложении хлората калия без катализатора и в присутствии катализатора сказано при описании способов получения кислорода термическим разложением кислородсодержащих солей. Хлорат калия служит источником получения кислорода, который легко выделяется при его термическом разложении.

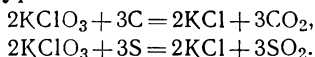
Расплавленные хлораты являются сильными окислителями, в чем легко убедиться на опытах.

Опыт. Окисление бертолетовой солью окиси железа Fe₂O₃. При внесении небольшого количества красной окиси железа Fe₂O₃ в расплавленную на крышке тигля бертолетову соль со щелочью происходит окисление Fe₂O₃ до феррата железа, появляется красно-фиолетовое окрашивание.



Опыт. Горение древесного угля и порошка серы в кислороде, выделяющемся при термическом разложении бертолетовой соли без катализатора и в присутствии двуокиси марганца.

Если в нагретую в пробирке до 500° бертолетову соль бросить кусочек древесного угля величиной с пшеничное зерно или всыпать щепотку порошка серы, оба вещества воспламеняются и сгорают ярким пламенем. Тот же эффект получается, если нагреть бертолетову соль до 200° в присутствии MnO₂. Горение угля и серы описывается следующими уравнениями:



Причиной воспламенения угля и серы является большое количество тепла, выделяющегося при их соединении с кислородом (горение угля и серы в кислороде специально рассматривается в разделе, посвященном изучению свойств кислорода). При горении угля наблюдается красивое искрение, а при горении серы — интенсивное синее пламя, распространяется характерный резкий запах сернистого газа.

Пробирку при проведении опыта держат деревянными держателями.

Опыт. *Горение смеси порошков алюминия и бертолетовой соли.* Оба порошка в равных небольших количествах смешивают на листке бумаги простым движением листка, без применения стеклянной палочки или шпателя. Для опыта берут немного смеси, завертывают в бумагу и поджигают при помощи смоченной в растворе KNO_3 и высушенной фильтровальной бумаги. Смесь моментально вспыхивает и сгорает ослепительным пламенем.

Опыт проводят во дворе. Смесь поджигают на кирпиче или железном листе. За опытом наблюдают в защитных очках, на расстоянии 3—4 метров.

Алюминий можно заменить магнием. Для этого смешивают 2 вес. ч. порошка магния с 3 вес. ч. порошка бертолетовой соли. Пламя этой смеси богаче коротковолновым излучением с длиной волны 2000 Å.

Очень небольшое количество смеси бертолетовой соли с порошком алюминия или магния завертывают в бумагу, кладут на камень, кусок рельса или наковальню и ударяют молотом. Происходит взрыв (во избежание большого взрыва всегда берут очень маленькое количество смеси).

Опыт. *Соединение бертолетовой соли с порошком серы при обычной температуре.* 0,5—1 г (не больше!) смеси одинаковых количеств порошков бертолетовой соли и серы помещают на камень или рельс и ударяют молотком. Происходит взрыв.

Опыт можно провести и следующим образом: в большой ступке равномерно рассыпают 0,5 г порошка бертолетовой соли и 0,5 г порошка серы, затем начинают легко тереть пестиком, происходят небольшие взрывы.

Опыт следует проводить осторожно, никогда нельзя брать большого количества смеси, так как взрыв может расколоть ступку. Рука экспериментатора должна быть завернута в полотенце.

Смесь порошков бертолетовой соли, серы и угля обладает взрывчатыми свойствами.

В разделе, трактующем о свойствах красного фосфора, описывается взрыв смеси бертолетовой соли с красным фосфором и бертолетовой соли с красным фосфором и серой.

ПРИМЕНЕНИЕ БЕРТОЛЕТОВОЙ СОЛИ

Бертолетова соль применяется в спичечном производстве, для изготовления взрывчатых веществ, в пиротехнике для изготовления сигнальных ракет, бенгальских огней, в производстве анилиновых красителей и т. д.

В состав головки спичек входит смесь, состоящая из KClO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, S, ZnO , толченого стекла, сурика и костяного клея; узкая сторона спичечной коробки намазывается пастой, в которую входят красный фосфор, Sb_2S_3 , сурик, мел, ZnO , толченное стекло и костяной клей.

В бенгальских огнях горючей основой являются уголь или сера или то и другое; смесь сгорает за счет кислорода, выделяющегося при разложении KClO_3 либо других окислителей. Для большего эффекта добавляют соединения, окрашивающие пламя в различные цвета. Применяемые для бенгальских огней химикаты должны быть сухими и измельченными в порошок. Каждое вещество измельчают в ступках отдельно.

После измельчения готовят смеси веществ по приводимым ниже рецептам. Можно смешивать и меньшие количества веществ при соблюдении указанного в рецептах их весового соотношения.

Совершенно сухую и однородную смесь (во избежание взрыва перемешивают осторожно!) раскладывают костяным шпателем по 1—2 г на металлические листы или кирпичи и поджигают при помощи смоченных в растворе KNO_3 и высушенных полосок фильтровальной бумаги. Опыт проводят во дворе или под вытяжным шкафом (соли бария и стронция ядовиты!).

РЕЦЕПТЫ:

Желтое пламя	6 г KClO_3 , 3,2 г S, 3 г Na_2CO_3 безводной.
Зеленое пламя	60 г KClO_3 , 16 г S, 24 г BaCO_3 ;
» »	73 г KClO_3 , 17 г S, 10 г H_3BO_3 ;
» »	18 г KClO_3 , 20 г S, 62 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;
» »	100 г KClO_3 , 50 г S, 170 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 10 г Sb_2S_3 и 2 г тонкого угольного порошка.
Красное пламя	8 г KClO_3 , 22 г S, 67 г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 4 г угольного порошка;
» »	61 г KClO_3 , 16 г S, 23 г CaCl_2 ;
» »	100 г KClO_3 , 50 г S, 170 г $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 0,5 г тонкого угольного порошка.
Зеленое или красное пламя	1,5 г KClO_3 , 3 г шеллака в порошке, 9 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (в расплавленный шеллак вводят малыми дозами остальные компоненты смеси).
Фиолетовое пламя	60 г KClO_3 , 16 г S, 12 г $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ (в виде сухого порошка) и 12 г чистого K_2CO_3 .
Синее пламя	25 г KClO_3 , 4 г S, 3 г безводного $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и 3 г $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

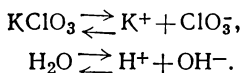
ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ KClO_4 И ХЛОРНАЯ КИСЛОТА HClO_4

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ

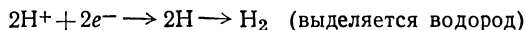
Опыт. В электролизер, которым может служить стакан Берцелиуса емкостью 300 мл, наливают насыщенный раствор бертолетовой соли (около 12 г KClO_3 в 200 г H_2O), подкисленный несколькими каплями серной кислоты.

Анодом служит платиновая пластинка с общей поверхностью обеих сторон 40 см², а катодом — медная пластинка. В электролите электроды располагают на расстоянии 3 см друг от друга. Плотность анодного тока должна составлять около 0,1 а/см², температура не должна превышать 25°.

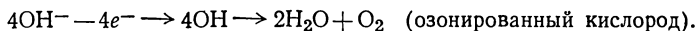
Схема электролиза:



На катоде:



На аноде:

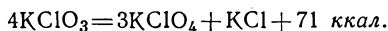


Озонированный кислород окисляет хлорат до перхлората; заметно, как у анода на дно стакана осаждаются очень мелкие кристаллы KClO_4 .

Через 2—3 часа прекращают электролиз, охлаждают стакан, отфильтровывают на воронке Бюхнера полученные кристаллы и промывают их сначала ледяной водой, затем спиртом и эфиром.

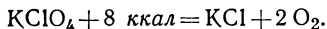
ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ НАГРЕВАНИЕМ ХЛОРАТА КАЛИЯ

При нагревании хлората калия до 400° образуется перхлорат калия и хлористый калий. Реакция идет по уравнению



Пользуясь тем, что перхлорат калия очень мало растворим в воде, его легко отделить от хлористого калия, если всыпать полученную смесь в холодную воду.

При 610° перхлорат калия плавится и разлагается по уравнению

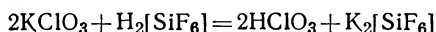


ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Опыт. Получение хлорной кислоты из хлорноватой при нагревании последней (способ Роско). Насыщенный и горячий раствор 40—

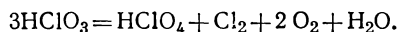
50 г KClO_3 обрабатывают избытком кремнефтористоводородной кислоты.

В результате реакции обмена



образуется хлорноватая кислота и трудно растворимый кремнефтористый калий, который отделяют фильтрованием.

Фильтрат (раствор хлорноватой и кремнефтористоводородной кислот) упаривают до появления белого дыма, затем смесь помещают в реторту с тубусом и подвергают перегонке, в результате которой хлорноватая кислота переходит в хлорную по уравнению



Разбавленную хлорную кислоту ($\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) собирают в колбу, обернутую полотенцем и охлаждаемую струей холодной воды. При перегонке под пониженным давлением концентрация разбавленной HClO_4 достигает 72%.

Азеотропная смесь HClO_4 содержит 72% кислоты и кипит при 203° . Так как при 203° хлорная кислота уже разлагается, перегонку ведут под вакуумом (при давлении 20 мм рт. ст. азеотропная смесь перегоняется при 111°).

СВОЙСТВА ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

В водных растворах хлорная кислота — самая устойчивая из всех кислородных кислот хлора. Безводная хлорная кислота, которую получают при помощи концентрированной серной кислоты из 72%-ной HClO_4 , мало устойчива.

Разбавленные растворы HClO_4 окислительных свойств не проявляют, но по кислотным свойствам HClO_4 является самой сильной из кислородных кислот хлора. Соли хлорной кислоты называются хлорнокислыми солями или перхлоратами.

В разбавленных растворах хлорная кислота находит применение в качестве реактива при химических анализах, в частности для осаждения иона K^+ (так как KClO_4 трудно растворим в воде и спирте). Безводная хлорная кислота дымит на воздухе, взрывается при 92° ; окисляет бумагу, дерево, уголь до их воспламенения. Перхлорат аммония NH_4ClO_4 применяется во взрывчатых смесях. В продажу поступает 40%-ный раствор хлорной кислоты.

Б Р О М

K		L		M			N			
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	
2	2	6	2	6	10	2	5	—	—	

Химический знак

Br

Атомный номер

35

Атомный вес

79,909

Валентность

I, III, IV, V

Зарядность

**-1, +1, +3,
+4, +5**

Бром был открыт Бараром в морской воде в 1826 г. Название получил от слова «бромос» — неприятный запах.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Химически активный элемент бром встречается только в виде соединений. Относительное содержание брома в земной коре, включая воду и воздух, составляет $6,0 \cdot 10^{-4}\%$. Наиболее распространенными соединениями являются бромистый водород (в вулканических газах), бромиды металлов (постоянно встречающиеся вместе с хлоридами и иодидами в минералах и морской воде), двойные соли $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$ (встречающиеся в карналлитах) и органические соединения.

Бромиды содержатся в некоторых минеральных водах, соляных озерах (Сакское в Крыму, Бизерта в Тунисе, Мертвое море) и морской воде, в которой содержание брома в среднем составляет 0,008 %.

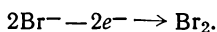
Большие запасы брома находятся в отложениях каменной соли в Стассфурте (Германия), в соляных копиях Франции, СССР, Баварии, Соединенных Штатов и т. д.

В растительных тканях бром встречается в небольшом количестве в фукусовых водорослях. Бром содержится в тканях некоторых морских животных, например багрянки (пурпурный моллюск), из которой в древности добывали краситель, называвшийся пурпуром (6,6'-диброминдиго).

К практическим работам в лаборатории подготавливаются образцы возможно большего числа минералов, в состав которых входит бром.

ПОЛУЧЕНИЕ

В свободном состоянии бром получают по общему методу получения галогенов, а именно путем окисления отрицательно заряженных ионов брома



Ионы брома окисляются легче, чем ионы хлора. Это объясняется тем, что дополнивший октет внешний электрон у брома более подвижен и его легче отнять при помощи окислителей или электрического тока (анодное окисление).

Поскольку ионы брома можно окислять различными окислителями, существует целый ряд способов его получения (некоторые из них аналогичны способам получения хлора).

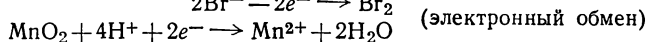
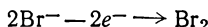
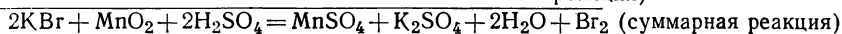
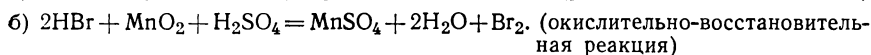
ПОЛУЧЕНИЕ БРОМА ОКИСЛЕНИЕМ БРОМИДОВ ХЛОРОМ

Бромиды можно окислять газообразным хлором (как было показано в опыте получения хлора способом Дикона) или хлорной водой (о чем уже говорилось при рассмотрении окислительных свойств хлора в водных растворах).

При окислении бесцветного раствора бромида калия (1 : 10) появляется бурая окраска, указывающая на выделение элементарного брома.

ПОЛУЧЕНИЕ БРОМА ОКИСЛЕНИЕМ БРОМИДОВ ДВУОКИСЬЮ МАРГАНЦА, MnO_2 В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Реакция протекает по уравнению



Опыт. *Получение жидкого брома.* Прибор собирают в соответствии с рис. 98 и устанавливают под тягой.

В шейке колбы Вюрца, содержащей однородную смесь 5—10 г порошка $\text{KBr}(\text{NaBr}$ или $\text{MgBr}_2)$ и 10—20 г порошка MnO_2 , устанавливают капельную воронку, содержащую раствор H_2SO_4 (2 : 1 или 3 : 2). Боковую трубку колбы соединяют с пустой U-образной трубкой, которая в свою очередь должна быть соединена с пробиркой, наполненной 4%-ным раствором NaOH .

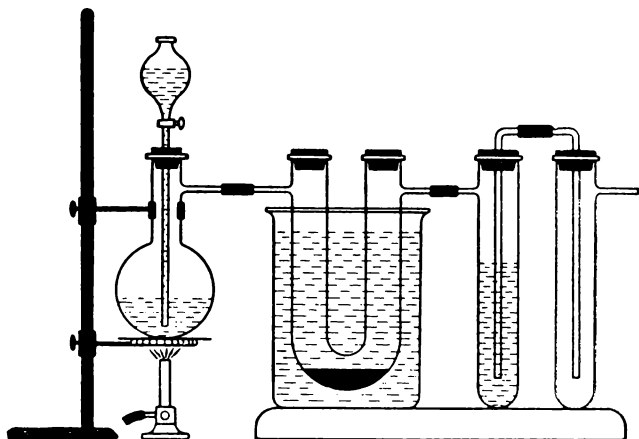
U-образная трубка, охлаждаемая водой со льдом, служит для конденсации паров брома, выделяющихся из колбы Вюрца,

а 4%-ный раствор NaOH — для поглощения несконденсировавшихся в U-образной трубке паров брома.

Поглощение паров брома в растворе NaOH происходит по уравнению



После сборки прибора U-образную трубку охлаждают, открывают кран капельной воронки H_2SO_4 и нагревают колбу Вюрца. Выделяющийся бром перегоняется и конденсируется в U-образной трубке.



Р и с. 98

Вместо колбы Вюрца можно пользоваться ретортой с тубусом, простой колбой с капельной воронкой и отводной трубкой; пользоваться можно даже пробиркой, в которую насыпают смесь бромидов и двуокиси марганца и наливают раствор H_2SO_4 (1 : 5).

Для конденсации паров брома можно пользоваться колбой с длинным горлышком, в которую вставляют боковую трубку колбы Вюрца (или тубус реторты). Колбу с длинным горлышком охлаждают струей воды, которая при помощи подставленной под колбу воронки отводится в раковину. Иногда пары брома конденсируются в длинной трубке, погруженной на 1—2 мм в дистиллированную воду. В этом случае, по окончании опыта, трубку вынимают из воды и только тогда прекращают нагревание.

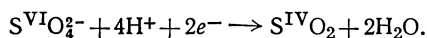
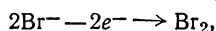
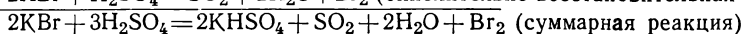
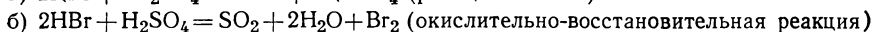
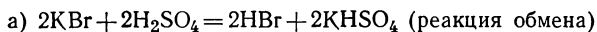
Опыт позволяет наблюдать пары брома красно-бурого цвета, конденсацию паров, убедиться, что плотность жидкого брома больше плотности воды и он слабо растворяется в воде (когда кончик трубки, по которой поступает бром, опущен в сосуд с водой). Во

время опыта распространяется неприятный удушливый запах брома, из-за чего опыт и проводят под тягой.

Если ставится ограниченная задача получения небольшого количества паров брома, то под тягой в стакан или пробирку со смесью бромида и двуокиси марганца добавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 .

ПОЛУЧЕНИЕ БРОМА ДЕЙСТВИЕМ НА БРОМИДЫ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ H_2SO_4

Уравнения реакции:

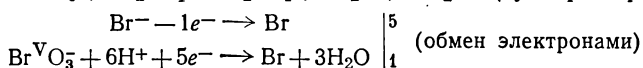
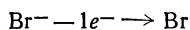
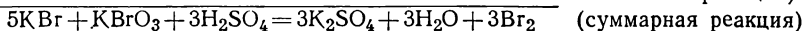
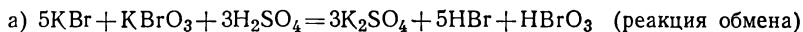


Образующийся в результате реакции обмена бромистый водород обладает восстановительными свойствами; он восстанавливает серную кислоту до сернистой (которая разлагается на сернистый газ и воду), а сам окисляется до свободного брома.

Опыт. Красно-бурые пары брома можно наблюдать, если смочить под тягой кристаллы KBr (NaBr или MgBr_2) концентрированной H_2SO_4 ; водный раствор брома получают действием концентрированной H_2SO_4 на бесцветный водный раствор бромида.

ПОЛУЧЕНИЕ БРОМА ДЕЙСТВИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА СМЕСЬ БРОМИДА И БРОМАТА

Уравнения реакции:

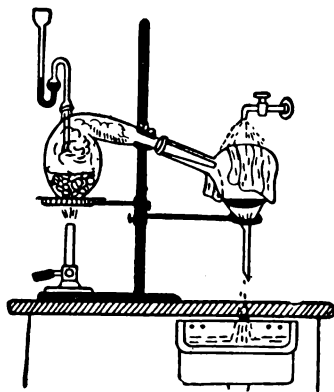


Свободный бром в этом случае образуется в результате окисления бромистого водорода бромноватой кислотой (а оба эти соединения были получены в результате реакции обмена бромидов и броматов с серной кислотой). Этот способ дает возможность получать чистый бром.

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 98 или заменяют его ретортой с боковым тубусом, шейку которой вставляют в длинную горлую колбу (рис. 99).

При нагревании смеси бромида и бромата (без примеси хлоридов), смоченных раствором (1 : 1) серной кислоты, в реторте появляются красно-бурые пары брома, а в колбе, охлаждаемой струей холодной воды, конденсируется жидкий бром.

Опыт проводят под тягой. На 10 г KBr берут около 3 г KBrO₃ и 40 мл H₂SO₄ (1 : 1).

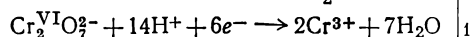
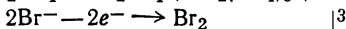
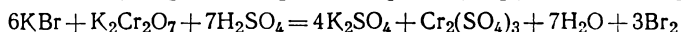
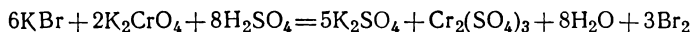


Р и с. 99

Этим способом можно получать бром также и в водном растворе. Для этого в пробирку наливают бесцветный раствор KBr и KBrO₃. При добавлении концентрированной H₂SO₄ благодаря образованию свободного брома раствор окрашивается в красно-бурый цвет.

ПОЛУЧЕНИЕ БРОМА ОКИСЛЕНИЕМ БРОМИДОВ ХРОМАТАМИ И БИХРОМАТАМИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Реакции протекают по уравнениям



Опыт. Выделение паров брома можно наблюдать, если поместить в пробирку смесь, состоящую из 1 г KBr и 0,25 г K₂CrO₄, и прилить раствор H₂SO₄ (1 : 1). Бром в водном растворе можно получить, если прилить концентрированной H₂SO₄ к смеси растворов KBr и K₂CrO₄. Вместо K₂CrO₄ можно пользоваться K₂Cr₂O₇.

Бром можно также получать окислением бромидов перманганатом калия или анодным окислением одновалентного отрицательно заряженного иона брома (электролизом).

Описанные способы являются способами лабораторного получения свободного брома из чистых бромидов.

Когда пользуются смесью бромидов с хлоридами (например, бромистого карналлита $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$ с хлоридами), то при электролизе на аноде выделяется свободный хлор, который окисляет бром, вытесняя его из бромидов.

При окислении смеси бромидов с хлоридами двуокисью марганца и серной кислотой бром выделяется не только в результате окисления бромидов двуокисью марганца, но и хлором, выделяющимся при окислении хлоридов двуокисью марганца и серной кислотой.

Бром, загрязненный хлором, очищают перегонкой в присутствии $NaBr$, KBr или $FeBr_2$, которые связывают хлор, или переводом брома в растворимый в этиловом спирте $BaBr_2$ ($BaCl_2$ в этиловом спирте мало растворим); затем $BaBr_2$ нагревают в присутствии двуокиси марганца и серной кислоты и получают чистый бром.

ХРАНЕНИЕ БРОМА И ОБРАЩЕНИЕ С НИМ

Жидкий бром хранят в склянках из темного стекла с притертой пробкой и колпаком. Часто в лабораторию бром поступает в запаянных склянках. Для открывания такой склянки ее устанавливают в большом кристаллизаторе, обертывают полотенцем, делают надпил напильником или ножом для резки стекла и осторожно отламывают шейку склянки. Переливание брома в склянку с притертой пробкой производят под тягой, с большой осторожностью, чтобы избежать вдыхания паров брома и попадания жидкого брома на лицо, руки или одежду.

СВОЙСТВА БРОМА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях бром является красно-бурой жидкостью (это единственный жидкий неметалл).

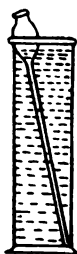
Цвет жидкого брома и его паров можно наблюдать в сосуде, в котором он хранится, а еще лучше ввести 2—3 капли жидкого брома в склянку емкостью 2—3 л и закрыть ее притертой пробкой.

Бром обладает резким, неприятным удушливым запахом, ядовит (поражает дыхательные пути). Поэтому опыты с бромом всегда проводят под тягой. В случае отравления парами брома в качестве противоядия применяют те же средства, что и при отравлении хлором

На коже жидкий бром оставляет тяжелые, трудно заживающие ожоги. Для лечения их пораженное место немедленно обмывают водой, затем раствором (1 : 10) NaOH или NH_4OH , после чего еще раз обмывают водой и накладывают компресс из концентрированного раствора тиосульфата натрия. Потемневшие и сухие участки пораженной кожи густо смазывают ланолином или вазелином.

Удельный вес брома 3,18. При наливании его в сосуд с водой он опускается на дно сосуда.

Опыт. Диффузия жидкого брома в воде. За сутки до опыта наполняют цилиндр водой и опускают в него воронку с длинным концом (рис. 100). (Воду наливают заранее для того, чтобы к моменту опыта



Р и с. 100

в ней не выделялись пузырьки воздуха.) Для проведения опыта через воронку наливают жидкий бром и устанавливают за цилиндром белый экран, чтобы легче было вести наблюдение за диффузией брома в воде.

Опыт. Диффузия паров брома в воздухе и водороде. Для опыта берут два одинаковых стеклянных цилиндра высотой 25—30 см и диаметром 6—7 см с шлифованными и смазанными вазелином краями, две стеклянные пластинки для прикрывания цилиндров и два тигля с бромом.

Один цилиндр, держа его отверстием вниз, наполняют водородом, применяя способ вытеснения воздуха, и накрывают им тигель с бромом, установленный на стеклянной пластинке. Шлифованные и смазанные вазелином края цилиндра должны плотно прилегать к стеклянной пластинке. Другой тигель с бромом накрывают цилиндром, наполненным воздухом.

На фоне белых экранов, установленных за цилиндрами, хорошо видно, что пары брома быстрее диффундируют в цилиндре с водородом.

Вместо тиглей с бромом можно пользоваться тампонами ваты, смоченными жидким бромом, которые кладут на стеклянные пластинки при помощи металлических щипцов.

Точка кипения брома 59° . При температуре 1000° двухатомная молекула брома диссоциирует на атомы.

При $-7,3^{\circ}$ бром превращается в орторомбические кристаллы темного красно-бурого цвета со слабым металлическим блеском.

РАСТВОРИМОСТЬ БРОМА

а) При 20° в 1 л воды растворяется 35,5 г брома. Приливанием тонкой струи брома в дистиллированную воду с одновременным помешиванием получают бромную воду, которая является смесью, состоящей из гидрата $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и кислот HBrO и HBr .

Чтобы предохранить бромную воду от разложения под действием тепла и света, ее хранят в холодном и темном месте в склянках из коричневого стекла, плотно закрытых притертыми пробками.

Бромная вода имеет бурый цвет и обладает окислительными свойствами.

(Опыты, подтверждающие окислительный характер бромной воды, проводятся при изучении химических свойств брома в водных растворах.)

б) В органических растворителях, например в хлороформе CHCl_3 , этиловом эфире $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$, четыреххлористом углероде CCl_4 , сероуглероде CS_2 , бензоле C_6H_6 , бензине, керосине и т. д., бром растворяется лучше, чем в воде. Растворы брома в этих растворителях окрашены в желтовато-бурый цвет.

Опыт. Взбалтывают в пробирке 3—4 мл бромной воды с 1 мл указанных выше органических растворителей и наблюдают за тем, как соответствующий растворитель экстрагирует бром из водного раствора.

При пользовании огнеопасными растворителями надо строго соблюдать необходимые меры предосторожности.

Вместо бромной воды можно пользоваться водными растворами брома, оставшимися от предшествующих опытов получения брома.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

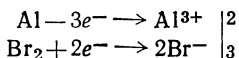
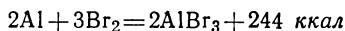
По своим химическим свойствам бром сходен с хлором, но менее активен.

БРОМ ОБЛАДАЕТ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Окислительные свойства брома можно выявить на опытах, в которых металлы или неметаллы сгорают в парах брома (или в жидком бrome), или же на опытах, в которых бром служит окислителем в водном растворе. Опыты с бромом проводят под тягой.

Опыт. Соединение брома с щелочными металлами. Небольшой кусочек натрия (или калия) расплавляют в меловом тигле и после воспламенения вносят в цилиндр (или другой сосуд) с парами брома, в которых натрий сгорает. Металлический калий даже без подогревания воспламеняется со взрывом при соприкосновении с жидким бромом. Соответствующий опыт не ставят из-за его опасности.

Опыт. Соединение брома с алюминием. Уравнение реакции:

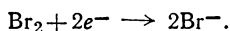
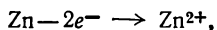
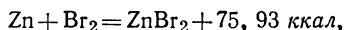


В большую пробирку наливают немного жидкого брома и укрепляют в вертикальном положении в зажиме штатива; затем ее слегка подогревают и всыпают немного подогретый порошок алюминия. Алюминий воспламеняется и сгорает красивым красновато-бурым пламенем с образованием на стенках пробирки блестящих золотистых кристаллов бромистого алюминия.

Опыт проводят под тягой, над подносом (или чашкой) с песком или водой. Если в пробирку насыпать холодный порошок алюминия, то реакция начинается через одну или несколько минут.

Вместо пробирки можно пользоваться цилиндром высотой 20—25 см и диаметром 6—7 см, в который наливают 15—20 мл жидкого брома, а затем опускают алюминиевую полоску длиной 4—5 см, шириной 1 см и толщиной 1—2 мм, предварительно сильно нагретую в окислительном пламени газовой горелки. Можно также пользоваться алюминиевой проволокой (пучком тонких проволочек) или алюминиевой фольгой; в последнем случае реакция идет лучше. При проведении опыта не следует пользоваться окисленным алюминием.

Опыт. Соединение брома с цинком. Уравнение реакции:



При внесении немного подогретого порошка цинка в пробирку со слегка подогретым жидким бромом происходит соединение обоих элементов и образуется бромистый цинк.

Опыт. Соединение брома с медью. Уравнение реакции:



Кусочек нагретой медной фольги (или тонкой проволоки), внесенный в подогретый жидкий бром, сгорает ярким пламенем с образованием бромной меди. Опыт проводят в пробирке так же, как описанный выше опыт взаимодействия брома с порошком алюминия.

Опыт. Взаимодействие брома с порошком сурьмы. Реакция протекает по уравнению



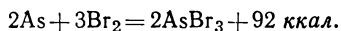
Пятибромистая сурьма SbBr_5 в этом случае не образуется, так как соединения пентавалентной сурьмы с бромом известны только в виде комплексных соединений, например $\text{Me}[\text{SbBr}_6]$, в котором $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Na}^+$, и т. д.

Над пробиркой с бромом встряхивают тампон из ваты, посыпанный тонким порошком сурьмы, или бросают в пробирку очень небольшое количество этого порошка. Наблюдают бурное соединение брома с сурьмой, протекающее с выделением тепла и света.

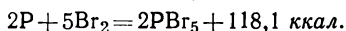
Из пробирки, кроме паров брома, выделяется белый дым трехбромистой сурьмы, осаждающийся одновременно и на стенках пробирки.

Опыт удастся и в том случае, если всыпать небольшую щепотку порошка металлической сурьмы в склянку, наполненную парами брома.

Если пользоваться порошком мышьяка, то образуется трехбромистый мышьяк, при этом реакция протекает по уравнению



Опыт. Взаимодействие брома с белым фосфором. Уравнения реакций:



Берут кусочек белого фосфора величиной с горошину, слегка обжимают его фильтровальной бумагой и при помощи металлической ложечки вносят в банку с парами брома. Фосфор воспламеняется и сгорает не особенно ярким пламенем, с образованием трех- или пятибромистого фосфора. После сгорания фосфора ложечку опускают в воду, а затем прокаливают на огне.

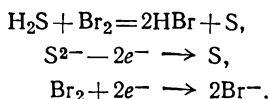
Для получения паров брома перед опытом наливают немного жидкого брома в банку и прикрывают ее стеклянной пластинкой.

Опыт. Взаимодействие порошков алюминия, магния, цинка и железа с бромом, содержащимся в бромной воде. Берут четыре обычные пробирки, наполовину наполненные бромной водой. В первую пробирку добавляют немного порошка алюминия, во вторую — магния, в третью — цинка, в четвертую — железа и встряхивают каждую из них. Если в какой-либо пробирке не исчезает полностью бурая окраска бромной воды, то добавляют соответствующего металла и повторяют встряхивание. После фильтрования содержимого каждой пробирки получают бесцветные растворы AlBr_3 , MgBr_2 , ZnBr_2 и желтый раствор FeBr_3 ; эти соединения образовались в результате

окислительно-восстановительной реакции между бромом и соответствующим металлом.

Если теперь прилить к бесцветным растворам свежеприготовленной хлорной воды, то растворы снова приобретают бурую окраску (цвет раствора брома в воде).

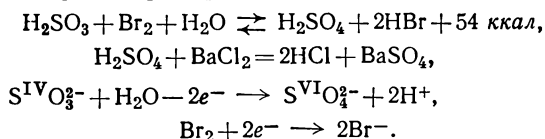
Опыт. *Окисление бромной водой сероводорода H_2S (сероводородной кислоты).* Если к бромной воде добавлять при взбалтывании по каплям сероводородную воду (можно и наоборот), то бурая окраска бромной воды исчезает и наблюдается появление мути от выделения в растворе коллоидальной серы. Реакция протекает по уравнению



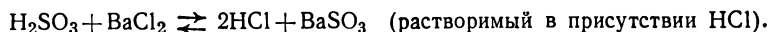
Опыт. *Окисление бромной водой сернистой кислоты до серной.* В две пробирки наливают по 4—5 мл свежеприготовленной H_2SO_3 (ее получают пропусканием SO_2 через дистиллированную воду). Затем в одну из пробирок добавляют 2 мл бромной воды и встряхивают содержимое. После этого в обе пробирки добавляют по 2—3 мл раствора BaCl_2 , подкисленного разбавленной HCl . В первой пробирке (в которую добавлена бромная вода) выпадает трудно растворимый в минеральных кислотах белый осадок BaSO_4 . Во второй пробирке осадка не выпадает, так как BaSO_3 в присутствии соляной кислоты растворим.

Длительно хранившийся раствор H_2SO_3 для этого опыта не годится, так как в этом случае осадок может выпасть в обеих пробирках.

Реакции в первой пробирке:

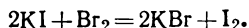


Реакция во второй пробирке:



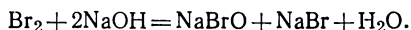
Вместо сернистой кислоты можно пользоваться мышьяковистой и фосфористой кислотами, которые окисляются в этом случае до мышьяковой и фосфорной кислот.

Опыт. *Окисление иодидов (KI , NaI , MgI_2) бромной водой.* Если прилить бромной воды к бесцветному раствору какого-либо иодида, раствор окрашивается в бурый цвет, характерный для водного раствора иода, образующегося по уравнению



ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БРОМНОЙ ВОДЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

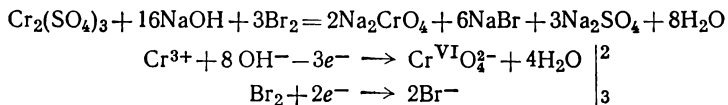
При взаимодействии брома с разбавленными растворами щелочей за счет реакции диспропорционирования образуются гипобромит, бромид и вода по уравнению



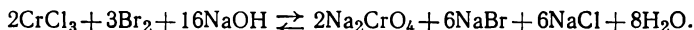
Гипобромиты подобно гипохлоритам обладают окислительными свойствами.

Ниже приводится ряд опытов, подтверждающих окислительные свойства бромной воды в щелочной среде. Они протекают аналогично описанным выше опытам, демонстрирующим окислительные свойства хлорной воды и гипохлоритов.

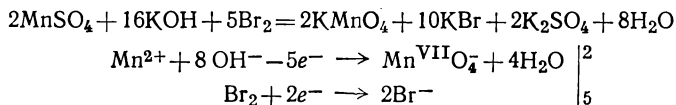
Опыт. Окисление бромной водой иона трехвалентного хрома в ион CrO_4^{2-} в щелочной среде. В пробирку с раствором трехвалентного сульфата хрома добавляют в избытке раствор гидрата окиси натрия и бромную воду; происходит изменение зеленого цвета раствора в желтый; при этом протекает следующая реакция:



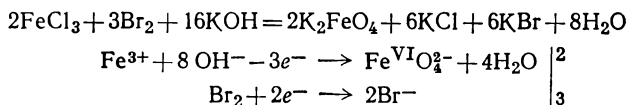
В случае треххлористого хрома окислительно-восстановительная реакция протекает по уравнению



Опыт. Окисление бромной водой в щелочной среде (в присутствии соли двухвалентной меди в качестве катализатора) иона двухвалентного марганца в ион перманганата. В пробирку с раствором сульфата марганца добавляют в избытке раствор гидрата окиси натрия, несколько капель сульфата меди и бромную воду. При кипячении этой смеси бесцветный (или слегка розовый) раствор двухвалентного марганца приобретает характерный для перманганата фиолетовый цвет. Реакция протекает по уравнению

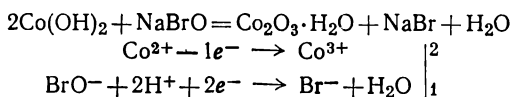


Опыт. Окисление бромной водой хлорного железа FeCl_3 в щелочной среде. Уравнение реакции:

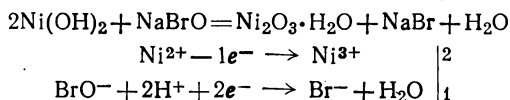


При наливании в пробирку желтого раствора хлорного железа, раствора гидрата окиси калия (в избытке) и бромной воды наблюдается изменение цвета раствора — от желтого до красно-фиолетового.

Опыт. Окисление бромной водой (в щелочной среде) иона двухвалентного кобальта в трехвалентный. Если к розовому осадку Co(OH)_2 в присутствии избытка щелочи добавить бромной воды, то происходит окисление гидрата закиси кобальта до гидратированной окиси кобальта, и осадок становится черным. Реакция протекает по уравнению

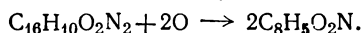


Опыт. Окисление бромной водой (в щелочной среде) иона двухвалентного никеля в никель трехвалентный. При добавлении бромной воды к зеленому осадку гидрата закиси никеля образуется черный осадок гидратированной окиси никеля. Уравнение реакции:



Опыт. Обесцвечивание бромной водой разбавленного раствора индиго или лакмуса. К раствору индиго добавляют бромной воды. В результате окисления индиго бромной водой происходит изменение синей окраски в желтую.

Индиго окисляется в изатин по уравнению



Затем наблюдают обесцвечивание раствора лакмуса.

Окисление бромом резины и пробки. Отдельные части приборов, предназначенных для проведения опытов с бромом, соединяют между собой притертыми стеклянными или парафинированными корковыми пробками. Простыми корковыми пробками, а также резиновыми пробками и трубками пользоваться нельзя, так как резину и пробку свободный бром окисляет.

БРОМИРОВАНИЕ

Бром широко применяется в органической химии для получения различных бромированных органических соединений. (См., например, получение HBr при взаимодействии нафталина с бромом.)

Опыт. Бромирование флуоресцеина. При бромировании флуоресцеина на холоду образуется тетрабромфлуоресцеин, или эозин, интенсивно окрашенный в кирпично-красный цвет.

Флуоресцеином пользуются для приготовления индикаторной бумаги для брома. Для этого полоски фильтровальной бумаги смачивают насыщенным раствором флуоресцеина в 50%-ном спирте и затем высушивают. В присутствии следов брома эта бумага благодаря образованию эозина окрашивается в интенсивный кирпично-красный цвет.

ПРИМЕНЕНИЕ БРОМА

Бром применяется при производстве некоторых красителей, медикаментов; бромистое серебро AgBr нашло широкое применение в производстве фотографической бумаги, пленок, пластинок.

СОЕДИНЕНИЯ БРОМА

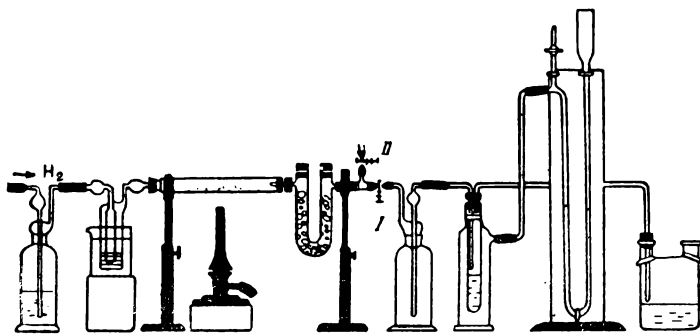
БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД HBr (БРОМИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА)

Опыт. Каталитический синтез бромистого водорода с помощью активированного угля. Теплота растворения и некоторые свойства бромистоводородной кислоты.

Синтез протекает по уравнению



Установку собирают по схеме, приведенной на рис. 101. Промывную склянку слева, содержащую концентрированную H_2SO_4 , соединяют с источником водорода.



Р и с. 101

Промывную склянку Мюнке, сделанную из тонкого стекла и содержащую жидкий бром, помещают в стакан со смесью воды и льда.

В реакционную трубку из тугоплавкого стекла длиной 20—30 см и диаметром 2 см насыпают активированный уголь в виде гранул, закрепляют его с обоих концов трубки тампонами стеклянной ваты.

Примыкающую к реакционной трубке U-образную трубку также наполняют активированным углем для поглощения брома, не прореагировавшего с водородом.

За U-образной трубкой следует тройник с двумя зажимами Мора, промывная склянка (ее присоединяют в обратном направлении) и согнутая под углом 90° стеклянная трубка с концом, опущенным в реакционный сосуд термоскопа, воздушная рубашка которого соединена с манометром (см. опыт «Медленное окисление кислородом влажного железа»).

Реакционный сосуд термоскопа наполняют на $\frac{1}{3}$ объема дистиллированной водой. Трубка, по которой поступает газ, должна немного не доходить до поверхности воды (не погружаться в нее).

Отводная трубка, начинающаяся в реакционном сосуде термоскопа, заканчивается у самой поверхности воды в двугорлой склянке.

При проведении опыта зажимают зажим I, открывают зажим II и пропускают через установку сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте водорода, выходящего при открытом зажиме II, этот зажим закрывают и открывают зажим I, замедляют ток водорода и нагревают катализатор приблизительно до 180°, затем заменяют смесь воды со льдом в стакане, в который опущен сосуд с бромом, водой, подогретой до 40°.

Для нагревания реакционную трубку можно заключить в печь, изготовленную из жести, внутрь печи вводят термометр.

Через некоторое время после открытия крана манометра убеждаются в протекании сильно экзотермической реакции; в реакционном сосуде термоскопа становится заметным движение слоев раствора различной концентрации. Теплота растворения составляет 2 ккал на 1 моль HBr.

В реакционной трубке с катализатором обнаруживаются бурые пары брома, а в остальных приборах установки (после трубки с катализатором) паров брома нет.

После нагревания катализатора докрасна горелку убирают; катализатор продолжает оставаться раскаленным за счет экзотермической реакции соединения брома с водородом.

Если теперь закрыть зажим I и открыть зажим II, то из патрубков у зажима начнет выделяться густой белый туман (что объясняется тем, что HBr с водяными парами воздуха образует мелкие капельки бромистоводородной кислоты). В этом можно убедиться, если внести в такой туман синюю лакмусовую бумажку, смоченную в воде, или стеклянную палочку, смоченную раствором NH_4OH .

По окончании опыта оставляют открытым зажим II и закрытым зажим I; реакционной трубке дают остыть в токе водорода. Сосуд,

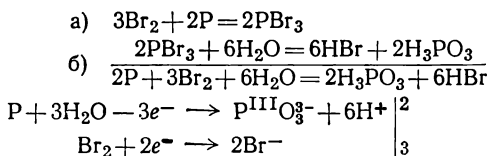
содержащий бром, снова охлаждают водой со льдом, а приборы, следующие за пустой промывной склянкой, разбирают.

С водным раствором бромистого водорода, который образовался в реакционном сосуде термоскопа, проделывают опыты, выявляющие некоторые свойства бромистоводородной кислоты, например электропроводность (используя прибор, позволяющий изучать электропроводность, описанный в разделе электропроводности воды), ее реакцию на синий раствор лакмуса, взаимодействие с железными опилками (или порошком), действие на растворы AgNO_3 , KMnO_4 .

Если смесь водорода с парами брома пропускать сквозь трубку с платинированным асбестом, то реакция синтеза HBr будет протекать приблизительно при 200° . Если реакционную трубку наполняют пемзой, нагревание следует доводить до темно-красного каления.

Когда не ставится задача выявления теплоты растворения бромистого водорода в дистиллированной воде, реакционную трубку соединяют с U-образной трубкой, содержащей пемзу с кашицей из красного фосфора (для поглощения непрореагировавших паров брома), и предохранительной трубкой с шариком, по которой газобразный HBr подается на расстояние 1—2 мм от поверхности дистиллированной воды в склянке.

Опыт. *Получение бромистого водорода гидролизом трехбромистого фосфора PBr_3 .* Исходные реагенты: красный фосфор, вода и бром. Между ними протекают следующие реакции:



Бромистый водород легко можно отделить от фосфористой кислоты, так как H_3PO_3 нелетуча и остается в реакционном сосуде, в то время как HBr перегоняется.

Прибор для опыта собирают в соответствии с рис. 102. Опыт проделывают под тягой.

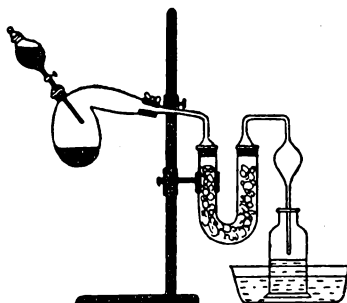
Реторту емкостью 100—150 мл соединяют при помощи U-образной трубки со стеклянной трубкой с шариком, опущенной в склянку с водой; кончик трубки не должен доходить до поверхности воды на 1—2 мм.

В реторту помещают 3 г красного фосфора и 5 мл дистиллированной воды; в капельную воронку, укрепленную в тубусе реторты, наливают 30 г жидкого брома; U-образную трубку заполняют мелкими кусочками пемзы (пористого фарфора или битого стекла), покрытыми кашицей, состоящей из 6 г красного фосфора с небольшим количеством воды.

Все части прибора соединяют между собой на шлифах или при помощи парафинированных корковых пробок.

Перед началом опыта реторту охлаждают извне смесью воды со льдом, затем по каплям вводят бром из капельной воронки.

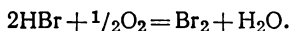
После введения брома реторту слегка подогревают на водяной бане. Нагревание продолжают до тех пор, пока не отгонится весь бромистый водород.



Р и с. 102

Увлекаемые током бромистого водорода пары брома, попав в U-образную трубку с кашицей из красного фосфора, также превращаются в бромистый водород.

Полученный в этом опыте бесцветный водный раствор НВг вскоре желтеет, поскольку бромистоводородная кислота под влиянием света разлагается с выделением свободного брома по уравнению

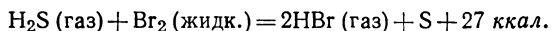


В конце опыта ареометром определяют удельный вес водного раствора НВг при комнатной температуре, затем по таблицам находят процентное содержание НВг в водном растворе.

Бромистый водород можно не растворять, а собирать в газообразном состоянии в сосуды, применяя способ вытеснения воздуха.

Реторту прибора можно заменить колбой Вюрца.

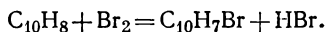
Опыт. *Получение постоянного регулируемого тока газообразного бромистого водорода.* Получение основано на реакции



Пропуская ток газообразного H_2S (полученного в аппарате Киппа при взаимодействии сульфида железа с соляной кислотой; см. получение сероводорода) через промывную склянку с жидким бромом под тонким слоем воды, получают, согласно приведенному выше уравнению реакции, газообразный НВг, который уходит

из промывной склянки; образующаяся сера осаждается в промывной склянке. Для очистки газообразного НВг его затем пропускают через другую промывную склянку с суспензией красного фосфора в концентрированном растворе бромистого калия и U-образную трубку, заполненную кусочками стекла с кашицей красного фосфора, в которой улавливаются непрореагировавшие пары брома.

Опыт. *Получение постоянного тока НВг в результате взаимодействия нафталина или тетралина (тетрагидронафталина) с жидким бромом.* Уравнение реакции:



Постоянный ток газообразного НВг получают при введении жидкого брома по каплям из капельной воронки в колбу Вюрца, в которой находится спрессованный в шарики нафталин.

Опыт. *Получение НВг в результате взаимодействия слегка разбавленной H_2SO_4 с бромистым натрием.* При действии на NaBr (или KBr) раствора, полученного из трех объемов концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и одного объема воды на холоду, выделяется газообразный НВг. Очистка и в этом опыте производится пропусканием полученного НВг через кашицу из красного фосфора.

Концентрированной H_2SO_4 нельзя пользоваться потому, что в результате окислительно-восстановительной реакции между концентрированной серной кислотой и бромистым водородом, образующимся в результате реакции обмена между бромидом и серной кислотой, выделяется свободный бром (см. опыт получения брома действием на бромиды концентрированной H_2SO_4).

ПРИМЕСИ, ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ БРОМИСТЫЙ ВОДОРОД

Бромистый водород загрязняют примеси паров брома и воды. Об очистке НВг от паров брома уже говорилось. Для просушки газообразного НВг его пропускают через осушительные колонки, наполненные безводным CaCl_2 .

СВОЙСТВА БРОМИСТОГО ВОДОРОДА

При обычной температуре и нормальном давлении бромистый водород представляет собой бесцветный газ, дымящий на воздухе. Бромистый водород обладает резким запахом и поражает слизистую оболочку дыхательных путей. Плотность его при 0°C составляет 2,529.

НВг легко может быть превращен в жидкость (т. кип. $-66,8^\circ$) при помощи приборов, используемых для сжижения хлора; охлаждающая смесь должна состоять из твердого CO_2 и ацетона или бензина. Точка плавления НВг равна $-86,9^\circ$.

При помощи того же прибора при снижении давления НВг может быть превращен в твердое состояние; он образует бесцветные кристаллы. Для этого при помощи стеклянной палочки и отрезка резиновой трубки закрывают верхнюю боковую трубку, а через нижнюю боковую трубку снижают давление в приборе.

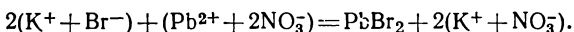
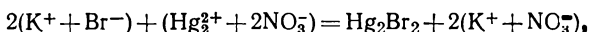
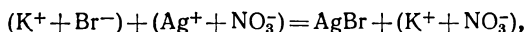
В 1 л воды при 0° С растворяется 600 л газообразного НВг. (Можно повторить опыт, который был проделан для доказательства растворимости хлористого водорода в воде.)

НВг окисляется легче, чем НСl; водные растворы брома (бромистоводородную кислоту) хранят в холодном месте в плотно закрытых склянках из темного стекла. Если этого не соблюдать, то происходит окисление и выделяется свободный бром (раствор приобретает бурую окраску).

В отличие от соляной бромистоводородная кислота реагирует на холоду с ртутью и серебром; при этом образуются соответствующие бромиды и выделяется водород.

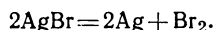
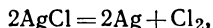
Соли этой кислоты носят название бромидов или бромистых металлов. Большинство их растворимо в воде; трудно растворимы $PbBr_2$, Hg_2Br_2 , $AgBr$, $TlBr$ и т. д.

Получить труднорастворимые бромиды можно в результате реакции обмена между растворами, содержащими ионы Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ag^+ , и водным раствором НВг или некоторых бромидов, например $NaBr$, KBr , $MgBr_2$. Уравнения реакций в ионной форме:



Бромиды щелочных металлов со свободным бромом (газообразным или бромной водой) образуют полибромиды. Ион Br^- бесцветен, тогда как ион Br_3^- окрашен в бурый цвет.

Бромид серебра $AgBr$, так же как и хлорид серебра $AgCl$, нашел широкое применение в фотографии для изготовления светочувствительных материалов. В этом случае используется их свойство разлагаться под влиянием света на металлическое серебро и свободный галоген:



Проявление и фиксирование в фотографии основано на следующих реакциях:

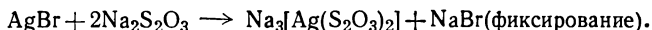
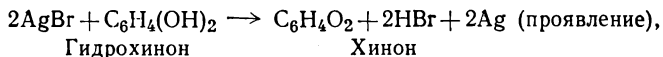


Таблица 7

Кислородные соединения брома

Валентность брома . .	I	IV	V	
Окись . . .	Br_2O	BrO_2	—	Br_3O_8
Кислота . .	HBrO	—	HBrO_3	

Кислородные соединения брома по сравнению с кислородными соединениями хлора менее стойки, и получить их труднее.

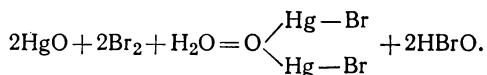
ОКИСЬ БРОМА (БРОМНОВАТИСТЫЙ АНГИДРИД) Br_2O

Окись брома образуется при действии брома на взвесь HgO в CCl_4 ; она представляет собой газ коричневого цвета.

БРОМНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА HBrO

ПОЛУЧЕНИЕ

При взбалтывании взвеси HgO (или Ag_2O) в бромной воде образуется бромноватистая кислота приблизительно 6%-ной концентрации по уравнению



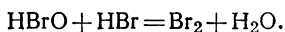
Бромноватистая кислота образуется также при химическом растворении брома в дистиллированной воде. Уравнение реакции:

$$\text{Br}_2 + \text{HOH} = \text{HBrO} + \text{HBr}.$$

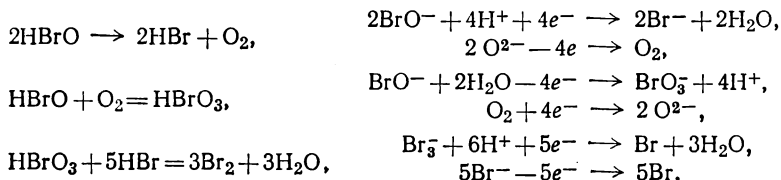
СВОЙСТВА БРОМНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Бромноватистая кислота известна только в растворах желтого цвета, устойчивых лишь до концентрации 6%. Она менее устойчива, чем HClO , разлагается при 30° , а также в том случае, если ее концентрация превышает 6%. Бромноватистая кислота — сильный окислитель (именно на этом свойстве HBrO были основаны опыты окисления бромной водой порошков Mg , Fe , Al , Zn и др.).

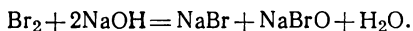
Из бромноватистой кислоты легко получить бром, который выделяется по уравнению



При нагревании бромноватистая кислота разлагается по следующим уравнениям:



Соли бромноватистой кислоты (гипобромиты) получают пропусканием брома на холоду через растворы щелочей по реакции



Благодаря своей неустойчивости гипобромиты при слабом нагревании разлагаются на броматы и бромиды. Реакция идет по уравнению

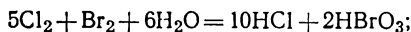


Гипобромиты используются в качестве окислителей (обесцвечивающих веществ), о чем уже упоминалось, когда шла речь о свойствах брома в щелочной среде.

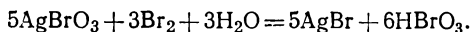
БРОМНОВАТАЯ КИСЛОТА HBrO_3

Бромноватую кислоту получают следующими способами: разложением бромноватистой кислоты (см. выше);

действием хлора на бромную воду в пробирке или колбе; реакция при этом протекает по уравнению

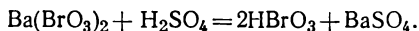


действием бромной воды на бромат серебра; реакция при этом протекает по уравнению



Осадок AgBr фильтруют, раствор упаривают на водяной бане до 5%-ной концентрации, а затем продолжают выпаривать в вакууме;

в результате взаимодействия безводного бромата бария $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ с разбавленной H_2SO_4 ; уравнение реакции:



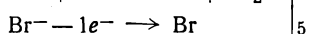
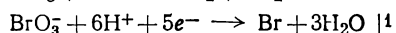
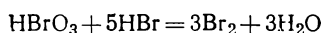
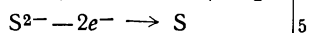
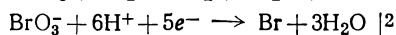
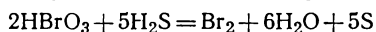
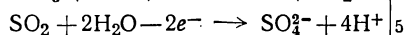
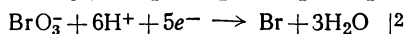
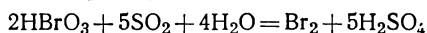
Опыт. В колбу помещают 25 г безводного $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ и добавляют рассчитанное по приведенному выше уравнению количество разбавленной H_2SO_4 .

После декантации жидкость упаривают при пониженном давлении (следует учитывать, что выше 50° бромноватая кислота разлагается).

СВОЙСТВА БРОМНОВОЙ КИСЛОТЫ

Бромноватая кислота известна только в растворе. Концентрированный раствор представляет собой бесцветную сиропообразную жидкость; раствор обладает очень кислыми и сильными окислительными и обесцвечивающими свойствами.

Окислительные свойства HBrO_3 проверяют на следующих опытах, проводимых в пробирках:



Соли бромноватой кислоты называют броматами.

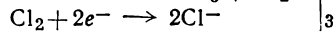
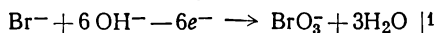
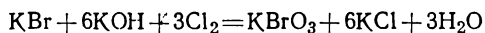
ПОЛУЧЕНИЕ БРОМАТОВ

Броматы образуются при пропускании брома через нагретую щелочь (подобным образом получают и хлораты). Реакция протекает по уравнению



Образовавшиеся соли разделяют перекристаллизацией, пользуясь тем, что KBr более растворим, чем KBrO_3 . Методика аналогична методике получения KClO_3 .

При пропускании тока хлора через щелочной раствор KBr образуется бромат калия по уравнению



Броматы получают также нейтрализацией HBrO_3 щелочами.

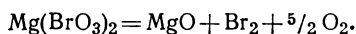
СВОЙСТВА БРОМАТОВ

При нагревании броматы разлагаются с выделением кислорода (это легко проверить, если в нагреваемую пробирку с броматом опустить тлеющую лучинку). По тому как разлагаются броматы при нагревании, их можно разделить на три категории:

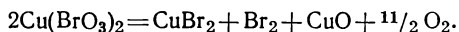
1. KBrO_3 , AgBrO_3 , $\text{Hg}_2(\text{BrO}_3)_2$ при разложении переходят в бромиды и выделяют кислород по уравнению



2. $\text{Mg}(\text{BrO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{BrO}_3)_3$ разлагаются на окись соответствующего металла, бром и кислород по уравнению



3. $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$ и $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$ разлагаются на бромид, бром, окись соответствующего металла и кислород по уравнению



И О Д

K		L		M			N				O		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	5	—	

Химический знак	I
Атомный номер	53
Атомный вес	126, 9044
Валентность	I, III, V, VII
Зарядность	—1, +1, +3, +5, +7

Иод открыт в 1811 г. Куртуа. Свое название элемент получил от слова «иоендес», что по-гречески означает «окрашенный в фиолетовый цвет».

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание иода в земной коре, включая воду и воздух, составляет $6,0 \cdot 10^{-6}\%$. Подобно другим галогенам, иод в природе встречается в виде соединений; чрезвычайно редко иод в свободном состоянии обнаруживается в вулканических газах.

В морской воде содержится 2—3 мг иодидов на 1 л; в небольших количествах иодиды встречаются в воде некоторых минеральных источников, например Говора, Слэник и Оглинзь в Румынии, в отложениях иодбромита ($\text{AgI} + \text{AgBr} + \text{AgCl}$), кокцинита HgI_2 , иодида меди CuI и в виде иодата в отложениях натриевой селитры в Чили (образовавшихся, вероятно, от скопления остатков доисторических живых организмов).

Иод вместе с бромом встречается в тканях некоторых растений — фукусовых водорослей и губок, в некоторых разновидностях ламинарий. Буровые воды нефтеносных районов содержат от 10 до 100 мг иода на 1 л. (Содержание иода в румынских буровых водах достигает 7 г/м^3 .) Происхождение этого иода объясняют разложением морских водорослей. Содержание иода в виде иодида калия в золе некоторых растений составляет около 0,4%.

Иод содержится в тканях устриц и других морских животных. Иод входит в состав тиреоглобулина — белкового вещества, — имеющегося в организме человека и стимулирующего процессы диссимиляции; при разложении тиреоглобулина был выделен тироксин ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NI}_4$), соединение из класса аминокислот.

К практическим работам в лаборатории подготавливаются все имеющиеся иодсодержащие минералы.

ПОЛУЧЕНИЕ

Свободный иод получают окислением иодидов или восстановлением иодатов.

Общий способ получения иода основан на окислении отрицательно заряженных одновалентных ионов иода различными окислителями. По этому способу его и получают из наиболее распространенных природных соединений — иодидов.

Восстановлением положительно заряженного пятивалентного иода пользуются очень редко по той причине, что иод в виде иодатов встречается редко (они содержатся в маточных растворах (0,1%), остающихся после очистки чилийской селитры).

При получении иода из HI или иодидов пользуются более слабыми окислителями, чем в случае хлора или брома (при окислении соответствующих водородных кислот или солей), по той причине, что присоединенный к атому иода восьмой электрон является более подвижным. Для опытов берут свежеприготовленные растворы иодидов (при хранении растворы разлагаются и теряют часть иода).

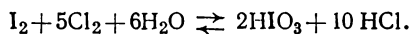
Ниже описаны различные способы получения свободного иода в виде паров, в растворе или в твердом состоянии.

Все оставшиеся от опытов с иодом растворы сливают в специальные банки, а не в канализацию, во-первых, потому, что иод дорог, а во-вторых, потому, что он ускоряет разрушение водопроводных труб.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ПО ФРАНЦУЗСКОМУ СПОСОБУ (КУРТУА) ПУТЕМ ПРОПУСКАНИЯ ХЛОРА ЧЕРЕЗ РАСТВОРЫ ИОДИДОВ

Описание опыта дано в разделе, посвященном получению хлора по способу Дикона, а окисление хлорной водой — при изучении окислительных свойств хлора в водном растворе.

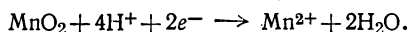
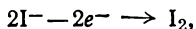
При избытке хлора процесс окисления не заканчивается получением свободного иода, а продолжается дальше до образования иодата по уравнению



Получение иода окислением иодидов бромной водой описано при рассмотрении химических свойств брома.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ШОТЛАНДСКИМ СПОСОБОМ (ВОЛЛАСТОН)
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СМЕСИ KI (ИЛИ NaI), MnO₂
И H₂SO₄ (ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО 50 %-НОЙ)**

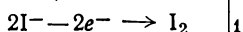
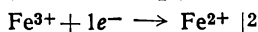
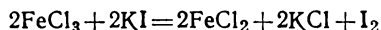
Реакция протекает по уравнению



Опыт. В пробирке нагревают смесь, состоящую из 2 г порошка MnO₂, 1 г порошка KI и 3 мл H₂SO₄ (1 : 1). Наблюдают выделение фиолетовых паров иода, оседающих в виде кристаллов на стенках пробирки.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ПО СПОСОБУ ВАГНЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИОДИДОВ
(KI, NaI, MgI₂ И ДР.) С ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Уравнение реакции:

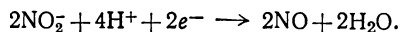
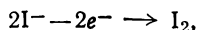
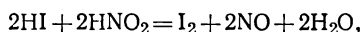


Это очень хороший способ получения иода, и применяется он, в частности, тогда, когда иодиды находятся в смеси с бромидами, так как при этом способе окисляются только иодиды, а бромиды даже при избытке реактива остаются неокисленными.

Опыт. В пробирку с бесцветным раствором какого-либо иодида (KI, NaI или MgI₂) прибавляют желтый раствор хлорного железа. Благодаря выделению свободного иода раствор окрашивается в красновато-бурый цвет.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ИОДИДОВ С H₂SO₄
И NaNO₂**

Иодиды и нитриты при взаимодействии с серной кислотой на первом этапе образуют иодистоводородную и азотистую кислоты, а уж затем в результате окислительно-восстановительной реакции происходит образование свободного иода:

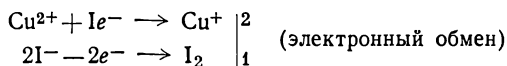
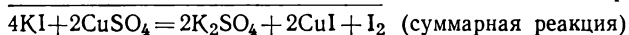
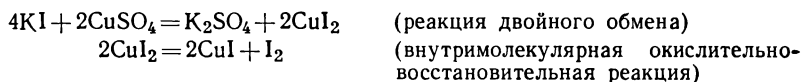


Опыт. В пробирку с подкисленным разбавленной H₂SO₄ раствором иодида калия добавляют немного нитрита натрия или калия. Раствор желтеет в результате выделения свободного иода.

Если через смесь, содержащую немного азотистой кислоты и большое количество иодистоводородной кислоты, продувать воздух, то вся иодистоводородная кислота окисляется до свободного иода. Азотистая кислота в этом случае выступает в роли катализатора; она непрерывно регенерируется в результате окисления окиси азота.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
РАСТВОРИМЫХ ИОДИДОВ И СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В РАСТВОРЕ**

Уравнения реакций:

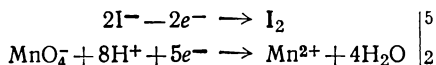
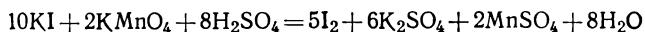


Опыт. Если к бесцветному раствору какого-либо иодида добавить синий раствор сульфата меди, выпадает черный осадок двуиодистой меди CuI_2 , которая, будучи неустойчивой, разлагается на иод и иодистую медь CuI (белый осадок). Опыт позволяет наблюдать переход черного осадка в белый и окрашивание раствора в красновато-бурый цвет вследствие выделения иода.

Белый осадок иодистой меди можно выделить фильтрованием и промывкой его дистиллированной водой на фильтре.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ (НАПРИМЕР, KI)
ПЕРМАНГНАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

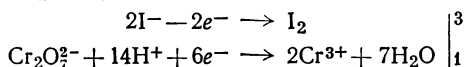
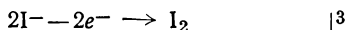
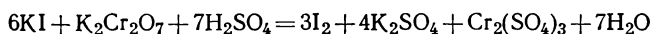
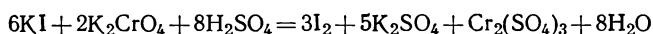
Реакция протекает по уравнению



Опыт. В пробирку к бесцветному раствору какого-либо иодида добавляют разбавленную H_2SO_4 и по каплям — разбавленный раствор $KMnO_4$. Фиолетовый цвет перманганата исчезает и появляется красновато-бурое окрашивание, характерное для иода в водном растворе.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ ХРОМАТАМИ
ИЛИ БИХРОМАТАМИ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

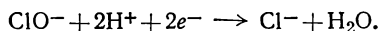
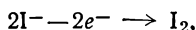
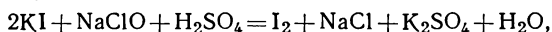
Реакция протекает по уравнению



Опыт. При наливании в пробирку раствора иодида калия, разбавленной H_2SO_4 и хромата (или бихромата) калия появляется красновато-бурое окрашивание, характерное для водного раствора иода.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ ГИПОХЛОРИТАМИ
В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

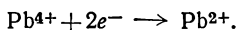
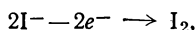
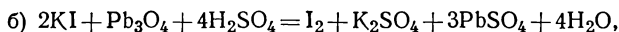
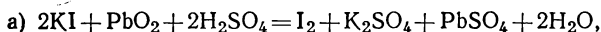
Уравнение реакции:



Опыт. При добавлении в пробирку с бесцветным раствором какого-либо иодида и гипохлорита натрия (или калия) разбавленной H_2SO_4 (или при пропускании через смесь иодида с гипохлоритом тока CO_2) наблюдается появление красновато-бурого цвета.

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ ДВУОКИСЬЮ СВИНЦА PbO_2
(БУРЫЙ ПОРОШОК) ИЛИ СВИНЦОВЫМ СУРИКОМ Pb_3O_4
(ОРАНЖЕВЫЙ ПОРОШОК) В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

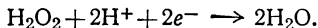
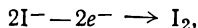
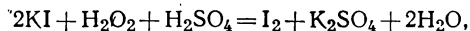
В случае иодида калия протекают следующие реакции:



Опыт. В пробирке нагревают 2 мл раствора KI, 2 мл разбавленной H_2SO_4 и небольшое количество порошка PbO_2 или Pb_3O_4 . После отстаивания видно, что раствор окрасился в красновато-бурый цвет.

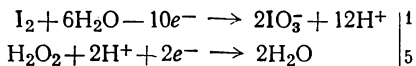
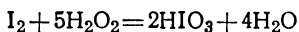
**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ 3%-НЫМ РАСТВОРОМ
ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Реакция протекает по уравнению



Опыт. В пробирку наливают 2 мл бесцветного раствора KI, 2 мл приблизительно 2 н. раствора H_2SO_4 и 2 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. О присутствии иода свидетельствует появление красновато-бурой окраски раствора; иод можно открыть и по окрашиванию в синий цвет раствора крахмала.

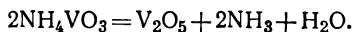
При избытке перекиси водорода полученный иод окисляется до иодата по уравнению



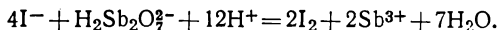
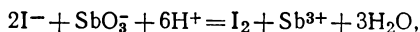
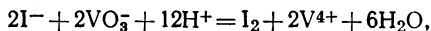
Получение иода окислением иодидов озонированным кислородом описано при рассмотрении свойств озона.

**ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ИОДА ОКИСЛЕНИЕМ ИОДИДОВ
(НАПРИМЕР, KI) СОЕДИНЕНИЯМИ ВАНАДИЯ (V_2O_5 ИЛИ МЕТАВАНАДАТОМ),
А ТАКЖЕ СУРЬМЯНОЙ КИСЛОТОЙ (МЕТА-, ОРТО- ИЛИ ПАРААНТИМОНАТАМИ)
В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

Пятиокись ванадия V_2O_5 — оранжевый порошок, получаемый прокаливанием ванадата аммония. Реакция протекает по уравнению

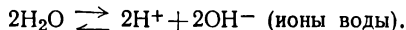
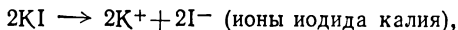


Образование иода описывается следующими ионными уравнениями:

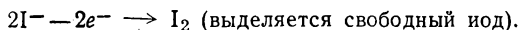


ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОДИДОВ

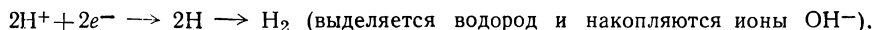
Электролиз иодида калия протекает по следующей схеме:



На аноде:



На катоде:



Опыт. В укрепленный в штативе перед белым экраном U-образный электролизер длиной 12—15 см, имеющий боковые тубусы, наливают 3%-ный раствор KI с небольшим количеством крахмального раствора и 2—3 каплями спиртового раствора фенолфталеина.

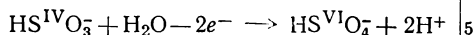
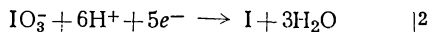
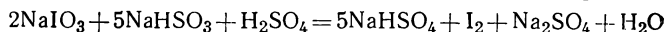
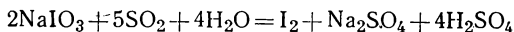
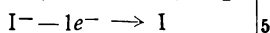
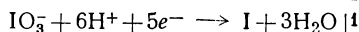
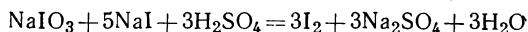
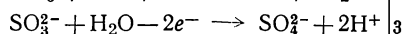
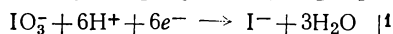
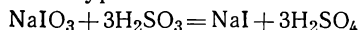
В горлышко U-образной трубки при помощи резиновых пробок вставляют два угольных электрода, которые через переменное сопротивление и выключатель соединяют с источником постоянного электрического тока напряжением 5—6 в.

При пропускании тока раствор у катода окрашивается в красный цвет (щелочная среда), а у анода — в синий (образовавшийся иод вызвал окрашивание крахмала).

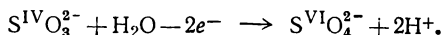
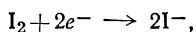
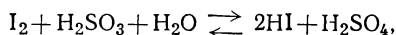
Вместо раствора фенолфталеина можно использовать красный раствор лакмуса, который у анода окисляется и обесцвечивается, а у катода окрашивается в синий цвет (щелочная среда).

**ПОЛУЧЕНИЕ ИОДА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ РАСТВОРА ИОДАТА
(НАПРИМЕР, NaIO₃, KIO₃) ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ
(ИЛИ ЕЕ РАСТВОРОМ) ИЛИ БИСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ**

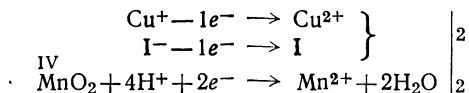
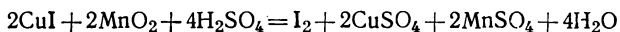
Реакция протекает по уравнениям:



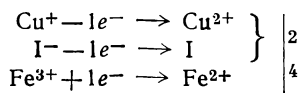
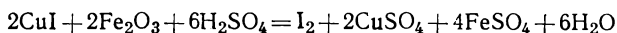
Нельзя брать восстановитель (SO₂ или NaHSO₃) в избытке, так как в этом случае иод восстанавливается дальше до отрицательно заряженного одновалентного иона по уравнению



При избытке восстановителя иод извлекают из иодида сначала при помощи солей двухвалентной меди (см. выше), а затем уже на иодид одновалентной меди действуют MnO_2 в присутствии H_2SO_4 . Реакция протекает по уравнению



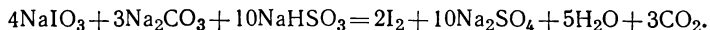
С окисью железа Fe_2O_3 и H_2SO_4 реакция протекает по следующему уравнению:



Опыт. Появление красновато-бурого окрашивания, характерного для водных растворов иода, может быть обнаружено при добавлении водного раствора SO_2 в пробирку с раствором иодата (либо при пропускании газообразного SO_2 через раствор иодата). Окрашивание появляется и после добавления к бесцветному раствору KI небольшого количества разбавленной H_2SO_4 и нескольких кристаллов KIO_3 (или NaIO_3), а также если в пробирку с NaIO_3 (или KIO_3) добавить NaHSO_3 , H_2O и разбавленной H_2SO_4 .

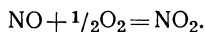
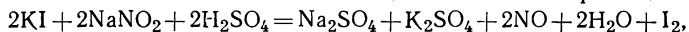
В том случае, когда пользуются концентрированными растворами, иод выделяется в виде кристаллов, которые отделяют фильтрованием.

Один из вариантов этого способа получения иода основан на действии Na_2CO_3 и NaHSO_3 на растворы иодата по уравнению



Опыт проводят в пробирке.

Выделение иода из отходов. Метод основан на реакциях:



Опыт. Бутыль наполняют наполовину отходами иода, добавляют технической H_2SO_4 , неплотно закрывают резиновой пробкой, через которую проходит стеклянная трубка, доходящая почти до дна бутылки. Стеклянную трубку через предохранительный сосуд соединяют с источником кислорода (например, газометром). После того как током кислорода из бутылки будет удален воздух (который заполнял пространство между жидкостью и пробкой), добавляют раствор NaNO_2 до тех пор, пока пространство, занятое кислородом,

не окрасится в бурый цвет образовавшейся двуокисью азота. После этого бутыль плотно закрывают резиновой пробкой и при непрерывном взбалтывании пропускают ток кислорода, который довольно хорошо поглощается жидкостью.

Пропускание кислорода и взбалтывание продолжают до тех пор, пока в пространстве между раствором и пробкой не исчезнет бурая окраска, обусловленная двуокисью азота. Затем добавляют некоторое количество нитрита и снова продолжают пропускать кислород.

Когда кислород перестанет поглощаться раствором, окисление считается законченным; тогда прекращают пропускать кислород, открывают пробку и дают возможность иоду выкристаллизоваться. После сливания раствора полученный иод подвергают очистке. Очищают иод либо перегонкой с водяным паром (с последующим выделением иода из воды фильтрованием через пористую пластинку), либо возгонкой.

Полученные кристаллы иода высушивают под вакуумом, а затем в присутствии CaCl_2 при $50-60^\circ$.

ОЧИСТКА ИОДА ВОЗГОНКОЙ

Иод возгоняется даже при обычной температуре. Поэтому хранят его в холодном месте в плотно закрытых притертými пробками сосудах из темного стекла. С целью очистки его возгоняют приблизительно при 80° .

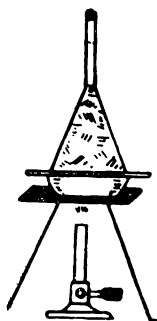
В результате двойной возгонки получают 99,8%-ный иод. Возгонку производят при помощи реторт со специальными аллонжами для конденсации кристаллов или при помощи описанных ниже приборов.

Опыт. Возгонку иода производят под тягой при помощи прибора, схематически показанного на рис. 103. На асбестовую сетку, установленную на треножнике, под которым находится газовая горелка, кладут чашку с неочищенным иодом. Чашку накрывают листком бумаги с рядом отверстий для возгоняющегося иода. Сверху устанавливают воронку с закрытой шейкой. Воронку можно укрепить в зажиме штатива.

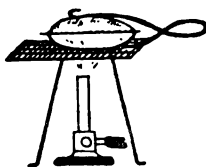
При слабом нагревании кристаллы иода превращаются в фиолетовые пары, которые конденсируются в виде блестящих чешуек на холодных стенках воронки. Воронку можно обернуть влажной тряпкой или бумагой. Легким постукиванием шпателем по воронке кристаллы можно стряхнуть в банку для хранения.

Очистку иода возгонкой можно производить в конической (или плоскодонной) колбе с закрепленным в горлышке холодильником Остроговича. Для проведения процесса колбу слегка нагревают и пропускают холодную воду через холодильник.

При небольших количествах иода возгонку производят при помощи двух сильно выпуклых часовых стекол, между которыми прокладывают, как и в предыдущем опыте, листок бумаги с отверстиями. Наложённые друг на друга часовые стекла (неочищенный иод



Р и с. 103



Р и с. 104

на нижнем стекле) закрепляют металлической пружинкой (рис. 104). При легком нагревании фиолетовые пары иода конденсируются на стенках верхнего часового стекла. Для того чтобы удалить остатки иода, часовые стекла после окончания опыта погружают в большой кристаллизатор с раствором KI (или NaI).

СВОЙСТВА ИОДА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

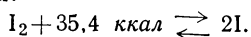
В обычных условиях иод — твердое вещество, образующее ромбические кристаллы в виде чешуек темно-серого цвета с металлическим блеском; пары иода имеют фиолетовую окраску. Иод обладает характерным неприятным запахом, ядовит (вызывает воспаление слизистой оболочки). Поэтому хранят его в плотно закрытых сосудах, а опыты проделывают под тягой.

Точка плавления 113° ; точка кипения 183° .

Иод возгоняется даже при обычной температуре. По этой причине его хранят и перевозят в плотно закрытых склянках из темного стекла.

Удельный вес иода 4,93. Диффузию паров иода можно наблюдать, если бросить несколько кристалликов иода в склянку из бесцветного стекла, за которой должен быть установлен белый экран.

Молекула иода состоит из двух атомов, которые при нагревании диссоциируют на атомы:

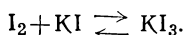


РАСТВОРИМОСТЬ ИОДА

В растворителях, которые содержат в своем составе кислород (H_2O , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, CH_3COCH_3 и др.), иод растворяется, давая коричневый раствор; эта окраска раствора указывает на образование сольватов.

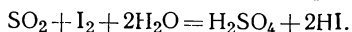
В отличие от хлора и брома иод очень мало растворим в воде: в 1 л воды при 20° растворяется 0,3 г иода.

Иод лучше растворяется в иодидах щелочных металлов, образуя полииодиды красновато-бурого цвета по уравнению

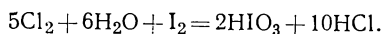


(Ион I^- бесцветен, в то время как ион I_3^- окрашен в красновато-бурый цвет.)

Иод реагирует с водой в присутствии акцептора кислорода, которым может служить двуокись серы; тогда протекает реакция:



В присутствии акцептора водорода, которым может служить хлор, также происходит реакция с водой:



Опыт. В пробирках растворяют иод в холодной воде, в концентрированном растворе иодида калия и в упомянутых выше органических растворителях. Убеждаются, что он очень слабо растворяется в воде и очень хорошо — в растворе иодида. Одновременно замечают цвет раствора в различных растворителях.

10%-ный раствор иода в этиловом спирте называется иодной настойкой или тинктурой иода.

В растворителях, которые не содержат в своем составе кислорода (например, CHCl_3 , CS_2 , CCl_4 , бензин и др.), иод растворяется, давая растворы, окрашенные в фиолетовый цвет. Раствор иода в бензоле C_6H_6 имеет пурпурно-красную окраску. Цвет иода в этих растворителях объясняется молекулярным состоянием его в растворах.

На хорошей растворимости иода в органических растворителях основано извлечение (экстракция) его из водных растворов.

Опыт. *Экстракция иода из водных растворов сероуглеродом.* Сероуглерод — бесцветная жидкость, в чистом виде не имеет запаха. Это очень летучая жидкость с ядовитыми и легко воспламеняющимися парами. Поэтому сероуглерод нельзя нюхать, а при работе с ним все газовые горелки должны быть погашены.

В делительную воронку с раствором иода в концентрированном растворе иодистого калия добавляют сероуглерод и, закрыв воронку пробкой, хорошенько встряхивают и дают отстояться в зажиме штатива.

Через некоторое время происходит разделение жидкости на два резко различающихся по цвету слоя. Нижний фиолетовый слой сероуглерода, содержащего иод, сверху — водный раствор иода (желтого цвета). Удалив из воронки пробку и открыв кран, отделяют один слой жидкости от другого.

Вместо сероуглерода можно использовать и другие органические растворители — CHCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 , бензин.

Чтобы показать цвет иода в этих растворителях, взбалтывают в пробирке небольшое количество водного раствора (или кристаллик) иода с различными растворителями. Адсорбируясь на поверхности твердых тел, иод обладает способностью окрашивать их.

а) Холодный коллоидный раствор крахмала окрашивается иодом в синий цвет, который при нагревании до 80° исчезает.

Коллоидный раствор крахмала готовят следующим образом: в ступке растирают 0,5 г крахмала с небольшим количеством воды; полученную кашку вводят в стакан со 100 мл кипящей воды.

Опыт. При взбалтывании водного раствора иода с несколькими каплями раствора крахмала жидкость окрашивается в синий цвет. Если берется концентрированный раствор иода, то выпадает зеленый осадок, который после разбавления окрашивается в синий цвет. Эта реакция настолько чувствительна, что дает возможность обнаруживать даже следы иода. Поэтому ею пользуются всегда, когда возникает необходимость установить присутствие свободного иода.

б) Коллоидные растворы основных ацетатов лантана и празеодима иод окрашивает в темно-синий цвет.

Опыт. При растирании в ступке белого желатинообразного осадка гидрата окиси лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ с кристаллами иода масса окрашивается в синий цвет.

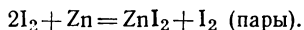
Опыт. В пробирку наливают 1—2 мл нейтрального раствора, содержащего ионы лантана, 0,5—1 мл разбавленного раствора CH_3COONa , 0,1 мл разбавленного раствора иода (приблизительно 0,02 н.) и несколько капель 1 н. раствора аммиака; содержимое пробирки окрашивается в синий цвет.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства иода сходны со свойствами хлора и брома. Однако химическая активность его ниже, чем активность остальных галогенов. Реакции соединения иода с металлами и неметаллами протекают менее энергично.

ИОД — ОКИСЛИТЕЛЬ

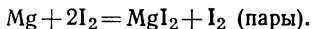
Опыт. *Каталитическое взаимодействие иода с порошком цинка (магния или железа).* На листке бумаги встряхиванием перемешивают небольшое количество сухого порошка металлического цинка с порошком иода. Полученную смесь высыпают на кусок жести или в небольшую чашку, ставят под тягу, смачивают из пипетки 1—3 каплями воды. Вода, оказывающая каталитическое действие, ускоряет реакцию соединения иода с цинком:



Протекает бурная экзотермическая реакция, в результате чего давление паров иода повышается и они поднимаются над чашкой.

Опыт можно проделать в ступке, в которой готовят смесь не растиранием, а лишь потряхиванием и вращением. Работу ведут при комнатной температуре.

Порошок цинка можно заменить порошком магния. Тогда протекает реакция:

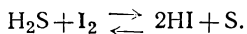


Можно брать и порошок железа; но в этом случае смесь следует смачивать несколькими каплями горячей воды.

Опыт. Фосфор, мышьяк, сурьма и калий соединяются с иодом, сгорая в его парах. Опыт проводят аналогично опыту, показывающему соединение этих элементов с газообразным хлором.

О получении иодида фосфора P_4I_2 сказано при описании метода получения фосфористого водорода из иодида фосфония действием гидрата окиси калия.

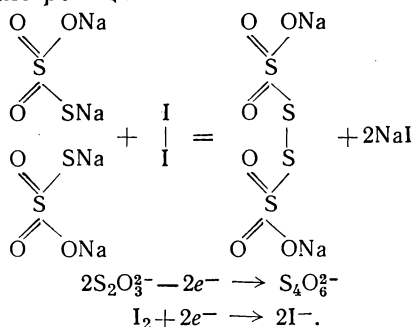
Опыт. *Окисление иодом сероводорода до свободной серы.* При взбалтывании в пробирке 2—3 мл сероводородной воды с 2—3 мл водного раствора иода наблюдается обесцвечивание иодного раствора и появление коллоидной серы. Реакция протекает по уравнению



Этой реакцией пользуются для получения разбавленных растворов иодистоводородной кислоты и для определения сероводорода в источниках минеральных вод.

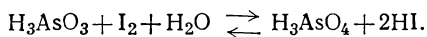
Об окислении свободным иодом четырехвалентной серы (сернистой кислоты или сульфитов) упоминалось уже при описании способа получения свободного иода восстановлением иодатов водным раствором двуокиси серы (или бисульфита).

Опыт. Окисление иодом тиосульфата натрия в тетраионат натрия. Уравнение реакции:



В пробирку с крахмалом, подкрашенным синим раствором иода, добавляют по каплям раствор тиосульфата натрия до исчезновения синего цвета. Этой реакцией можно пользоваться для количественного определения иода при наличии раствора тиосульфата точно известной концентрации.

Иод окисляет мышьяковистую кислоту H_3AsO_3 в мышьяковую H_3AsO_4 . Уравнение реакции:

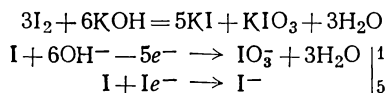


В присутствии бикарбоната натрия равновесие реакции сдвигается вправо. Таким же путем можно окислить фосфористую кислоту в ортофосфорную.

Опыт. В пробирке наблюдают обесцвечивание индиго, лакмуса и растительных красителей под действием водного раствора иода.

Окисление иодом пробки и резины. Из-за окисления иодом пробки и резины ими нельзя пользоваться при собирании приборов для опытов со свободным иодом; вместо пробок и резины в этом случае пользуются притертыми стеклянными пробками и трубками. Иод хранят в банках с притертыми пробками.

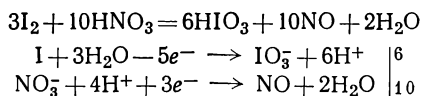
Действие иода на щелочи. При действии иода на щелочи на холоду должны образовываться гипоиодиты, а при нагревании — иодаты. Однако из-за неустойчивости гипоиодитов образуются сразу иодаты по уравнению



Гипоиодит при этой реакции образуется, но существует он очень недолго. Взаимодействие водного раствора иода и раствора KOH (NaOH) приводит к исчезновению желто-коричневой окраски раствора. На этой реакции основано получение иодата.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОДА С КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ HNO_3
ПРИ НАГРЕВАНИИ**

Свободный иод в этой реакции окисляется до иодата по уравнению



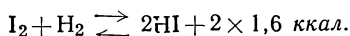
Опыт. В пробирку с водным раствором иода добавляют концентрированную HNO_3 и нагревают. Наблюдают исчезновение желто-коричневого цвета раствора и появление в пробирке над раствором красно-бурых паров NO_2 .

Если в пробирку к бесцветному раствору добавить раствор AgNO_3 или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, то в обоих случаях наблюдают выпадение белого осадка AgIO_3 и $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$.

СОЕДИНЕНИЯ ИОДА

ИОДИСТЫЙ ВОДОРОД

Опыт. *Каталитический синтез иодистого водорода. Термическая диссоциация HI и теплота растворения его в воде.*

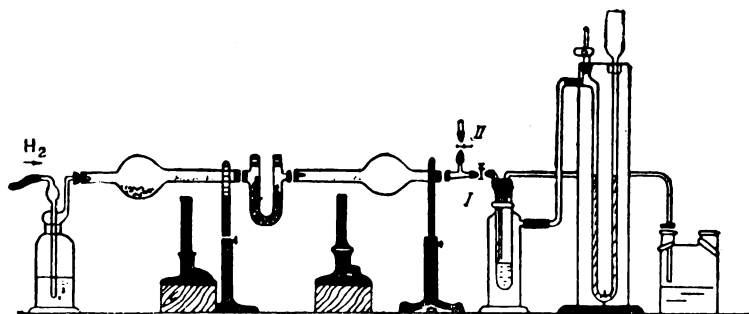


Прибор собирают в соответствии с рис. 105. Поступающий из аппарата Киппа или из баллона водород проходит через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 , затем через короткую стеклянную трубку с большим шариком, в который помещают 10 г иода. С правой стороны шарика в трубку вкладывают тампон платинированного асбеста длиной около 5 см. Следующую затем U-образную трубку заполняют стеклянной ватой, на которую наносят небольшое количество слегка просушенной кашицы из красного фосфора, и соединяют с трубкой, подобной первой, в левую часть которой также кладут тампон платинированного асбеста длиной 5 см. Затем следует разветвление трубок; одна из них под прямым углом входит в реакционный сосуд термоскопа*, воздушная рубашка которого соединена с манометром.

Внутренний сосуд термоскопа заполняют наполовину дистиллированной водой. Трубка, по которой в сосуд поступает газ, должна

* Описание термоскопа см. ниже, стр. 241—242.— *Прим. ред.*

заканчиваться, немного не доходя до поверхности воды. Другая стеклянная трубка соединяет этот сосуд с двугорлой склянкой, в которой она заканчивается над поверхностью воды.



Р и с. 105

Все части прибора соединяются между собой корковыми пробками.

Получение платинированного асбеста. 5 г асбестового волокна пропитывают приблизительно 3 мл 10%-ного раствора $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, просушивают и сильно прокаливают в фарфоровом тигле.

Платинированный асбест можно использовать несколько раз; после каждого опыта его тщательно промывают водой, прокаливают и хранят в банке с притертой пробкой.

Синтез иодистого водорода. Закрывают зажим I (рис. 105), открывают зажим II и пропускают через прибор сильный ток водорода. Убедившись, что через отверстие II выходит чистый водород, открывают зажим I, закрывают зажим II и, пропуская слабый ток водорода, нагревают катализатор в первой трубке с шариком приблизительно до 200° (ни в коем случае не до каления!).

При нагревании трубки шарик заполняется фиолетовыми парами. Если паров иода образовалось недостаточно, то шарик слегка подогревают.

Уравнивают уровни жидкости в манометре, закрывают кран и наблюдают следующие явления: образование фиолетовых паров в первом шарике, бесцветного газа во втором шарике (для этого за ними устанавливают белый экран), образование густого тумана иодистоводородной кислоты над водой в реакционном сосуде термоскопа и сильное повышение температуры при растворении иодистого водорода в воде.

Если открыть зажим II и закрыть зажим I, то у отверстия II появляется густой туман мелких капелек иодистоводородной кислоты, образующейся в результате конденсации иодистым водородом паров воздуха.

Если к отверстию II поднести стеклянную палочку, смоченную NH_4OH , наблюдают образование белого дыма иодистого аммония NH_4I .

При поджигании выходящих из прибора газов образование тумана прекращается и появляются фиолетовые пары иода.

Термическая диссоциация иодистого водорода. Позади прибора устанавливают белый экран, открывают зажим I, закрывают зажим II, сильно нагревают платинированный асбест во второй трубке с шариком и наблюдают появление фиолетовых паров в обеих шариках. При 300° степень диссоциации HI равна 19%.

По окончании опыта прекращают нагревание, разбирают правую часть прибора после зажима I и дают левой части остыть в умеренном токе водорода.

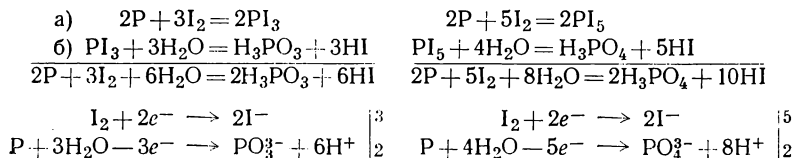
Когда ставят задачу получить лишь газообразный иодистый водород и его водный раствор, то достаточно промывной склянки с концентрированной H_2SO_4 , первой трубки с шариком, U-образной и T-образной трубок и двугорлой склянки, соединенной стеклянной трубкой.

Если же ставится задача проследить за диссоциацией иодистого водорода, то к прибору добавляют вторую трубку с шариком, а если хотят установить также и теплоту растворения, добавляют еще термоскоп и манометр.

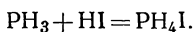
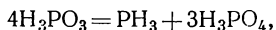
Вместо платинированного асбеста можно пользоваться предварительно нагретым активированным углем в виде крупных гранул. Для опыта берут только несколько гранул, которые помещают во вторую трубку; активированный уголь сначала насыщается HI, и лишь после этого HI проходит в остальную часть прибора.

При пользовании активированным углем явление термической диссоциации особенно эффектно.

Опыт. Получение иодистого водорода в результате гидролиза пяти- или трихлоридного фосфора, исходя из красного фосфора и иода. При этом имеют место следующие реакции:

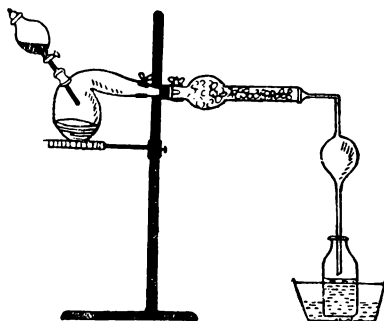


Рекомендуется работать с избытком иода, чтобы на первой стадии образовался PI_5 , а не PI_3 , так как фосфористая кислота, разлагаясь, образует фосфористый водород; последний, соединяясь с иодистым водородом, образует иодистый фосфоний, который при возгонке забивает трубки прибора. В этом случае реакции протекают так:



Прибор собирают в соответствии с рис. 106. В реторту (с тубусом) емкостью 250 мл помещают 60 г иода и добавляют 6 мл воды.

В широкогорлую капельную воронку, укрепленную в тубусе реторты, помещают 3 г красного фосфора и добавляют 6 мл воды.



Р и с. 106

Реторту посредством шлифа соединяют со стеклянной трубкой, заполненной кусочками стекла, обрызганными жидкой кашицей красного фосфора (для удержания паров иода).

При проведении опыта в реторту с иодом изредка добавляют по каплям тщательно перемешанную суспензию красного фосфора.

Такой порядок строго соблюдают, так как реакция между фосфором и иодом протекает очень бурно и добавление большого количества фосфора может привести к взрыву.

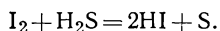
Полученный иодистый водород направляют для просушки в осушительные трубки (или колонки), заполненные CaI_2 (или HPO_3). Для просушки HI нельзя пользоваться CaCl_2 или H_2SO_4 , так как в первом случае вместо HI был бы получен HCl , а во втором случае концентрированная кислота была бы восстановлена до SO_2 с выделением свободного иода.

Очищенный от следов иода и воды иодистый водород можно собирать в сухие склянки путем вытеснения из них воздуха; над ртутью иодистый водород собирать нельзя, ибо с ней он взаимодействует.

Когда хотят получить водный раствор иодистого водорода, его направляют в склянку с водой по трубке, которая должна оканчиваться у поверхности воды (нельзя опускать трубку в воду); включают также трубку с шариком для предохранения засасывания воды в прибор. Затем реторту слегка нагревают на водяной бане. При сборке прибора предпочитают пользоваться шлифами и лишь в крайнем случае корковыми пробками.

Вместо реторты можно пользоваться колбой Вюрца.

Опыт. *Получение разбавленного раствора иодистого водорода пропусканием H_2S через водную суспензию иода.* Реакция протекает по уравнению

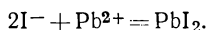


В коническую колбу емкостью 100 мл наливают 25 мл дистиллированной воды, пропускают через нее сероводород и добавляют небольшими порциями 12 г порошка иода. Вначале, пока в растворе содержится мало ионов I_3^- , иод растворяется медленно. Следующую порцию добавляют лишь после растворения первой. По мере увеличения количества ионов I^- ускоряется растворение иода и образование в растворе ионов I_3^- (желтовато-коричнево-красного цвета). Реакция протекает экзотермически, поэтому температура раствора повышается.

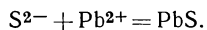
В этом опыте наблюдают, как по мере протекания окислительно-восстановительной реакции образовавшаяся свободная сера скапливается небольшими комками, внутри которых находятся нерастворившиеся крупинки иода. Эти комки необходимо разрушать; если этого нельзя сделать в колбе, то их вынимают, растирают в фарфоровой ступке и снова вводят в реакционный сосуд. Когда весь иод будет восстановлен сероводородом до иодистого водорода, серу отделяют фильтрованием. Избыток H_2S удаляют нагреванием и пропусканием CO_2 через раствор.

Если сера находится в коллоидном состоянии, то после недолгого кипячения раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента).

После добавления к фильтрату раствора свинцовых солей выпадает желтый осадок иодида свинца по ионному уравнению

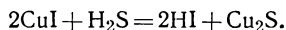


Если осадок имеет темный цвет, это значит, что из раствора не был полностью удален H_2S и в осадке содержится примесь PbS черного цвета, образовавшаяся в результате реакции



Измерив удельный вес полученного раствора HI , по таблицам определяют процентное содержание иодистого водорода в растворе.

Вместо иода в этом опыте можно пользоваться иодистой медью CuI . Реакция в этом случае протекает по следующему уравнению:



После отфильтрования закисной сернистой меди Cu_2S получают разбавленный раствор иодистого водорода.

СВОЙСТВА ИОДИСТОГО ВОДОРОДА

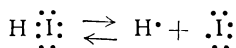
В обычных условиях иодистый водород является бесцветным газом, дымящим на воздухе вследствие образования с парами воды капелек тумана; обладает резким запахом. Вдыхание его поражает слизистые оболочки. Плотность при 0°C составляет 4,428. Обо всех этих свойствах уже говорилось при описании опытов получения HI .

Точка кипения иодистого водорода $-35,4^\circ$ (его можно сгустить в жидкость при 0°C и давлении 4 атм). Точка плавления $-50,7^\circ$.

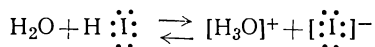
При 10° и давлении 760 мм рт. ст. один объем воды растворяет 425 объемов газообразного HI . При растворении в условиях различных температур образуется ряд гидратов иодистого водорода. 57%-ный водный раствор представляет собой азеотропную смесь, которая кипит при постоянной температуре 127° . О теплоте растворения HI в дистиллированной воде уже говорилось при описании опытов его получения.

Водный раствор иодистого водорода является самой сильной из галогеноводородных кислот. Электропроводность иодистоводородной кислоты определяют специальным прибором (см. определение электропроводности воды). Для ознакомления со свойствами иодистоводородной кислоты проводят опыты, показывающие действие ее на синий лакмус и металлы (цинк и железо).

В молекуле иодистого водорода атомы иода и водорода соединены ковалентной связью. При термической диссоциации газообразного HI , с чем уже приходилось встречаться в опыте синтеза иодистого водорода, распад молекулы происходит по схеме:

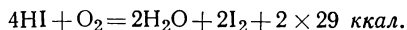


При растворении HI в воде молекула его распадается с образованием ионов $(\text{H}_3\text{O})^+ + \text{I}^-$ по схеме:



Из водородных соединений галогенов иодистый водород является самым неустойчивым. Он легко разлагается на свету, при нагревании (при температуре выше 180°) и под действием ряда химических веществ. Иодистый водород обладает восстановительными свойствами.

Опыт. Окисление иодистого водорода кислородом. Уравнение реакции:

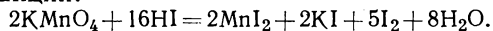


Сухую смесь газообразного иодистого водорода и кислорода выставляют на солнечный свет. В склянке через некоторое время наблюдается бурое окрашивание за счет свободного иода в присутствии образовавшихся паров воды. Смесь, состоящая из двух объемов газообразного HI и одного объема кислорода, при поджигании сгорает.

При сильном встряхивании в пробирке небольшого количества водного раствора HI с несколькими каплями раствора крахмала иодистый водород окисляется содержащимся в пробирке воздухом, и раствор окрашивается в синий цвет.

Опыт. Окисление водного раствора HI хлорной и бромной водой. В пробирку с водным раствором иодистого водорода добавляют несколько капель раствора крахмала и приливают хлорной или бромной воды; наблюдается окрашивание содержимого пробирки в синий цвет.

Опыт. Окисление иодистого водорода перманганатом калия. Уравнение реакции:



При добавлении к разбавленному раствору KMnO_4 раствора HI наблюдается изменение характерного для перманганата фиолетового цвета в бурый цвет, характерный для иода в водном растворе.

Опыт. Окисление иодистого водорода концентрированной H_2SO_4 и HIO_3 описано в опытах получения иода.

При окислении HI азотной кислотой образуется HIO_3 .

Опыт. Получение иодистого серебра и иодистой меди. При опускании в раствор HI серебряной пластинки она покрывается желтыми кристаллами иодистого серебра, а при добавлении к раствору тонкого порошка серебра протекает довольно бурная реакция. Если вместо серебряной внести медную пластинку, она покрывается белым осадком CuI .

Реакции протекают по следующим уравнениям:

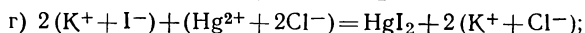
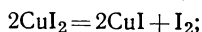
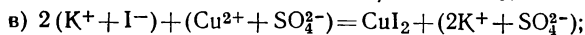


соли иодистоводородной кислоты

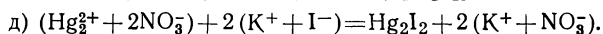
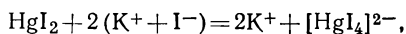
Соли иодистоводородной кислоты называются иодидами. Большинство их растворимо.

Трудно растворимыми иодидами являются желтая соль PbI_2 , желтая AgI , желтовато-белая TlI , белая CuI , черная CuI_2 , красная HgI_2 , зеленая Hg_2I_2 и др.

Трудно растворимые иодиды можно получить в результате реакции обмена между KI и другими растворимыми иодидами. Примеры:



в присутствии избытка KI осадок растворяется с образованием растворимой комплексной соли по уравнению



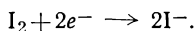
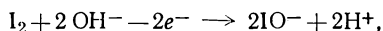
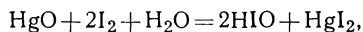
Если в пробирку с 2—3 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ прилить 2—3 мл раствора KI, наблюдается образование желтого осадка PbI_2 . Осадок несколько раз промывают путем декантации дистиллированной водой, затем нагревают в пробирке с несколькими миллилитрами дистиллированной воды. При нагревании аморфный осадок PbI_2 растворяется в воде, а при охлаждении снова выделяется в виде красивых золотисто-желтых кристаллов.

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОДА

ИОДНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА НЮ

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Иодноватистую кислоту получают взбалтыванием в пробирке (или колбе) свежеприготовленной суспензии HgO в воде с порошком иода. Реакция идет по уравнению

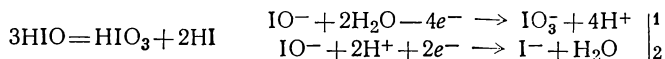


Раствор иодноватистой кислоты отделяют фильтрованием от красного осадка HgI_2 .

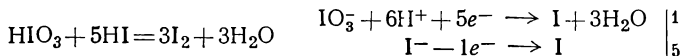
СВОЙСТВА ИОДНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

Иодноватистая кислота известна только в разбавленных растворах, которые имеют желтый цвет и обладают характерным запахом.

Даже в растворах она неустойчива; при повышении концентрации или температуры разлагается по уравнению



Затем иодноватая кислота окисляет иодистый водород до свободного иода:



Иодноватистая кислота, обладая окислительными свойствами, подобно HClO и HBrO , может окислять ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} в щелочной среде, обесцвечивать индиго и т. д.

Вступая в реакцию с этиловым спиртом, гипоиодиты образуют иодоформ по уравнению

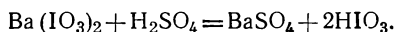


ИОДНОВАТАЯ КИСЛОТА HIO_3

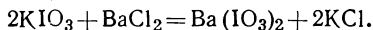
Иодноватая кислота — важнейшая из кислородных кислот иода — может существовать как в растворе, так и в чистом виде.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДНОВАТОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

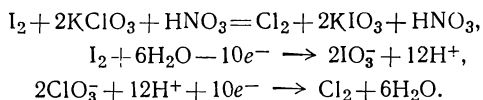
Опыт. Иодноватую кислоту получают действием на иодат бария разбавленной серной кислотой в присутствии небольших количеств HNO_3 (для растворения иодата бария) по уравнению



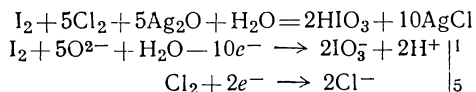
Иодат бария получают действием хлорида бария на иодат калия по уравнению



Иодат калия получают нагреванием 15 г KClO_3 с 80 мл воды, 0,5 мл концентрированной HNO_3 и 10 г иода по уравнению

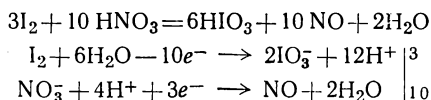


Опыт. Раствор иодноватой кислоты получают пропусканием газообразного хлора через водный раствор иода в присутствии Ag_2O , связывающей соляную кислоту в AgCl , который затем отделяют фильтрованием. Реакция протекает по уравнению



ПОЛУЧЕНИЕ ИОДНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЧИСТОМ ВИДЕ

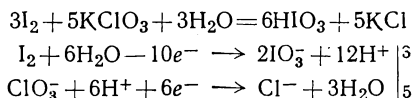
Опыт. Для получения иодноватой кислоты в твердом состоянии нагревают в стакане емкостью 100 мл 1 г тонко измельченного порошка иода с 10 г HNO_3 (уд. вес 1,5). Реакция протекает по уравнению



Образующаяся при восстановлении азотной кислоты окись азота окисляется кислородом воздуха до NO_2 (красновато-бурый газ).

Для очистки иодноватой кислоты от остатков азотной кислоты полученную HIO_3 растворяют в небольшом количестве воды, затем выпаривают воду и нагревают до 200° с целью удаления следов HNO_3 . При этой температуре иодноватая кислота переходит в иодноватый ангидрид I_2O_5 ; при растворении последнего в небольшом количестве воды получают сиропообразную жидкость, из которой при ее охлаждении выпадают бесцветные ромбические кристаллы иодноватой кислоты.

Опыт. *Получение иодноватой кислоты окислением иода KClO_3 в присутствии HNO_3 .* Уравнение реакции:



Нагревают порошок металлического иода с концентрированным раствором KClO_3 в присутствии нескольких капель HNO_3 , либо нагревают порошок иода с 25%-ным раствором хлорноватой кислоты HClO_3 .

СВОЙСТВА ИОДНОВОЙ КИСЛОТЫ

В обычных условиях иодноватая кислота является твердым веществом в виде бесцветных ромбических кристаллов с плотностью 4,869.

При нагревании KIO_3 теряет воду и при 196° переходит в I_2O_5 , а при 300° разлагается на иод и кислород.

В воде растворима; при 16° в 100 г воды растворяется 310 г кислоты; в спирте растворяется плохо.

Является сильным окислителем. При нагревании твердой HIO_3 с серой, углем, фосфором или органическими веществами происходит взрыв.

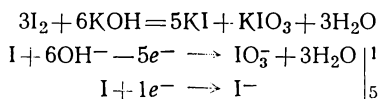
Об окислении иодноватой кислотой иодистого водорода упоминалось выше.

Соли иодноватой кислоты называются иодатами.

Как уже говорилось в начале раздела, иодаты встречаются в природе в небольшом количестве.

ПОЛУЧЕНИЕ ИОДАТОВ

Опыт. Иодаты получают растворением иода в горячем растворе щелочей. Реакция протекает по такому, например, уравнению:

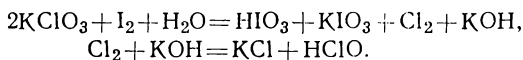


Будучи мало растворимым, иодат калия при охлаждении выкристаллизовывается.

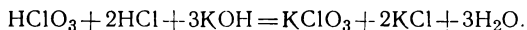
Иодат калия получают также при окислении иода в водном растворе KClO_3 ; при этом протекают реакции, которые в общем виде могут быть записаны уравнением



В действительности имеют место следующие реакции:



3HClO при нагревании превращается в $\text{HClO}_3 + 2\text{HCl}$



СВОЙСТВА ИОДАТОВ

Иодаты устойчивее хлоратов и броматов.

Смесь иодатов с окисляющимися веществами (например, с серой) детонирует при ударе.

При нагревании в пробирке или в другом сосуде иодаты разлагаются следующим образом:

а) выделяя кислород, превращаются в иодиды, $2\text{KIO}_3 = 2\text{KI} + 3\text{O}_2$;

б) выделяя кислород и иод, превращаются в окислы, $2\text{Ca}(\text{IO}_3)_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{CaO} + 5\text{O}_2$.

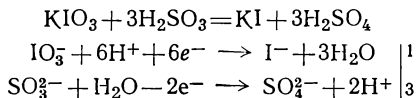
Выделение кислорода можно легко установить, если поднести к нагреваемому иодату тлеющую лучинку, а наличие паров иода нетрудно заметить, если позади пробирки установить белый экран.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОДАТА КАЛИЯ С СЕРНИСТОЙ КИСЛОТОЙ

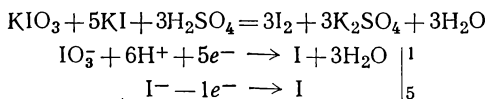
Химические реакции могут протекать с весьма различными скоростями: 1) мгновенно, 2) очень быстро, но не мгновенно, 3) медленно и 4) очень медленно.

На скорость реакции влияет природа вещества, степень его измельчения, концентрация, температура и катализатор.

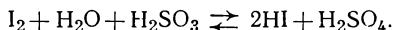
Влияние этих факторов на скорость химической реакции очень хорошо может быть показано на реакции между иодатом калия KIO_3 и сернистой кислотой H_2SO_3 . В этой реакции иодат является окислителем, а сернистая кислота — восстановителем:



При избытке иодата легко заметить окончание реакции, ибо, как только окислится сернистая кислота, образовавшаяся серная кислота вступает во взаимодействие со смесью иодида и иодата, в результате чего выделяется иод по уравнению



Иод в этой реакции образуется и тогда, когда сернистая кислота еще не окислилась, но в этом случае она мгновенно восстанавливает его до иодистого водорода по уравнению



Только после того как тем или иным путем окислится вся сернистая кислота, становится заметным выделение свободного иода: раствор KI окрашивается в бурый цвет или появляется синяя окраска, если к раствору было добавлено несколько капель раствора крахмала.

Для опыта пользуются раствором, содержащим 10 г KIO_3 в 1 л, и насыщенным раствором SO_2 в дистиллированной воде.

Опыт. В стакан емкостью 100 мл наливают 30 мл воды, имеющей температуру 18° , добавляют 5 мл раствора иодата, несколько капель крахмального раствора и 1—5 мл раствора сернистой кислоты; содержимое стакана сразу же тщательно перемешивают и с этого момента измеряют время (на хронометре или на часах с секундной стрелкой) до появления синего окрашивания. Если оно появляется в самом начале, то берут меньшее количество иодата.

При проведении опыта особенно важно точно измерить время, прошедшее с момента смешивания обоих растворов (объемы измеряются с помощью бюретки или пипетки) и до появления синего окрашивания.

Опыт. Повторяют предыдущий опыт при 18° , но с двойным количеством иодата. Замечают, что синий цвет появляется вдвое быстрее. Это явление указывает на влияние концентрации.

Опыт. Повторяют первый опыт, но при температуре 36° . Убеждаются, что синее окрашивание появляется быстрее, чем в первом опыте. Сказывается влияние температуры на скорость реакции.

Опыт. Повторяют первый опыт при 18° , но к раствору добавляют 6 капель концентрированной HCl . Реакция проходит быстрее, чем в первом опыте.

Видоизменения опыта позволяют получить много данных о влиянии концентрации, температуры и катализатора на скорость реакции. Так, например, можно проделать опыт с 1—2—5 мл раствора KIO_3 и с установленными на практике различными количествами H_2SO_3 .

Описанные выше опыты взаимодействия иодата с сернистой кислотой могут привести к хорошим результатам лишь в том случае, если экспериментатор заранее поупражняется в их проведении, чтобы получить ориентировочные данные о скорости протекания упомянутых выше реакций.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОДА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Растворы иода в этиловом спирте (иодная настойка) или бензине, а также иодоформ (желтый порошок) применяются в медицине в качестве наружных дезинфицирующих веществ.

Ряд иодистых соединений применяется для лечения артериосклероза и астмы.

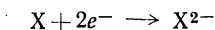
Иодистый водород применяется в качестве восстановителя, а также для гидрогенизации, а кислородные соединения иода (главным образом иодаты и периодаты) применяются в качестве окислителей.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

	O	S	Se	Te	Po
Атомный номер	8	16	34	52	84
Атомный вес	15,9994	32,064	78,96	127,60	(209)

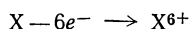
Атомы главной подгруппы VI группы имеют на внешнем слое по шесть электронов. Для того чтобы приобрести устойчивую конфигурацию благородного газа, эти элементы могут присоединять два электрона или отдавать шесть. Поэтому такие элементы могут быть восстановителями и окислителями.

Нейтральные атомы в результате присоединения двух электронов по схеме



превращаются в отрицательно заряженные двухвалентные ионы. В этом случае они ведут себя как окислители.

Они могут также отдать максимум шесть электронов по схеме



с образованием соединений, в которых проявляют положительную валентность от единицы до шести.

Первый элемент этой группы, кислород, обладает несколькими отличными свойствами.

КИСЛОРОД

К	L	
s	s	p
2	2	4

Химический знак	O
Атомный номер	8
Атомный вес	15,9994
Валентность	II
Зарядность	-2, (-1)

В чистом виде кислород впервые был получен Шееле в 1772 г., затем в 1774 г. Пристли выделил его из окиси ртути.

Латинское название кислорода «оксигениум» происходит от древнегреческого слова «оксис», что значит «кислый», и «геннао» — «рождаю»; отсюда латинское «оксигениум» означает «рождающий кислоты».

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание кислорода в земной коре, включая воду и воздух, составляет 49,42%; это самый распространенный элемент.

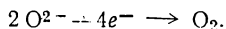
В свободном состоянии кислород находится в воздухе и воде. В воздухе (атмосфере) его содержится 20,9% по объему или 23,2% по весу; содержание его в воде в растворенном состоянии составляет 7—10 мг/л.

В связанном виде кислород входит в состав воды (88,9%), различных минералов (в виде различных кислородных соединений). Кислород входит в состав тканей каждого растения. Он необходим для дыхания животных.

ПОЛУЧЕНИЕ

Кислород в природе встречается в свободном состоянии в смеси с другими газами и в виде соединений, а поэтому применяются как физические, так и химические методы его получения.

Общий метод получения кислорода из соединений основан на окислении двухвалентного отрицательно заряженного иона по схеме:



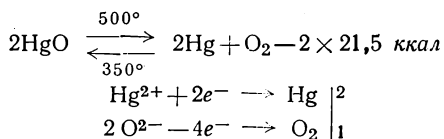
Поскольку окисление может быть осуществлено различным образом, существует и множество различных (лабораторных и промышленных) способов получения кислорода.

1. СУХИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Термическую диссоциацию различных веществ можно проводить в пробирках, трубках, колбах и ретортах из тугоплавкого стекла или в железных ретортах.

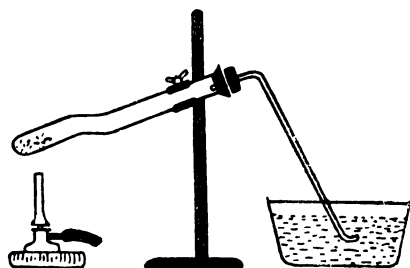
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКИСЛОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ (HgO , Ag_2O , Au_2O_3 , I_2O_5 И ДР.)

Опыт. Термическое разложение красной окиси ртути. Реакция протекает по уравнению



Из 10 г красной окиси ртути получают 500 мл кислорода.

Для опыта пользуются пробиркой из тугоплавкого стекла длиной 17 см и диаметром 1,5 см с согнутым, как показано на рис. 107, нижним концом длиной 3—4 см. В нижний конец насыпают



Р и с. 107

3—5 г красной окиси ртути. В пробирку, укрепленную в штативе в наклонном положении, вставляют резиновую пробку с отводной трубкой, по которой выделяющийся при нагревании кислород отводят в кристаллизатор с водой.

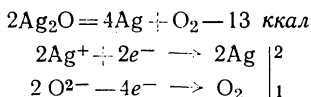
При нагревании красной окиси ртути до 500° наблюдается выделение кислорода из отводной трубки и появление капелек металлической ртути на стенках пробирки.

Кислород плохо растворяется в воде, и поэтому его собирают, применяя способ вытеснения воды после полного удаления воздуха из прибора.

По окончании опыта сначала вынимают отводную трубку из кристаллизатора с водой, затем гасят горелку и, учитывая ядовитость паров ртути, открывают пробку только после полного остывания пробирки.

Вместо пробирки можно пользоваться ретортой с приемником для ртути.

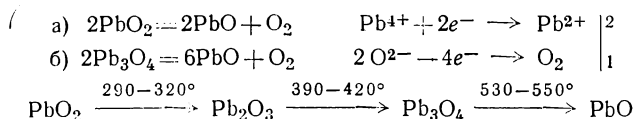
Опыт. Термическое разложение окиси серебра. Уравнение реакции:



При нагревании черного порошка окиси серебра в пробирке с отводной трубкой выделяется кислород, который собирают над водой, а на стенках пробирки остается в виде зеркала блестящий слой серебра.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ОКИСЛОВ, КОТОРЫЕ, ВОССТАНАВЛИВАЯСЬ, ПЕРЕХОДЯТ В ОКИСЛЫ НИЗШЕЙ ВАЛЕНТНОСТИ, ОСВОБОЖДАЯ ЧАСТЬ КИСЛОРОДА

Опыт. Термическое разложение окислов свинца. В результате межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций выделяется кислород:



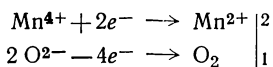
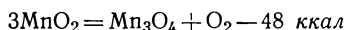
При термическом разложении из 10 г двуокиси свинца получают около 460 мл кислорода, а из 10 г Pb_3O_4 — около 160 мл кислорода.

Получение кислорода из окислов свинца требует более сильного нагревания.

При сильном нагревании темно-бурого порошка PbO_2 или оранжевого Pb_3O_4 в пробирке образуется желтый порошок окиси свинца PbO ; при помощи тлеющей лучинки можно убедиться в том, что происходит выделение кислорода.

Пробирка после этого опыта не годится для дальнейшего употребления, так как при сильном нагревании окись свинца соединяется со стеклом.

Опыт. Термическое разложение двуокиси марганца. Кислород образуется в результате внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции:

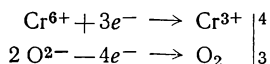
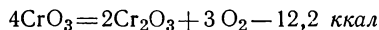


Из 10 г двуокиси марганца (пиролюзита) получают около 420 мл кислорода. Пробирку в этом случае нагревают до светло-красного каления.

Для получения большого количества кислорода процесс разложения пиролюзита осуществляют в закрытой с одного конца железной трубке длиной 20 см. Второй конец ее закрывают пробкой с трубкой, по которой отводится кислород.

Железную трубку нагревают при помощи печи для сжигания или газовой горелки Теклу с насадкой «ласточкин хвост».

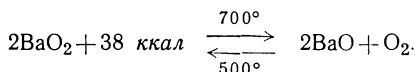
Опыт. Термическое разложение хромового ангидрида. Кислород образуется в результате внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции:



При термическом разложении хромового ангидрида (гигроскопического, твердого вещества темно-красного цвета) выделяется кислород и образуется зеленый порошок окиси хрома Cr_2O_3 .

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРЕКИСЕЙ

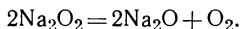
Опыт. Термическое разложение перекиси бария BaO_2 . Обратимая реакция протекает следующим образом:



При сильном нагревании перекиси бария BaO_2 перекисная связь разрывается с образованием окиси бария и выделением кислорода.

Из 10 г перекиси бария получают около 660 мл кислорода.

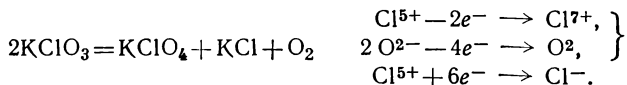
Вместо перекиси бария можно пользоваться также перекисью натрия. Тогда разложение идет по уравнению



Опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

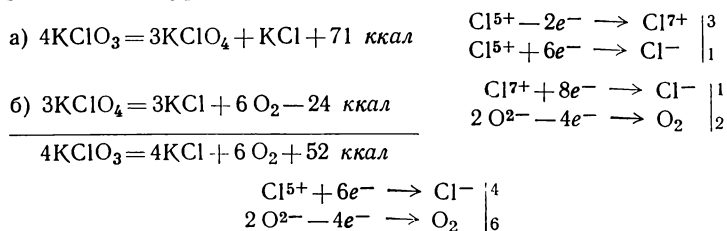
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ХЛОРАТОВ

Опыт. Термическое разложение хлората калия. В зависимости от температуры хлорат калия разлагается по-разному. При нагревании его до 356° он плавится, а при 400° разлагается по уравнению

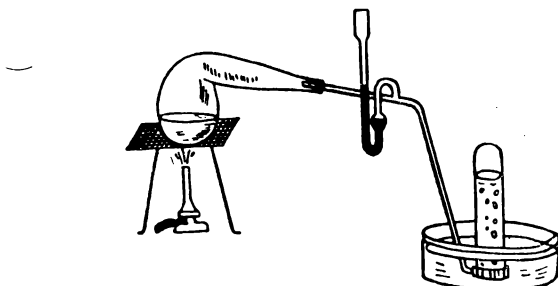


В этом случае выделяется только одна треть содержащегося в соединении кислорода и наблюдается затверждение расплава. Такое явление объясняется тем, что образовавшееся соединение KClO_4 более стойкое и тугоплавкое.

При нагревании хлората калия до 500° образование перхлората калия является промежуточной реакцией. Разложение в этом случае протекает по уравнениям:



Термическое разложение хлората калия проводят в небольшой реторте, которая при помощи отводной трубки с предохранительной трубкой соединена с кристаллизатором, наполненным водой



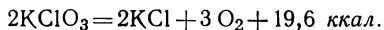
Р и с. 108

(или пневматической ванной). Прибор собирают в соответствии с рис. 108. Во избежание взрыва в реторту насыпают чистый KClO_3 , без примеси органических веществ.

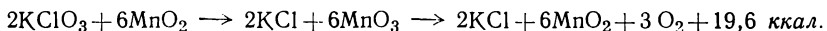
Чтобы избежать бурного разложения, из-за которого может лопнуть реторта, нагревание ведут осторожно.

Выделяющийся кислород собирают в различные сосуды над водой. Когда хотят получить медленный ток кислорода, хлорат калия разбавляют, смешивая его с сухой поваренной солью.

Опыт. *Термическое разложение хлората калия в присутствии катализатора.* В присутствии катализаторов (MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и CuO) хлорат калия легко и полностью разлагается при более низкой температуре (без образования промежуточного соединения, перхлората калия) по уравнению



При добавлении двуокиси марганца KClO_3 разлагается уже при $150\text{--}200^\circ$; процесс имеет следующие промежуточные стадии:



Доля добавляемой двуокиси марганца (пиролюзита) составляет от 5 до 100% от веса хлората калия.

Пробирку с хлоратом калия закрывают пробкой, сквозь которую пропускают две стеклянные трубки. Одна трубка служит для отвода кислорода в кристаллизатор с водой, вторая, очень короткая трубка, согнутая под прямым углом с закрытым внешним концом, содержит мелкий порошок черной двуокиси марганца MnO_2 .

Прибор собирают в соответствии с рис. 109. При нагревании пробирки приблизительно до 200° пузырьки кислорода в кристаллизаторе с водой еще не выделяются. Но стоит повернуть вверх коротенькую трубку с двуокисью марганца и слегка постучать по ней, в пробирку попадет небольшое количество двуокиси марганца и сразу же начнется бурное выделение кислорода.

После окончания опыта и охлаждения прибора смесь двуокиси марганца и хлорида калия высыпают в воду. После растворения хлорида калия отфильтровывают трудно растворимую двуокись марганца, тщательно промывают на фильтре, высушивают в сушильном шкафу и хранят для дальнейшего ее использования в качестве катализатора. Если необходимо получить большое количество кислорода, процесс разложения ведут в ретортах из тугоплавкого стекла либо в чугунных ретортах.

Термическое разложение хлората калия в присутствии двуокиси марганца является наиболее удобным из сухих способов получения кислорода.

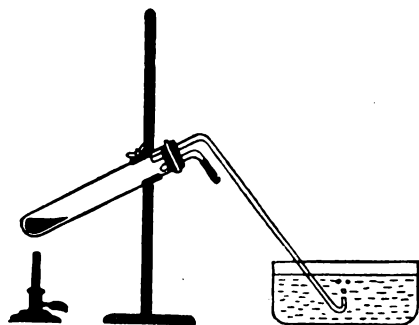
Этот опыт проделывают и с другими катализаторами — Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и CuO .

Опыт. *Получение кислорода путем нагревания хлората калия, смеси хлората калия с двуокисью марганца и двуокиси марганца.* Для

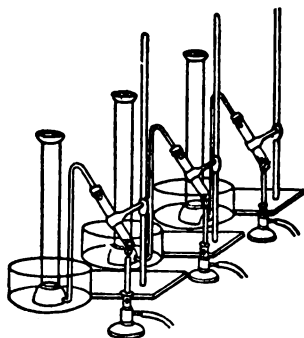
проведения опыта необходимы следующие приборы: три пробирки из тугоплавкого стекла с отводными трубками, три цилиндра емкостью по 100 мл каждый, три газовые горелки, три кристаллизатора и три штатива с зажимами.

Установку собирают в соответствии с рис. 110. Кристаллизаторы и цилиндры наполняют водой, слегка подкрашенной перманганатом калия или фуксином S.

В первую пробирку насыпают 1 г чистого KClO_3 , во вторую — 0,5 г KClO_3 и 0,5 г MnO_2 и в третью — 1 г MnO_2 . Особое внимание



Р и с. 109



Р и с. 110

обращают на то, чтобы пробирки были чистыми и в них не попали крупинки пробки.

Тщательно отрегулированные газовые горелки, горящие одинаковым, не очень сильным несветящимся пламенем и выделяющие одинаковое количество тепла, подставляют под пробирки так, чтобы они верхушкой пламени нагревали находящееся в пробирке вещество.

Вскоре из пробирки со смесью хлората калия и двуокиси марганца начинает выделяться кислород и реакция заканчивается еще до того, как он начнет выделяться в других пробирках.

Усиливают нагревание остальных двух пробирок. Как только хлорат калия расплавится и начнет выделяться кислород, уменьшают пламя, чтобы не происходило бурного выделения газа. В пробирке с двуокисью марганца кислород начинает выделяться только после того, как содержимое пробирки нагреется до красного каления. Выделяющийся из каждой пробирки кислород собирают в кристаллизаторах путем вытеснения подкрашенной воды из цилиндров.

По окончании опыта гасят горелки, удаляют отводные трубки, затем описанным выше способом выделяют двуокись марганца из средней пробирки.

Проведенный опыт наглядно показывает особенности этих трех различных способов получения кислорода.

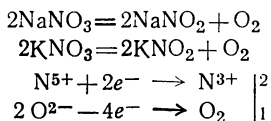
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ БРОМАТОВ И ИОДАТОВ

Поведение этих солей при нагревании рассматривалось при изучении свойств броматов и иодатов. Разложение их проводят в пробирках с отводными трубками; выделяющийся кислород собирают над водой.

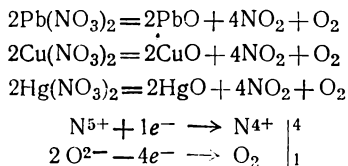
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ НИТРАТОВ

По тому, как разлагаются нитраты при нагревании, их можно разделить на три группы:

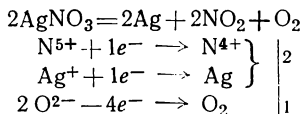
1. Нитраты, разлагающиеся в результате внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций на нитриты и кислород. К этой группе относятся нитраты щелочных металлов. Реакции протекают по уравнениям:



2. Нитраты, разлагающиеся в результате внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций на окись металла, двуокись азота и кислород. К этой группе относятся нитраты всех металлов, за исключением щелочных и благородных металлов. Например:



3. Нитраты, разлагающиеся в результате внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций на металл, двуокись азота и кислород. К этой группе относятся нитраты благородных металлов:



Неодинаковое разложение нитратов при нагревании объясняется различной устойчивостью соответствующих нитритов и окислов.

Нитриты щелочных металлов устойчивы, нитриты свинца (или меди) неустойчивы, но устойчивы их окислы, а что касается серебра,

то здесь неустойчивыми являются и нитриты, и окислы; поэтому при нагревании нитратов этой группы выделяются свободные металлы.

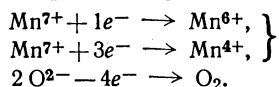
Опыт. *Термическое разложение нитрата натрия или калия.* Нитрат натрия или калия нагревают в пробирке или реторте с отводной трубкой. При 314° плавится нитрат натрия, а при 339° — нитрат калия; лишь после того как содержимое в пробирке или реторте накалится докрасна, начинается разложение нитрата по уравнениям, которые приводились выше.

Разложение протекает гораздо легче, если предупредить расплавление нитратов, смешав их с двуокисью марганца или натронной известью, представляющей собою смесь NaOH и CaO .

Термическое разложение нитратов свинца и серебра рассматривается в опытах получения двуокиси азота.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРМАНГНАТОВ

Опыт. *Термическое разложение перманганата калия.* Уравнение реакции:



Эта внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция протекает приблизительно при 240° . Термическое разложение проводят в сухой пробирке (или реторте) с газоотводной трубкой. Если хотят получить чистый кислород без следов пыли, которая образуется при термическом разложении, в шейку пробирки (или реторты) вставляют тампон стеклянной ваты.

Это удобный способ получения кислорода, но он дорог.

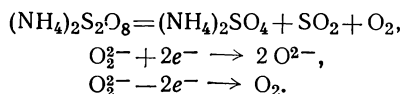
После окончания опыта и охлаждения пробирки (или реторты) в нее наливают несколько миллилитров воды, тщательно взбалтывают содержимое и наблюдают цвет образовавшихся веществ (K_2MnO_4 — зеленого цвета и MnO_2 — темно-бурого).

Благодаря свойству перманганата калия выделять кислород при нагревании, его наравне с серой, углем и фосфором применяют в различных взрывчатых смесях.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРСУЛЬФАТОВ

Опыт. Для опыта пользуются свежеприготовленным персульфатом аммония, так как при хранении он меняет свой состав. Персульфат аммония (твердое вещество) при нагревании разлагается по сле-

дующему уравнению:



Для освобождения кислорода от примеси двуокиси серы газовую смесь пропускают через раствор NaOH, который связывает двуокись серы в виде сульфита натрия. Термическое разложение проводят в пробирке с отводной трубкой.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРХЛОРАТОВ

Этот способ рассмотрен при описании опыта получения кислорода термическим разложением хлората калия без катализатора; в этом случае перхлорат является промежуточным соединением.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРКАРБОНАТОВ

Опыт. Перкарбонат натрия при нагревании разлагается по уравнению



Для освобождения кислорода от примеси углекислого газа газовую смесь пропускают через раствор гидрата окиси кальция или бария.

Кислород можно также получать сжиганием оксигенита. Оксигенитом называют тонкую смесь 100 вес. ч. KClO_3 , 15 вес. ч. MnO_2 и небольшого количества угольной пыли.

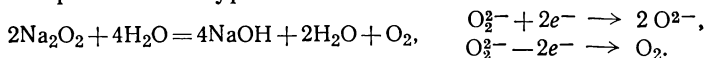
Получаемый этим способом кислород загрязнен примесью углекислого газа.

Наряду с веществами, которые при нагревании разлагаются с выделением кислорода, имеется много веществ, не выделяющих кислорода при нагревании. Чтобы убедиться в этом, проделывают опыты с нагреванием CuO , CaO , Na_2SO_4 и др.

II. МОКРЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА

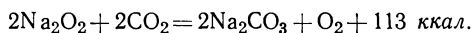
ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРЕКИСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ВОДОЙ

Реакция протекает по уравнению



Это сильно экзотермическая реакция, протекающая на холоду и ускоряющаяся катализаторами — солями меди, никеля, кобальта (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Удобным для получения кислорода является оксилит — смесь перекиси натрия Na_2O_2 , калия K_2O_2 и безводного сульфата меди. Эту смесь хранят в плотно закупоренных железных ящиках, предохраняя ее от атмосферной влаги (которая разлагает ее, см. уравнение предыдущей реакции) и углекислого газа, с которым она вступает в реакцию по уравнению

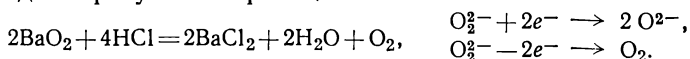


Опыт. В пробирку (стакан или склянку) с небольшим количеством холодной воды насыпают щепотку перекиси натрия (или оксилита); при этом наблюдается бурное выделение кислорода и сосуд разогревается.

Если опыт проводить в сосуде с отводной трубкой, то выделяющийся кислород можно собрать.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРЕКИСЕЙ КИСЛОТАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ, НАПРИМЕР MnO_2 ИЛИ PbO_2

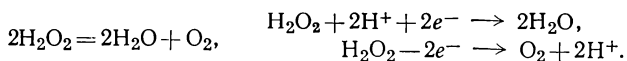
Опыт. В пробирку с перекисью бария и двуокисью марганца добавляют разбавленной HCl ; при этом происходит выделение кислорода в результате реакции



При использовании PbO_2 в качестве катализатора к смеси добавляют разбавленную HNO_3 .

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Уравнение реакции:



При изучении свойств перекиси водорода отмечают факторы, благоприятствующие ее разложению, и проводятся опыты ее разложения под влиянием двуокиси марганца и коллоидного раствора серебра.

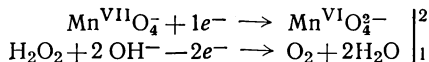
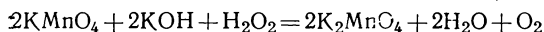
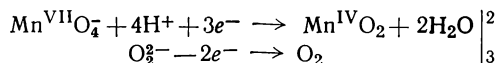
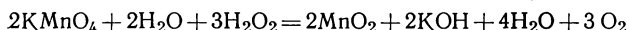
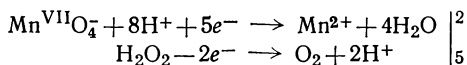
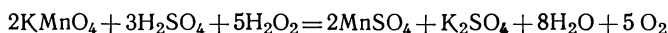
Опыт. В стеклянный цилиндр с 50 мл воды и 10—15 мл перигидроля (30%-ный раствор H_2O_2) добавляют немного тонко измельченного порошка двуокиси марганца; наблюдается бурное выделение кислорода с образованием пены (это явление очень похоже на кипение).

Опыт можно проделать и в пробирке, а вместо пергидроля использовать 3%-ный раствор перекиси водорода.

Вместо MnO_2 можно пользоваться коллоидным раствором серебра.

**ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ДЕЙСТВИЕМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ
НА ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА (В КИСЛОЙ, НЕЙТРАЛЬНОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ)**

Реакция протекает по приведенным ниже уравнениям; перекись водорода является при этом восстановителем:

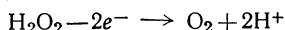
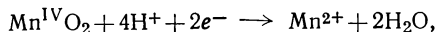
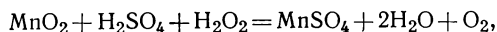


Опыт. *Получение легко регулируемого постоянного тока кислорода окислением перекиси водорода на холоду перманганатом калия в щелочной среде.* В колбу Бунзена наливают 3—5%-ный раствор перекиси водорода, подкисленный 15%-ным раствором H_2SO_4 , а в укрепленную в горлышке колбы капельную воронку — 10%-ный раствор перманганата калия.

При помощи крана капельной воронки можно регулировать как поступление раствора перманганата в колбу, так и ток кислорода. При проведении опыта раствор KMnO_4 вводят в колбу по каплям.

Колбу Бунзена в опыте можно заменить колбой Вюрца или двугорлой склянкой.

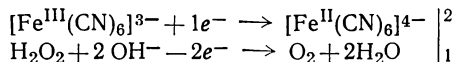
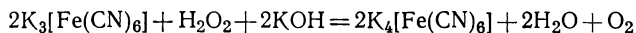
Опыт. *Получение кислорода окислением перекиси водорода двуокисью марганца в кислой среде.* Уравнение реакции:



Реакция протекает на холоду; поэтому для опыта можно пользоваться любым прибором, позволяющим взаимодействием на холоду между твердым и жидким веществом получать постоянный ток газа (аппаратом Киппа или колбой Вюрца, колбой Бунзена или двугорлой склянкой с капельной воронкой).

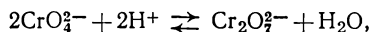
При проведении опыта пользуются двуокисью марганца в кусках, 15%-ной H_2SO_4 и 3—5%-ным раствором перекиси водорода.

Опыт. *Получение кислорода окислением перекиси водорода железосинеродистым калием в щелочной среде.* Уравнение реакции:



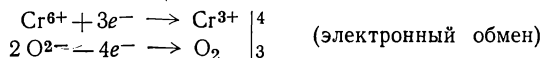
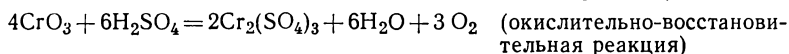
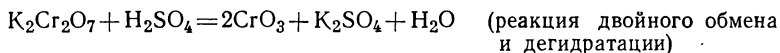
Реакция протекает на холоду; для получения постоянного тока кислорода используются приборы, указанные в предыдущем опыте, твердый железосинеродистый калий, 6—10%-ный раствор гидрата окиси калия и 3—5%-ный раствор перекиси водорода.

Опыт. *Получение кислорода нагреванием хромата (бихромата или хромового ангидрида) с концентрированной серной кислотой.* Благодаря обратимой реакции, протекающей по уравнению



в кислой среде всегда содержится бихромат, а не хромат.

Между концентрированной серной кислотой и бихроматом имеют место следующие реакции:



При проведении опыта в пробирке происходит выделение кислорода и изменение оранжевого цвета (характерного для бихромата) в зеленый цвет (характерный для солей трехвалентного хрома).

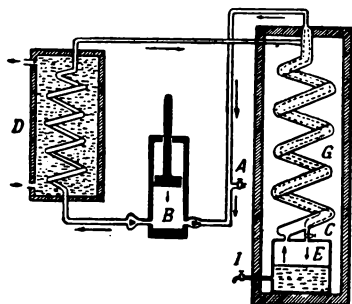
III. ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОРОДА ИЗ ЖИДКОГО ВОЗДУХА

Для сжижения воздуха используется принцип, согласно которому при расширении газа без совершения внешней работы происходит значительное понижение температуры (эффект Джоуля — Томсона).

Большинство газов при сжатии нагревается, а при расширении охлаждается. На рис. 111 приводится принципиальная схема работы машины Линде, применяемой для сжижения воздуха.

Компрессор *В* при помощи поршня сжимает до 200 атм поступающий через кран *А* воздух, очищенный от углекислого газа, влаги и следов пыли. Возникающее при сжатии тепло поглощается

в холодильнике *D*, охлаждаемом проточной водой. После этого открывают кран *C* и воздух поступает в сосуд *E*, где он расширяется до давления 20 *атм*. Благодаря такому расширению воздух охлаждается приблизительно до -30° . Из сосуда *E* воздух снова возвращается в компрессор *B*; проходя по наружной трубке змеевика *G*, он охлаждает по пути новую порцию сжатого воздуха, идущую ему навстречу по внутренней трубке змеевика. Вторая порция воздуха охлаждается таким образом приблизительно до -60° . Этот процесс повторяется до тех пор, пока воздух не охладится до -180° ; такая температура является достаточной для сжижения его при 20 *атм* в сосуде *E*. Скопляющийся в сосуде *E*



Р и с. 111

жидкий воздух сливают в баллон через кран *I*. Описанная установка работает непрерывно. Детали этой машины на схеме не показаны. Эту машину усовершенствовал Ж. Клод, после чего она стала более производительной.

По своему составу жидкий воздух отличается от обычного атмосферного; он содержит 54% по весу жидкого кислорода, 44% азота и 2% аргона.

Опыт. Чтобы показать, как изменяются свойства органических веществ под влиянием изменения условий (температуры и концентрации кислорода), в термос с жидким воздухом погружают при помощи металлических щипцов растения с листьями и цветами или тонкую резиновую трубку.

Из жидкого воздуха кислород получают следующими способами:

- а) дробной перегонкой (наиболее распространенный способ);
- б) растворением воздуха в жидкостях (например, в воде растворяется 33% кислорода и 67% азота) и извлечением его под вакуумом;
- в) селективным поглощением (древесный уголь поглощает 92,5% по объему кислорода и 7,5% по объему азота) и
- г) на основе различия в скоростях диффузии кислорода и азота через резиновую мембрану.

ОЧИСТКА КИСЛОРОДА

Кислород, полученный термическим разложением KClO_3 , иногда содержит следы хлора; полученный из нитратов тяжелых и благородных металлов — двуокись азота; полученный из персульфатов — двуокись серы; полученный из перкарбонатов — углекислый газ; полученный при электролизе подкисленной воды — озон. Кислород, полученный мокрыми способами, содержит пары воды.

Для очистки кислорода его пропускают через промывную склянку со щелочью, которая удерживает все сопровождающие его летучие соединения кислотного характера, через раствор KI (для освобождения от озона) и через концентрированную H_2SO_4 , которая удерживает пары воды.

СВОЙСТВА КИСЛОРОДА

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кислород — газ без цвета, запаха и вкуса.

Плотность его относительно воздуха 1,10563; поэтому его можно собирать в сосуды, применяя способ вытеснения воздуха. —

В нормальных условиях один литр кислорода весит 1,43 г, а один литр воздуха — 1,29 г. Температура кипения — 183° , температура плавления — $218,88^\circ$.

Жидкий кислород в тонком слое бесцветен, толстые слои имеют голубой цвет; удельный вес жидкого кислорода 1,134.

Твердый кислород обладает голубым цветом и по виду похож на снег; удельный вес его 1,426.

Критическая температура кислорода — 118° ; критическое давление 49,7 атм. (Кислород хранят в стальных баллонах емкостью 50 л, под давлением 150 атм. Способы хранения различных газов в стальных баллонах описаны в первой главе.)

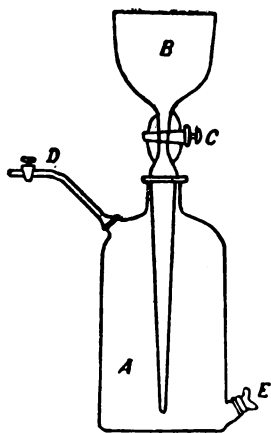
В воде кислород растворяется в очень небольшом количестве: в одном литре воды при 20° и давлении 760 мм рт. ст. растворяется 31,1 мл кислорода. Поэтому его можно собирать в пробирки, цилиндры или газометры, применяя способ вытеснения воды. В спирте кислород растворяется лучше, чем в воде.

Чтобы пользоваться газометром (рис. 112), необходимо уметь наполнять его водой и газом, находящимся под атмосферным, а также выше и ниже атмосферного давления; уметь выпускать газ из газометра.

Вначале газометр А наполняют водой через воронку В, при открытых кранах С и D и закрытом отверстии Е. Вода, поступая

в газометр из воронки *B* через кран *C*, вытесняет из него воздух через кран *D*.

Для наполнения газометра газом, находящимся под некоторым давлением, закрывают кран *C* и *D* и открывают отверстие *E*: если оба верхних крана плотно пригнаны, вода из газометра не вытекает. Вводят через отверстие *E* конец трубки, по которой поступает газ, находящийся под давлением, превышающим атмосферное. Газ скапливается в верхней части газометра, вытесняя из него воду, которая выливается через отверстие *E*. После того как газ почти



Р и с. 112

полностью наполнит газометр, отверстие *E* закрывают. При наполнении газометра газом, находящимся под атмосферным или пониженным давлением, трубку, по которой поступает газ, присоединяют к открытому крану *D*, затем открывают отверстие *E* и оставляют закрытым кран *C*. Вода, вытекая из отверстия *E*, всасывает газ в газометр. После того как газометр почти полностью наполнится газом, закрывают отверстие *E* и кран *D*.

Для выпуска газа наполняют воронку *B* водой, открывают кран *C*; вода, поступая в газометр, вытесняет из него газ, который выходит через открытый кран *D*.

В расплавленном состоянии некоторые металлы, например платина, золото, ртуть, иридий и серебро, растворяют около 22 объемов кислорода, который выделяется при их затвердевании со специфическим звуком, особенно характерным для серебра.

Молекула кислорода очень устойчива, она состоит из двух атомов; при 3000° только 0,85% молекул кислорода диссоциирует на атомы.

Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По своей химической активности кислород уступает только фтору.

С другими элементами он соединяется непосредственно или образует соединения косвенным путем. Непосредственное соединение кислорода может протекать энергично и медленно. Соединение кислорода с элементами или сложными веществами называют окислением или горением. Оно всегда протекает с выделением тепла, а иногда и света. Температура, при которой происходит окисление, может быть различной. Одни элементы соединяются с кислородом на холоду, другие — только при нагревании.

В том случае, когда при химической реакции количество выделяющегося тепла превышает его потери в результате излучения, теплопроводности и т. д., происходит энергичное окисление (например, горение металлов и неметаллов в кислороде), в противном случае происходит медленное окисление (например, фосфора, угля, железа, тканей животных, пирита и т. д.).

Если медленное окисление протекает без потери тепла, происходит повышение температуры, которое приводит к ускорению реакции, и медленная реакция в результате самоускорения может стать энергичной.

Опыт. *Пример самоускорения медленной реакции.* Берут два небольших кусочка белого фосфора. Один из них обертывают фильтровальной бумагой. Через некоторое время обернутый бумагой кусочек фосфора загорается, в то время как незавернутый продолжает медленно окисляться.

Четкой грани между энергичным и медленным окислением не существует. Энергичное окисление сопровождается выделением большого количества тепла и света; медленное окисление иногда сопровождается холодной люминесценцией.

Горение также протекает по-разному. Вещества, которые при горении превращаются в парообразное состояние (натрий, фосфор, сера и др.), сгорают с образованием пламени; вещества, не образующие при горении газов и паров, сгорают без пламени; горение некоторых металлов (кальций, магний, торий и др.) сопровождается выделением большого количества тепла, а образующиеся при этом раскаленные окислы обладают способностью выделять много света в видимой области спектра.

Вещества, выделяющие большое количество тепла при окислении (кальций, магний, алюминий), способны вытеснять другие металлы из их окислов (на этом свойстве основана алюминотермия).

КИСЛОРОД ПОДДЕРЖИВАЕТ ГОРЕНИЕ

Горение в чистом кислороде происходит гораздо энергичнее, чем в воздухе, в котором оно замедляется ввиду того, что в нем содержится около 80% азота, не поддерживающего горения.

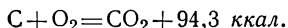
ГОРЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В КИСЛОРОДЕ

Опыты, иллюстрирующие горение в кислороде, производят в толстостенных и широкогорлых склянках емкостью 2,5—3 л (рис. 113), на дно которых должен быть насыпан тонкий слой песка (если этого не сделать, то при попадании на дно сосуда капли расплавленного металла сосуд может лопнуть).

Для сжигания в кислороде вещество помещают в специальную ложечку, сделанную из расплющенной на конце толстой железной (или медной) проволоки, либо прикрепляют сжигаемый образец к концу проволоки.

Опыт. *Воспламенение и горение в кислороде тлеющей лучинки (или свечи).* При внесении в сосуд с кислородом тлеющей лучинки (или свечи) лучинка воспламеняется и сгорает ярким пламенем. Иногда лучинка воспламеняется с небольшим взрывом. Описанным опытом пользуются всегда для открытия свободного кислорода *.

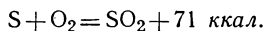
Опыт. *Горение угля в кислороде.* Уравнение реакции:



Если внести в сосуд с кислородом кусочек тлеющего угля, укрепленного на конце железной проволоки, уголь сгорает с выделением большого количества тепла и света. Образующийся при горении углекислый газ открывают при помощи смоченной водой синей лакмусовой бумаги или путем пропускания газообразных продуктов горения через раствор гидрата окиси кальция.

Опыт горения угля в кислороде, выделяющемся при термическом разложении KClO_3 , уже проводился при изучении свойств хлората калия.

Опыт. *Горение серы в кислороде.* Уравнение реакции:

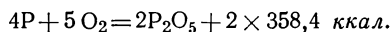


При внесении в сосуд с кислородом зажженного серного цвета наблюдается более интенсивное горение серы в кислороде и ощущается резкий запах сернистого газа. Чтобы не распространялся по лаборатории этот ядовитый газ, сосуд по окончании опыта плотно закрывают.

Горение серы в кислороде, выделяющемся при термическом разложении хлората калия, описывалось при изучении свойств KClO_3 .

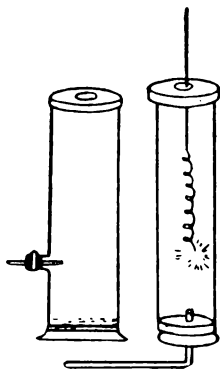
* Аналогичную реакцию дает закись азота, см. стр. 404.— *Прим. ред.*

Опыт. Горение белого и красного фосфора в кислороде. Реакция протекает по уравнению

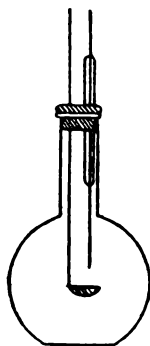


Короткое и широкое горлышко колбы (или банки) емкостью 0,5—2 л, помещенной на поднос с песком, закрывают пробкой с пропущенной через нее металлической ложечкой и стеклянной трубкой, ось которой должна проходить через середину ложечки (рис. 114).

Одновременно с наполнением колбы кислородом (способом вытеснения воздуха) отрезают в ступке под водой кусочек белого



Р и с. 113



Р и с. 114

фосфора величиной с горошину, слегка обжимают его фильтровальной бумагой для удаления следов воды и при помощи металлических щипцов кладут в металлическую ложечку. Ложечку опускают в колбу, закрывают ее и прикасаются к фосфору нагретой до 60—80° стеклянной палочкой (или проволокой), которую вводят через стеклянную трубку.

Фосфор воспламеняется и сгорает ярким пламенем с образованием пятиоксида фосфора в виде белого дыма (вызывающего кашель).

Иногда белый фосфор загорается в кислороде и без прикосновения к нему нагретой стеклянной палочки или проволоки. Поэтому рекомендуется пользоваться фосфором, хранившимся в очень холодной воде; отжимать его фильтровальной бумагой следует без всякого трения и вообще всю подготовку к введению его в сосуд с кислородом надо проводить как можно быстрее. Если фосфор не был хорошо просушен, он сгорает с треском и брызгами.

После сгорания фосфора вынимают пробку с ложечкой, наливают в колбу небольшое количество воды и испытывают ее синей лакмусовой бумагой.

Если часть фосфора осталась неокисленной, ложечку опускают в кристаллизатор с водой. Если же фосфор сгорел весь, то ложечку прокаливают под тягой, промывают водой и высушивают над пламенем горелки.

При проведении этого опыта никогда не вводят в сосуд с кислородом расплавленный белый фосфор. Этого нельзя делать, во-первых, потому, что фосфор легко можно разлить, а, во-вторых, потому, что в этом случае фосфор сгорает в кислороде слишком бурно, разбрасывая во все стороны брызги, которые могут попасть на экспериментатора; от брызг фосфора ломается сосуд, осколки которого могут ранить окружающих.

Поэтому на столе должен быть кристаллизатор с водой, в который можно бросить фосфор в случае, если он загорится при его обжимании фильтровальной бумагой; необходимо также иметь концентрированный раствор KMnO_4 или AgNO_3 (1 : 10) для оказания первой помощи в случае ожогов фосфором.

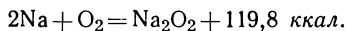
Вместо белого фосфора можно пользоваться сухим красным фосфором. Для этого красный фосфор предварительно очищают, тщательно промывают водой и высушивают.

Красный фосфор воспламеняется при более высокой температуре, поэтому его поджигают сильно нагретой проволокой.

После сжигания и в этом случае наливают в колбу немного воды, испытывают лакмусом полученный раствор и прокаливают ложечку под тягой.

В обоих опытах следует пользоваться защитными очками из темного стекла.

Опыт. *Горение в кислороде металлического натрия.* Реакция протекает по уравнению



Натрий сжигают в небольшом тигле из чистой окиси кальция, мела или асбестового картона, но не в металлической ложечке, которая от тепла, выделяющегося при горении натрия в кислороде, может сама расплавиться и сгореть.

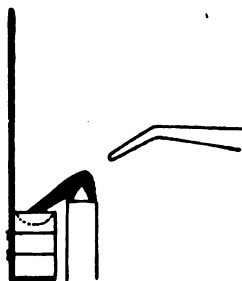
Натрий поджигают и вносят в сосуд с кислородом, в котором он сгорает очень ярким пламенем; наблюдать за его горением следует через защитные темные очки.

Приготовленный из мела (или CaO) тигель прикрепляют двумя-тремя тонкими проволочками к толстой железной (или медной) проволоке (рис. 115) и кладут в него очищенный от окиси кусочек металлического натрия размером с горошину.

Мел, асбест, окись кальция являются плохими проводниками тепла, и поэтому поджигают натрий, направляя на него сверху пламя горелки при помощи паяльной трубки. Чтобы обезопасить себя от брызг горящего натрия, на паяльную трубку надевают резиновую трубку.

Нагревание, плавление и поджигание натрия в воздухе производят над сосудом с кислородом.

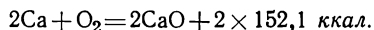
Если натрий не загорается, то при помощи паяльной трубки удаляют образовавшуюся на поверхности металла корку, но делать



Р и с. 115

это следует крайне осторожно из-за возможного разбрызгивания расплавленного натрия.

Опыт. *Горение в кислороде металлического кальция.* Уравнение реакции:

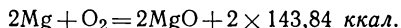


В небольшой тигель из асбестового картона кладут спичку, а сверху на нее — стружки кальция.

Зажигают спичку и вносят тигель со стружками кальция в сосуд с кислородом. Через защитные очки наблюдают воспламенение и сгорание металлического кальция ярким пламенем.

В сосуд с кислородом можно внести и зажженный кальций (как это делалось в предыдущем опыте с натрием).

Опыт. *Горение магния в кислороде.* Реакция протекает по уравнению



К одному концу ленты магния длиной 20—25 см, скрученной в виде спирали, прикрепляют кусочек трута, а к другому — железную проволоку. Проволоку берут в руку и, держа ленту магния в вертикальном положении, поджигают трут и вносят ленту магния в сосуд с кислородом. Сквозь защитные очки наблюдают воспламенение и горение магния с образованием окиси магния.

По окончании опыта наливают в сосуд немного воды и при помощи индикатора убеждаются в щелочном характере раствора образовавшейся гидроокиси магния.

Опыт можно проделать и с порошком магния. Для этого берут ложечку порошка магния и вставляют в него половину спички с головкой. Поджигают спичку и вносят ложечку в сосуд с кислородом.

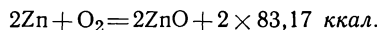
Впрочем, магний горит ослепительным пламенем и на воздухе, хотя здесь окислительные реакции кислорода значительно ослаблены в связи с тем, что в воздухе содержится большой процент азота.

Сосуд, в котором сжигают магний, может лопнуть, если вводить в него горящий магний недостаточно быстро или если горящий магний прикоснется к его стенкам.

Яркий свет горящего магния нашел применение для освещения фотографируемых объектов, а также в качестве инициатора некоторых реакций, протекающих под влиянием коротких световых волн, например синтеза HCl из элементов.

При рассмотрении свойств хлората калия описывался опыт горения его смеси с магнием.

Опыт. Горение в кислороде крупных опилок цинка. Уравнение реакции:

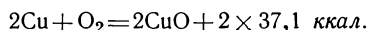


В трубку из тугоплавкого стекла длиной 15 см и внутренним диаметром 0,8—1 см насыпают крупных опилок цинка (за отсутствием их можно пользоваться и порошком, но таким образом, чтобы через него мог проходить кислород) и укрепляют ее за один конец в горизонтальном положении в зажиме штатива.

Укрепленный в штативе конец трубки соединяют с источником кислорода, а противоположный конец нагревают газовой горелкой.

При пропускании через трубку кислорода цинк воспламеняется и горит ярким пламенем с образованием окиси цинка (твердое белое вещество). Опыт проводится под тягой.

Опыт. Определение количества кислорода, расходуемого при горении меди. Реакция протекает по уравнению



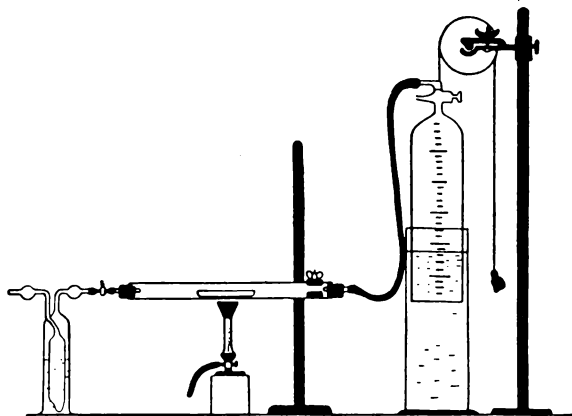
Прибор для опыта показан на рис. 116. В тугоплавкую трубку длиной 20 см и внутренним диаметром 1,5 см вставляют фарфоровую лодочку с 1 г тонкого порошка металлической меди. Промывную склянку с водой соединяют с источником кислорода (газометром или баллоном).

Газометр с колоколом, расположенный справа, наполняют водой, подкрашенной раствором индиго или фуксина. Кран газо-

метра открывают, чтобы проходящий через прибор кислород мог поступать под колокол.

Открывают зажим между промывной склянкой и тугоплавкой трубкой и впускают под колокол около 250 мл кислорода. Закрывают зажим и отмечают точный объем кислорода.

При помощи горелки Теклу с «ласточкиным хвостом» нагревают ту часть трубки, в которой находится фарфоровая лодочка. Через



Р и с. 116

несколько минут медь загорается, и сразу же повышается уровень воды в колоколе.

Нагревание продолжают 35—40 минут, пока объем газа в газометре не перестанет изменяться.

Дают остыть прибору; при этом устанавливается постоянный объем газа. Затем приводят воду к одному уровню и по делениям газометра определяют объем непрореагировавшего кислорода.

Опыт дает возможность точно определить количество кислорода, затраченного на окисление меди, взвешенной перед началом опыта.

Пользоваться этим прибором для сжигания порошка цинка, магния или кальция запрещается.

Опыт. *Подтверждение закона постоянства состава.* Точно, до сотых долей грамма, взвешивают пустой фарфоровый тигель с крышкой, который перед этим был тщательно очищен, прокален и охлажден в эксикаторе. Затем в тигель насыпают приблизительно 3—4 г тонкого порошка меди и точно взвешивают тигель с медью.

Кладут тигель в наклонном положении на фарфоровый треугольник и нагревают его на слабом огне в течение 15—20 минут. Затем снимают крышку и сильно нагревают окислительным пламенем горелки. Через 20—25 минут накрывают тигель крышкой

и продолжают нагревание. После прекращения нагревания тигель охлаждают в эксикаторе и точно взвешивают.

Данные трех взвешиваний позволяют рассчитать количество кислорода, связанное с 1 г и 63,54 г (грамм-атомом) меди. Записывают:

B_1 = вес пустого тигля с крышкой;

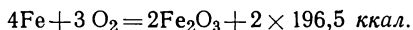
B_2 = вес пустого тигля с крышкой и медью;

B_3 = вес пустого тигля с крышкой и окисью меди.

Полученные данные должны показать, что вес кислорода, присоединившийся к одному грамм-атому меди, близок к атомному весу кислорода.

Повторив опыт с металлической медью и другими металлами, находят, что во всех случаях кислород соединяется с различными элементами в постоянном количественном соотношении, и на практике убеждаются, что отношение между весовым количеством веществ, вступающих в химическое соединение, всегда постоянно.

Опыт. Горение железа в кислороде. Уравнение реакции:



Для опыта пользуются тонкой проволочкой из отпущенной стали диаметром 7—8 мм, один конец которой втыкают в корковую пробку, а к другому ее концу прикрепляют кусочек трута или обматывают нитками и погружают в расплавленную серу (серный фитиль). При введении в сосуд с кислородом (на дне которого должен быть слой песка) стальной спирали с зажженным трутом (или серным фитилем) спираль сгорает, разбрасывая искры.

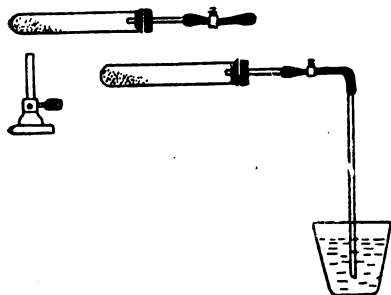
Опыт. Сгорание металлических порошков в воздухе. Над пламенем установленной под тягой газовой горелки высыплют по щепотке порошка меди, цинка, железа, магния, алюминия, сурьмы.

Опыт. Окисление металлов в закрытом сосуде. Опыт позволяет доказать, что при превращении металлов в окислы расходуется часть воздуха и что увеличение веса металлов при их окислении равно потере веса воздуха.

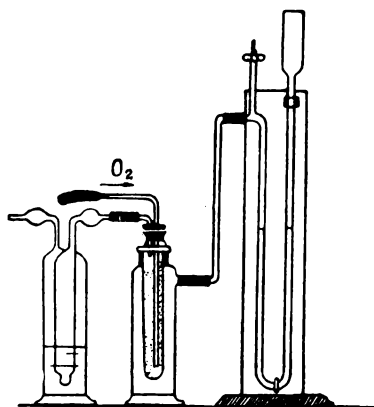
Пробирку с тонким порошком железа плотно закрывают резиновой пробкой, сквозь которую должна быть пропущена стеклянная трубка с надетой на нее резиновой трубкой, имеющей винтовой зажим (рис. 117). Пробка и зажим должны закрывать пробирку герметически.

После взвешивания собранного прибора пробирку нагревают пламенем газовой горелки при непрерывном потряхивании до тех пор, пока в порошке не образуются искры. После охлаждения пробирки взвешиванием на весах проверяют, изменился ли вес пробирки. Затем в резиновую трубку вставляют стеклянную трубку, конец которой опускают в стакан с водой.

При открывании зажима наблюдают, как поднимается по трубке вода. Это происходит вследствие того, что кислород воздуха



Р и с. 117



Р и с. 118

израсходовался на окисление железа и поэтому в приборе понизилось давление.

Выявить небольшую разницу между весом железа и весом окиси железа можно только с помощью достаточно чувствительных весов.

Вместо пробирки можно пользоваться ретортой или круглодонной колбочкой, а вместо резиновой пробки — парафинированной корковой пробкой.

Аналогичные опыты были проделаны Ломоносовым и Лавуазье для доказательства закона сохранения материи.

Опыт. *Медленное окисление влажного железа.* Опыт позволяет установить, что при окислении влажного порошка железа выделяется тепло.

Прибор состоит из термоскопа, соединенного с манометром (рис. 118). В реакционное пространство термоскопа через плотно подогнанную резиновую пробку вводят две трубки. Первая трубка соединена с газовым баллоном и служит для подачи кислорода. Вторая трубка служит для удаления газа; она соединена с промывной склянкой Мюнке, в которую налита вода, подкрашенная индиго или фуксином.

В промывную склянку наливают такое количество воды, чтобы при всасывании во внутреннюю трубку и наполнении ее в склянке еще оставалась вода, которая закрывала бы выходное отверстие трубки.

Для изготовления термоскопа можно пользоваться внешней частью промывной склянки Дрекслея емкостью 300 мл с боковым тубусом. В сосуд вставляют пробирку длиной 23 см и диаметром 2,5 см с несколько суженной шейкой. Верхняя внешняя часть пробирки должна быть притерта к шейке сосуда. При отсутствии указанных выше деталей термоскоп можно изготовить из колбы Бунзена, в шейку которой при помощи резинового кольца вставляют большую пробирку. Термоскоп соединяют с U-образным манометром, в который наливают подкрашенную фуксином воду.

Манометр имеет T-образный отвод с краном, который облегчает его регулирование.

В конической колбе смешивают 100 г железного порошка с бензолом, фильтруют его через складчатый фильтр, промывают эфиром и быстро (окисленный железный порошок не годится для опыта) просушивают на плитке из пористого керамического материала.

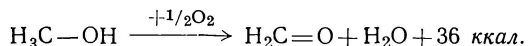
Железный порошок, тщательно смоченный 18 мл дистиллированной воды, рассеивают по стеклянной вате и заполняют ею все реакционное пространство термоскопа.

Для удаления из прибора воздуха через него продувают сильную струю кислорода. Наличие в приборе чистого кислорода устанавливают тем, что подносят тлеющую лучинку к выходному отверстию промывной склянки. Затем прекращают поступление кислорода и уравнивают жидкость в обеих трубках манометра (за манометром укрепляется миллиметровая бумага).

В реакционном сосуде кислород частично соединяется с железом, и уже через несколько минут наблюдают всасывание жидкости во внутреннюю трубку промывной склянки. В таком случае пропускают в термоскоп еще некоторое количество кислорода, чтобы выровнять уровни жидкости во внутренней и внешней трубках промывной склянки. Эту операцию повторяют два-три раза. Изменение давления, отмечаемое манометром, указывает на выделение тепла при окислении.

В разделе, посвященном фосфору, описаны опыты, показывающие медленное окисление белого фосфора.

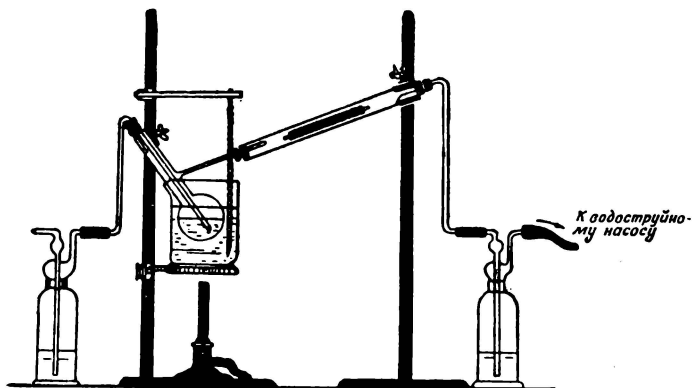
Опыт. *Каталитическое окисление метилового спирта в формальдегид.* Реакция протекает по уравнению



Прибор собирают в соответствии с рис. 119. В колбу Вюрца емкостью 150 мл с оттянутым до диаметра 1 мм концом боковой трубки наливают 50 мл чистого метилового спирта. В тугоплавкую трубку длиной 25—30 см и диаметром 1 см вкладывают валик из медной сетки длиной 10 см, намотанной на толстую медную проволоку. В промывную склянку слева наливают воды, а в склянку

справа перед самым началом опыта наливают бесцветный раствор сернистой кислоты H_2SO_3 с фуксином. стакан, в который опускают колбу Вюрца, должен содержать нагретую до $30\text{--}40^\circ$ воду.

Для проведения опыта нагревают воду в стакане до $45\text{--}48^\circ$, при помощи водоструйного насоса просасывают через прибор сильный ток воздуха и нагревают валик из медной сетки горелкой Теклу, сначала слабым пламенем, затем доводят до красного каления.



Р и с. 119

Ток воздуха регулируют таким образом, чтобы после того, как уберут горелку, валик из медной сетки оставался раскаленным без подогревания извне.

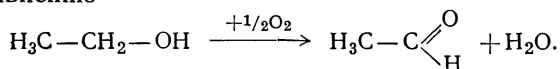
Через некоторое время смесь сернистой кислоты с фуксином в правой промывной склянке окрашивается в интенсивный красно-фиолетовый цвет.

Параллельно показывают, что реакция раствора формальдегида с бесцветным раствором сернистой кислоты и фуксина является характерной для альдегида.

Для получения бесцветного раствора сернистой кислоты с фуксином растворяют 0,1 г фуксина в 300 мл дистиллированной воды и через полученный раствор пропускают сернистый газ до исчезновения окраски фуксина. Полученный реактив хранят в сосуде с притертой пробкой.

Весь опыт длится около пяти минут. По окончании опыта дают прибору остыть в слабом токе воздуха.

При пользовании этиловым спиртом образуется ацетальдегид по уравнению



Восстановление окисленного валика из медной сетки метиловым спиртом описано в разделе, посвященном азоту (способ получения азота связыванием кислорода воздуха раскаленной медью).

Опыт. *Анодное окисление, обесцвечивающее действие кислорода в момент его выделения.* Стакан с раствором сульфата натрия накрывают пробочным кружком, сквозь который пропускают два угольных электрода диаметром 5—6 мм.

Анод обертывают несколько раз окрашенной в синий цвет хлопчатобумажной тканью и электроды соединяют с тремя последовательно включенными аккумуляторами.

После 2—3 минут пропускания тока первые два слоя ткани, непосредственно прилегающие к аноду, обесцвечиваются выделяющимся при электролизе атомарным кислородом. Второй и последующие слои ткани, через которые проходят уже устойчивые двухатомные молекулы кислорода, остаются окрашенными.

Опыт. *Анодное окисление.* Наливают в стакан 25%-ный раствор H_2SO_4 и опускают в него два свинцовых электрода в виде пластин. Электроды соединяют с источником постоянного электрического тока напряжением 10 в. При замыкании цепи у анода появляется бурое окрашивание.

Электролиз продолжают до тех пор, пока станет видимой образующаяся на аноде двуокись свинца PbO_2 бурого цвета.

Если пользоваться серебряным анодом, то на аноде выделяется черная окись серебра Ag_2O .

Тушение огня. Зная, что собой представляет горение, легко понять, на чем основано тушение огня.

Огонь можно гасить твердыми веществами, газами и парами, жидкостью и пеной. Чтобы погасить очаг огня, следует изолировать его от воздуха (кислорода), для чего его и забрасывают песком, солью, землей или накрывают плотным покрывалом.

Часто при тушении пожаров пользуются огнетушителями, описание которых приводится в разделе, посвященном углекислому газу.

При тушении горящих дровяных складов, соломы, текстиля, бумаги пользуются так называемыми сухими огнетушителями, выбрасывающими твердый углекислый газ, имеющий температуру -80° . В этом случае пламя гаснет из-за сильного снижения температуры и разбавления кислорода воздуха углекислым газом, не поддерживающим горения. Эти огнетушители удобны при пожарах на электростанциях, телефонных узлах, заводах по производству масел и лаков, спиртовых заводах и т. д.

Примером применения газов для тушения пожаров может служить использование сернистого газа, образующегося при сгорании бросаемой в печь или дымоход серы, для гашения загоревшейся в печном дымоходе саж.

Наиболее распространенной и дешевой жидкостью для тушения пожаров является вода. Она понижает температуру пламени, а пары ее препятствуют доступу воздуха к горящим предметам. Однако водой не пользуются для гашения горящего масла, бензина, бензола, нефти и других горючих жидкостей легче воды, так как они всплывают на поверхность воды и продолжают гореть; применение воды в этом случае лишь способствовало бы распространению огня.

Для тушения бензина и масел пользуются пенообразующими огнетушителями; выбрасываемая ими пена остается на поверхности жидкости и изолирует ее от кислорода воздуха.

ПРИМЕНЕНИЕ КИСЛОРОДА

Кислород применяют в качестве окислителя в производстве азотной, серной и уксусной кислот, в доменном процессе, для подземной газификации углей, для газовой сварки и резки металлов (водородно- или ацетиленово-кислородное пламя), для плавки металлов, кварца, для получения высоких температур в лабораториях, для дыхания с применением различных приборов, используемых летчиками, водолазами и пожарниками.

Без кислорода ни одно животное не может существовать.

Пропитанные жидким кислородом уголь, нефть, парафин, нафталин и ряд других веществ применяются для приготовления некоторых взрывчатых веществ.

Смеси жидкого кислорода с угольным порошком, древесной мукой, маслом и другими горючими веществами получили название окислителей. Они обладают очень сильными взрывчатыми свойствами и применяются в подрывных работах.

ОЗОН O_3

Озон — аллотропическая форма кислорода. Название произошло от греческого слова «озеин», что означает «пахучий». Озон открыт в 1840 г. Шенбейном.

В очень малых количествах озон содержится в атмосфере: у поверхности земли концентрация его составляет $1 \cdot 10^{-7}\%$, а на высоте 22 км от земной поверхности — $1 \cdot 10^{-6}\%$. На поверхности земли озон встречается главным образом у водопадов, на берегу моря (где он, как и атомарный кислород, образуется под влиянием ультрафиолетовых лучей), в хвойных лесах (здесь он образуется в результате окисления терпенов и других органических веществ); озон образуется при грозовых разрядах. На высоте около 22 км от земной поверхности он образуется из кислорода под влиянием ультрафиолетовых лучей солнца.

ПОЛУЧЕНИЕ

Озон получают из кислорода; при этом необходимо затратить внешнюю энергию (тепловую, электрическую, излучение). Реакция протекает по уравнению



Таким образом, превращение кислорода в озон является эндотермической реакцией, при которой происходит уменьшение объема газов.

Молекулы кислорода под влиянием тепловой, световой или электрической энергии распадаются на атомы. Являясь более реакционноспособными, чем молекулы, атомы вступают в соединение с недиссоциированными молекулами кислорода и образуют озон.

Количество образующегося озона тем больше, чем ниже температура, и почти не зависит от давления, при котором протекает реакция. Оно ограничено скоростями распада получившихся молекул озона и их образования в результате фотохимического действия (при электрических разрядах, под влиянием излучения кварцевых ламп).

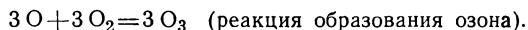
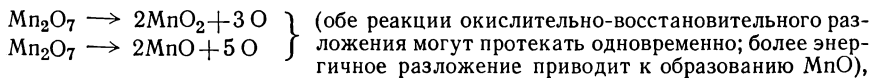
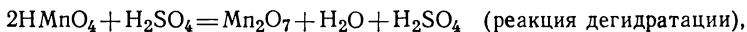
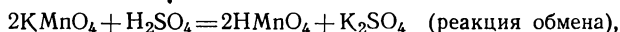
При всех способах получения озона в условиях, близких к обычной температуре, характерным является низкий его выход (около 15%), объясняющийся неустойчивостью этого соединения.

Разложение озона может быть частичным (когда оно протекает самопроизвольно при обычной температуре; в этом случае оно пропорционально концентрации) и полным (в присутствии катализаторов).

ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЗОНА

Все реакции получения кислорода приводят к образованию небольших количеств озона.

Опыт. *Получение озона действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия.* Уравнения реакций:



В ступку с небольшим количеством KMnO_4 осторожно, не наклоняясь над ступкой, приливают несколько капель концентрированной H_2SO_4 .

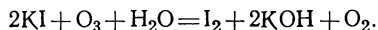
Образовавшийся согласно приведенным выше уравнениям марганцевый ангидрид Mn_2O_7 представляет собой тяжелую масляни-

стую жидкость зеленовато-бурого цвета, разлагающуюся при 40—50° на MnO_2 , MnO и атомарный кислород, который, соединяясь с молекулярным кислородом воздуха, образует озон.

Вместо ступки можно пользоваться фарфоровой чашкой, часовым стеклом или асбестовой плиткой.

Внесенный в атмосферу озона на кончике проволоки комковаты, смоченный в эфире, немедленно воспламеняется. Вместо эфира вату можно смочить спиртом, бензином или скипидаром.

Смоченная водой иодкрахмальная индикаторная бумага окрашивается озоном в синий цвет. Это явление объясняется реакцией

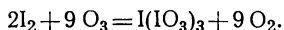
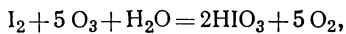


Иодкрахмальную бумагу получают смачиванием полосок фильтровальной бумаги в смеси бесцветного концентрированного раствора иодида калия и крахмального раствора.

Синяя окраска иодкрахмальной бумаги постепенно исчезает, поскольку между иодом и гидратом окиси калия протекает реакция

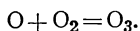
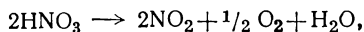
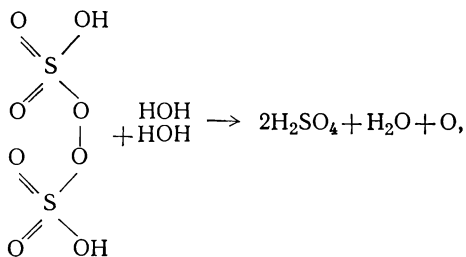
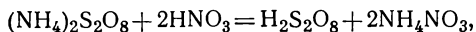


В присутствии избытка озона свободный иод окисляется: при этом протекают реакции:



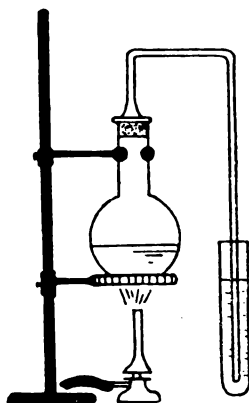
Опыт. *Получение озона действием концентрированной азотной кислоты на персульфат аммония.* Источником атомарного кислорода в этом опыте является надсерная кислота, образующаяся в результате реакции обмена между персульфатом аммония и азотной кислотой, а источником молекулярного кислорода — разлагающаяся при нагревании азотная кислота.

В основе этого способа получения озона лежат следующие реакции:



Необходимый для опыта прибор показан на рис. 120. Небольшую колбочку, содержащую 2 г персульфата аммония и 10 мл концентрированной азотной кислоты, посредством шлифа соединяют со стеклянной трубкой, конец которой опускают в пробирку с раствором иодида калия и небольшим количеством крахмала.

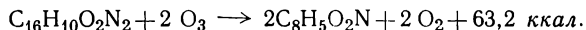
Через некоторое время после начала нагревания колбы на слабом огне раствор в пробирке окрашивается в синий цвет. Однако



Р и с. 120

в результате взаимодействия иода с гидратом окиси калия синий цвет вскоре исчезает.

0,5%-ный раствор индиго-кармина или 1%-ный раствор индиго в концентрированной H_2SO_4 изменяет цвет от синего до бледно-желтого из-за окисления озоном индиго в изатин по уравнению



Вместо колбочки в этом опыте можно пользоваться пробиркой с газоотводной трубкой.

Опыт. *Получение озона при самоокислении влажного белого фосфора.* Медленное окисление белого фосфора кислородом воздуха протекает в две стадии. Сначала образуется фосфористый ангидрид и озон, а затем фосфористый ангидрид окисляется до фосфорного ангидрида.

Предварительно очищенный под водой от поверхностной пленки белый фосфор кладут при помощи металлических щипцов в стеклянный цилиндр емкостью 1,5—2 л.

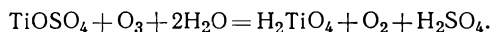
Наливают в цилиндр дистиллированной воды столько, чтобы она на $\frac{2}{3}$ покрывала фосфорные палочки, и ставят его в кристаллизатор с водой, нагретой до 25° .

Вместо цилиндра можно воспользоваться колбой емкостью 500 мл, в которой фосфор можно нагреть до его плавления (приблизительно до 44°) при непрерывном взбалтывании.

Присутствие озона обнаруживают приблизительно через два часа после начала опыта по характерному, напоминающему чеснок запаху и индикаторной иодкрахмальной бумагой; обнаружить озон можно приливанием в пробирку со взятым из цилиндра раствором нескольких капель сульфата титанила.

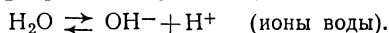
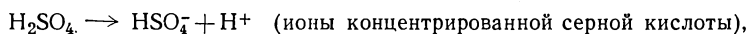
Сульфат титанила получают нагреванием под тягой в фарфоровой чашке 1 г двуокиси титана с двойным объемом концентрированной серной кислоты до начала выделения белых паров. После охлаждения содержимое чашки постепенно вводят в 250 мл ледяной воды. В воде сульфат титана $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ переходит в сульфат титанила.

В присутствии озона бесцветный раствор сульфата титанила переходит в желто-оранжевый раствор пертитановой кислоты; реакция протекает по уравнению

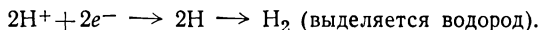


ПОЛУЧЕНИЕ ОЗОНА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ КИСЛОТ

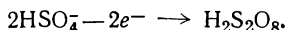
Опыт. *Получение озона электролизом концентрированной (приблизительно 50%-ной) серной кислоты.* При электролизе концентрированной H_2SO_4 окислительно-восстановительные процессы на электродах протекают по следующей схеме:



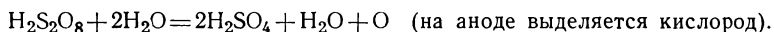
На катоде:



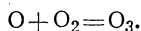
На аноде:



Надсерная кислота разлагается в воде по уравнению



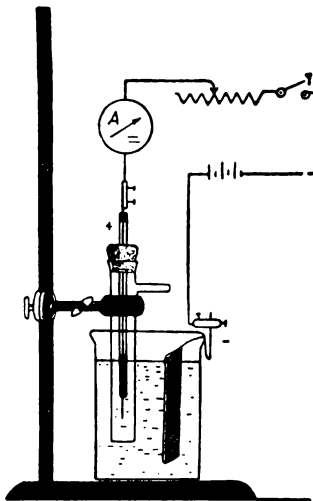
Образовавшийся атомарный кислород, соединяясь с молекулярным кислородом, образует озон:



В зависимости от условий (плотности тока и температуры) на аноде образуются надсерная кислота, озон и молекулярный кислород.

При электролизе подкисленной воды озон образуется в том случае, когда анод сделан из неокисляющегося металла, а вода не содержит веществ, способных поглощать кислород.

Прибор собирают в соответствии с рис. 121. В стакан емкостью 150 мл наливают 100 мл 20—50%-ного раствора серной кислоты, в которую погружают катод, сделанный из свинцовой пластинки (25×10 мм), и анод, которым служит платиновая проволока диаметром 0,5 мм, впаянная в стеклянную трубку длиной 9 см и диаметром 5 мм. Проволоку впаявают таким образом, чтобы свободный конец ее выходил из трубки на 1 см. Платиновую проволоку соединяют с внешним проводом при помощи нескольких



Р и с. 121

капель ртути, вводимых в трубку. Анод сквозь парафинированную корковую пробку вводят в открытую трубку длиной 9 см и диаметром 1,5 см, которая в верхней части имеет боковую трубочку.

После замыкания электрической цепи, при силе тока в 1,5 а, у отверстия боковой трубочки по запаху или при помощи иодкрахмальной бумаги можно обнаружить озон.

Если пользоваться платиновым анодом и применять охлаждение электролизера до -14° , озон в небольшом количестве можно получить и при электролизе разбавленной H_2SO_4 .

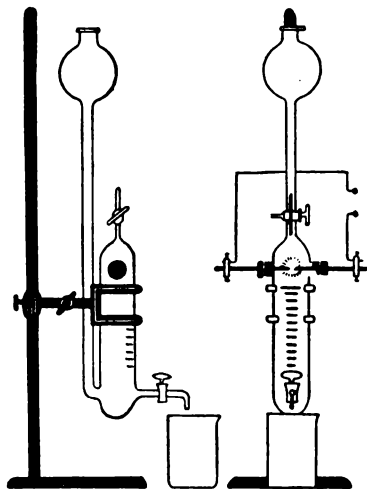
Озон получают также и электролизом хромовой, уксусной, фосфорной и фтористоводородной кислот.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЗОНА ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В КИСЛОРОДЕ

Опыт. Получение озона пропусканием электрических искр через содержащийся в эвдиометре кислород. В эвдиометр Бунзена (см. раздел, посвященный водороду) с платиновыми электродами

емкостью 50 мл, наполненный раствором иодида калия, содержащим крахмал, вводят 5 мл кислорода. Эвдиометр при помощи штатива укрепляют в кристаллизаторе с тем же раствором.

При соединении проводов эвдиометра с вторичными клеммами индукционной катушки между платиновыми проволочками проскакивают искры и подкрахмаленный раствор иодида калия начинает окрашиваться в синий цвет. Окисление озоном раствора иодида усиливается при его взбалтывании.



Р и с. 122

Вместо эвдиометра Бунзена можно пользоваться прибором, указанным на рис. 122, изготовленным из толстого стекла. Этот прибор мог бы озонировать весь введенный кислород, если бы не происходило нагревания при искровых разрядах, ускоряющего обратную реакцию разложения озона.

Раствор иодида калия с добавкой крахмала готовят следующим образом: растирают в ступке 0,5 г крахмала в небольшом количестве воды, полученное тесто вводят при помешивании в 100 мл кипящей воды; после остывания крахмального раствора в него добавляют предварительно растворенные в небольшом количестве воды 0,5 г KI.

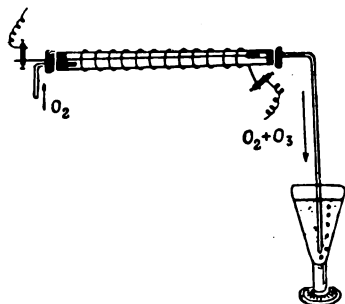
ПОЛУЧЕНИЕ ОЗОНА ДЕЙСТВИЕМ ТИХОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА В ОЗОНАТОРАХ

При пропускании тока чистого и сухого кислорода (воздуха) через озонатор под действием тихого электрического разряда

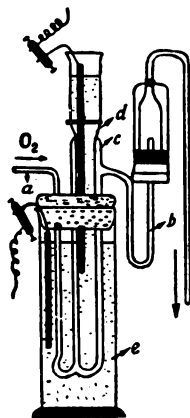
(электрических разрядов без искр) некоторая часть кислорода (максимум 12—15% по объему) превращается в озон.

Влажным и пыльным воздухом для этой цели пользоваться нельзя, так как при электрических разрядах в этом случае образуется густой туман, оседающий на электродах и стеклянных стенках озонатора; в результате вместо тихих разрядов в озонаторе начинают проскакивать искры и образуется окись азота; окись азота в присутствии кислорода окисляется до двуокиси азота, разрушающей электроды.

Источником кислорода может быть газометр или кислородный баллон; поступающий в озонатор кислород предварительно пропускают через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 .



Р и с. 123



Р и с. 124

Под действием таких электрических разрядов в пространстве, занятом кислородом, образуются ионы и электроны, вызывающие при столкновении с молекулами кислорода их распад.

Присутствие озона обнаруживают описанными выше способами, а также способами, указанными при описании свойств озона.

Ниже приводятся описания некоторых типов озонаторов.

Озонатор Верховского (рис. 123) состоит из стеклянной трубки длиной 40—50 см и диаметром 2 см, закрытой с обеих сторон парафинированными корковыми пробками (резиновые разрушаются озоном). Через центр одной из пробок пропущена прямая железная проволока, проходящая вдоль оси трубки, и стеклянная трубка, по которой поступает в озонатор сухой кислород. Через вторую трубку пропущена еще одна стеклянная трубка, служащая для удаления газа из озонатора; эта же трубка служит опорой для второго конца проходящей через озонатор железной проволоки.

Снаружи трубка озонатора должна быть обмотана железной или медной проволокой (диаметр спирали 2—2,5 см); она может быть также оклеена оловянной, алюминиевой или свинцовой фольгой.

Концы внутренней проволоки и наружной спирали присоединяют к полюсам индукционной катушки (Румкорфа).

Пользоваться катушкой очень высокого напряжения не рекомендуется; катушка должна быть средней, дающей искры длиной 5—10 см.

Учитывая высокое напряжение, при работе с озонатором необходимо соблюдать осторожность. Ток включают только на время, необходимое для получения озона.

Питание электрическим током производят при помощи толстого медного провода; во избежание соприкосновения провода с поддерживающим озонатор штативом провод должен быть тщательно изолирован.

Озонатор Бертло (рис. 124) состоит из широкой трубки *c* с припаянными к ней двумя стеклянными трубками *a* и *b*, по которым кислород поступает в прибор и удаляется из него. К трубке *c* припаивают либо присоединяют на шлифе входящую в нее более узкую трубку *d*. В трубку *d* наливают подкисленную серной кислотой воду. Один из проводов погружают во внутреннюю трубку *d*, а второй — в сосуд *e*. Погружаемый в сосуд *e* провод может иметь форму прямого стержня или спирали.

При действии прибора через трубку *a* кислород поступает в озонатор, а через *b* удаляется из него.

Для прибора необходима индукционная катушка, дающая ток в 0,05 а, напряжением 8000—10 000 в.

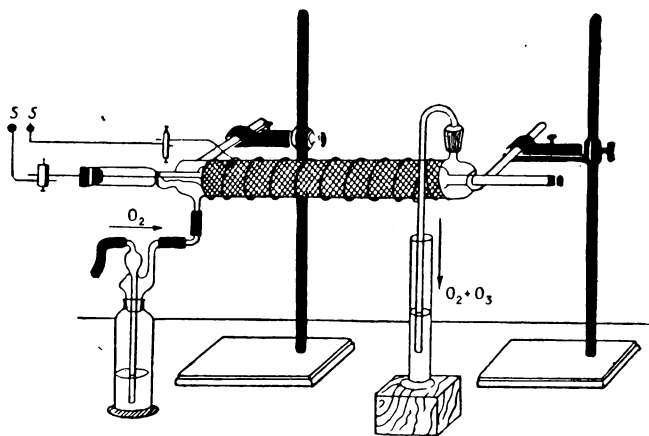
Озонатор Сименса (рис. 125). В основу его положен шариковый стеклянный водяной холодильник с активной длиной 50 см.

После того как один конец внутренней трубки будет закрыт резиновой пробкой, заполняют внутреннюю трубку водой, подкисленной серной кислотой, и закрывают ее также резиновой пробкой, через которую должна быть пропущена толстая медная проволока, доходящая до первого шарика. Пробку закрывают таким образом, чтобы в трубке не осталось пузырьков воздуха.

Внешнюю трубку холодильника обертывают оловянной (или алюминиевой) фольгой, на которую наматывают спираль из чистой медной проволоки. Конец спирали и пропущенной во внутреннюю трубку медной проволоки соединяют с индукционной катушкой, питаемой источником постоянного тока 4—6 в и создающей напряжение 30 000—50 000 в.

При помощи двух стеклянных палочек длиной 25 см и толщиной 8—10 мм, один конец которых загнут в виде крючка, а другой укреплен в зажиме штатива, озонатор подвешивают в горизонтальном положении.

Промывную склянку соединяют с источником кислорода и озонатором при помощи резиновых трубок, в которые в стык должны быть вставлены стеклянные трубки. Вторую боковую трубку холодильника при помощи парафинированной корковой пробки соединяют с согнутой стеклянной трубкой, проходящей в нескольких сантиметрах от холодильника.



Р и с. 125

Выпускаются серийные озонаторы, в которых серная кислота заменена металлической фольгой. Прибор состоит из стеклянной или фарфоровой трубки, оклеенной снаружи металлической фольгой; внутри трубки находится закрытый пустой металлический цилиндр. Иногда применяют целые батареи, состоящие из 6—8 соединенных последовательно озонаторов. Трубки, по которым проходит озон, делают из неокисляемого материала.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЗОНА ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ В ВОЗДУХЕ И ОБЛУЧЕНИИ КИСЛОРОДА УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМИ ЛУЧАМИ

С помощью катушки Румкорфа, дающей напряжение около 50 000 в, включают кварцевую лампу, излучающую ультрафиолетовые лучи.

Образование озона ощущается по характерному чесночному запаху и устанавливается индикаторной иодкрахмальной бумагой, которую следует подносить сухими деревянными щипцами.

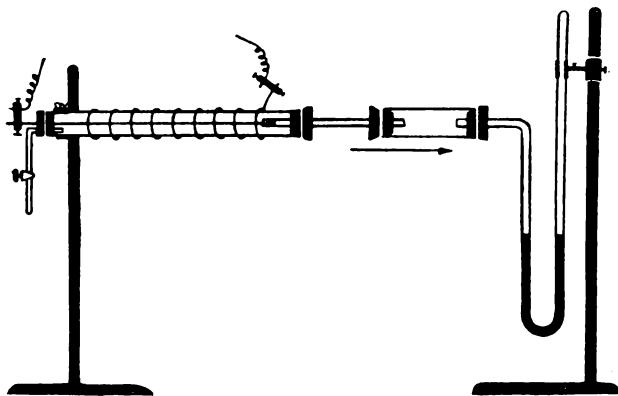
Образование озона вокруг излучающих ультрафиолетовые лучи кварцевых ламп объясняется фотохимическими реакциями. Каждый

квант ультрафиолетового излучения с длиной волны 2090 Å может привести к образованию двух молекул озона. По закону эквивалентности Эйнштейна каждый поглощенный квант света способен активизировать одну молекулу кислорода.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА УМЕНЬШЕНИЯ ОБЪЕМА ГАЗА
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ОЗОНА ИЗ ЧИСТОГО СУХОГО КИСЛОРОДА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИХОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА**

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 126. Газоотводную трубку озонатора Верховского при помощи широкой трубки и двух парафинированных корковых пробок соединяют с манометром.

В манометр наливают такое количество слегка подкрашенной индиго концентрированной серной кислоты, чтобы она приблизительно наполовину заполнила короткое колено трубки. Уровень



Р и с. 126

H_2SO_4 перед началом опыта в обеих трубках должен быть одинаков. В манометр не наливают ртути, так как при соприкосновении с озоном она вступает с ним в химическую реакцию.

Из озонатора удаляют воздух продуванием сильного тока чистого и сухого кислорода, закрывают кран слева и присоединяют к отводной трубке широкую трубку с манометром.

Отмечают уровень H_2SO_4 в манометре и включают ток.

Через некоторое время изменение уровня серной кислоты в манометре указывает на уменьшение объема газа.

При проведении этого опыта нельзя пользоваться резиновыми пробками и трубками, так как резина сильно поглощает озон.

ОЧИСТКА ОЗОНА

Озон можно выделить из смеси его с кислородом сжижением и дробной перегонкой.

СВОЙСТВА ОЗОНА

Озон представляет собой бесцветный (в толстом слое голубоватый) газ с характерным чесночным запахом, который ощущается даже при содержании его в воздухе около $10^{-6}\%$. Даже в небольших концентрациях озон ядовит.

В воде озон плохо растворяется, поэтому его можно собирать в ссуды, применяя способ вытеснения воды. Если газоотводную трубку озонатора опустить в стакан с водой, то можно заметить распространение запаха озона.

Сероуглерод CS_2 растворяет озон, при этом раствор окрашивается в синий цвет. Самым лучшим растворителем озона является четыреххлористый углерод CCl_4 , один объем которого поглощает три объема озона; в этом случае растворение также сопровождается окрашиванием жидкости в синий цвет.

Температура кипения озона $-112,5^\circ$; температура плавления $-251,4^\circ$.

При охлаждении озона до $-112,5^\circ$ он превращается в жидкость сине-фиолетового цвета, взрывающуюся при взбалтывании, поэтому с ней следует обращаться очень осторожно. Удельный вес озона равен 1,78; жидкий озон с кислородом смешивается не в любых соотношениях и очень легко выделяется из смеси.

При охлаждении до $-251,4^\circ$ озон превращается в кристаллы темно-фиолетового цвета, взрывающиеся при простом прикосновении к ним.

Озон является сильным окислителем. Нормальный окислительный потенциал его $E_0 = +1,90$ в. Он реагирует при обычной температуре с теми веществами, с которыми кислород реагирует только при высокой температуре.

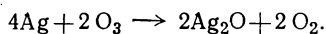
Об окислении озоном индикаторной иодкрахмальной бумаги (или иодкрахмального раствора иодида калия), сульфата титанила TiOSO_4 и индиго сказано в разделе получения озона.

Опыт. Обесцвечивание лакмуса. При пропускании озона через синий или красный раствор лакмуса наблюдается обесцвечивание раствора из-за окисления лакмуса.

Опыт. Окисление ртути озоном. В пробирку со слегка подогретой ртутью пропускают через тонкую совершенно сухую стеклянную трубочку озон. Некоторое время спустя на поверхности ртути образуется тонкий слой черной закиси ртути, которая при встряхивании прилипает к стенкам пробирки.

Если пропускать озон через ртуть, то последняя окисляется и теряет подвижность; при опрокидывании пробирки ртуть остается на ее стенках.

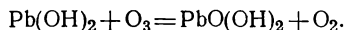
Опыт. *Окисление серебра озоном.* Реакция протекает по уравнению



К отверстию стеклянной трубки, по которой поступает озонированный кислород, при помощи щипцов подносят серебряную пластинку. Через некоторое время серебро окисляется, в результате чего на пластинке появляется темно-коричневое пятно.

Затем пластинку переносят в пламя с температурой 950° (не выше, чтобы не расплавился металл!) и наблюдают, что происходит с пятном.

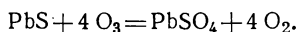
Опыт. *Окисление озоном гидрата окиси свинца.* Уравнение реакции:



Если перед отверстием узкой стеклянной трубочки, по которой поступает озонированный кислород, подержать полоску фильтровальной бумаги, содержащей осадок гидрата окиси свинца, то индикаторная бумага окрашивается в коричневый цвет в результате окисления гидрата окиси двухвалентного свинца.

Гидрат окиси свинца получают взаимодействием 0,5 М раствора ацетата свинца и разбавленного раствора NaOH (или KOH).

Опыт. *Окисление озоном сульфида свинца до сульфата.* Уравнение реакции:



Фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца, держат до ее почернения над склянкой с раствором сероводорода, а затем подносят к узкой трубочке, по которой поступает озонированный кислород.

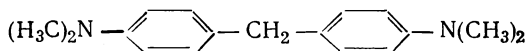
Под влиянием окисления озоном темный цвет сульфида свинца исчезает; однако бумага снова чернеет под действием сероводорода.

Опыт. *Окисление резины озоном.* При пропускании через узкую резиновую трубку озонированного кислорода озон, окисляя резину, разрушает ее макромолекулярное строение; на трубке появляются продольные трещины, и она начинает распадаться на куски.

Кроме резины, озон окисляет и другие органические соединения с двойной связью; окислению подвергаются жиры, корковые пробки и т. п.

Поэтому краны приборов, применяемых для получения озона, никогда не смазывают жирами, а при сборке прибора пользуются парафинированными корковыми пробками.

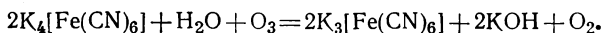
Опыт. Реакция Арнольда. Если поднести к отверстию узкой стеклянной трубки, из которой поступает озонированный кислород, полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором тетраметил-диаминодифенилметана



в метиловом спирте, бумага окрашивается в фиолетовый цвет.

Для наглядного сравнения полоски фильтровальной бумаги, смоченной тем же раствором, держат над склянкой с хлорной водой (окрашивается в синий цвет), над склянкой с бромной водой (синий цвет), над пробиркой с раствором уксусной кислоты и нитрита натрия (желтый цвет) и над пробиркой с перекисью водорода (не окрашивается).

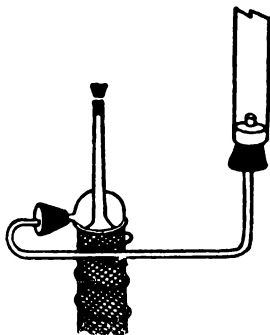
Опыт. Окисление озоном железистосинеродистого калия. Реакция протекает по уравнению



При пропускании озонированного кислорода через желтый раствор железистосинеродистого калия происходит окисление озоном и окраска становится красновато-коричневой.

РАЗЛОЖЕНИЕ ОЗОНА

Опыт. Разложение озона при нагревании. Отводную трубку озонатора при помощи короткой широкой стеклянной трубки и двух парафинированных корковых пробок соединяют с узкой стеклянной трубкой длиной 20 см.



Р и с. 127

При работающем озонаторе с помощью индикаторной иодкрахмальной бумаги устанавливают присутствие озона. Если узкую стеклянную трубку нагревать, то присутствие озона не обнаруживается.

Опыт. *Каталитическое разложение озона.* Отводную трубку какого-либо озонатора (например, озонатора Сименса) при помощи узкой стеклянной трубки и двух парафинированных корковых пробок соединяют со стеклянной трубкой длиной 20 см и диаметром 12 мм, как показано на рис. 127.

Вводя в широкую трубку попеременно слой стеклянной ваты с порошком двуокиси марганца или свинца (10 см) или слой активированного гранулированного угля, убеждаются, что, проходя через них, озон разлагается.

Разложение озона сопровождается выделением тепла и увеличением объема газа.

ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНА

Как сильный окислитель, озон убивает микроорганизмы и поэтому применяется для обеззараживания воды и воздуха, для отбеливания соломы, перьев, в качестве окислителя в органической химии, при получении озонидов, а также как средство, ускоряющее старение коньяков и вин.

ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА H_2O_2

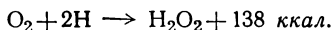
Впервые перекись водорода была получена в 1818 г. Тенаром при взаимодействии перекиси бария с соляной кислотой.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В свободном состоянии H_2O_2 встречается в нижних слоях атмосферы, в атмосферных осадках (при грозовых разрядах около 11 мг на 60 кг воды), как продукт медленного окисления органических и неорганических веществ, как промежуточный продукт ассимиляции и диссимиляции и в соках некоторых растений.

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. *Получение перекиси водорода катодным восстановлением молекулярного кислорода водородом.* Реакция протекает по уравнению



Прибор собирают в соответствии с рис. 128. Электролитической ванной служит стакан емкостью 250—300 мл, заполненный серной кислотой (уд. вес 1,2—1,25) и накрытый асбестовой пластинкой.

Сквозь пластинку пропускают анод и стеклянный цилиндр диаметром 3 см, внутри которого находится катод, а также стеклянную трубку, по которой из газометра или баллона поступает

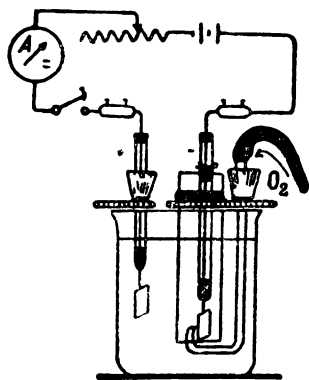
чистый кислород. Подающая кислород трубка с оттянутым кончиком проходит снизу под цилиндр и заканчивается у самого катода.

Вблизи анода в асбестовой пластинке проделывают еще одно отверстие для удаления кислорода, выделяющегося у анода.

Анодом служит платиновая пластинка, расположенная на более высоком уровне по сравнению с катодом. Катод изготавливается из платиновой или палладиевой пластинки.

Источником электрической энергии является батарея аккумуляторов напряжением 10 в.

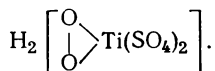
После сборки прибора берут пипеткой из анодного пространства 10 мл электролита, выливают его в стакан и добавляют несколько



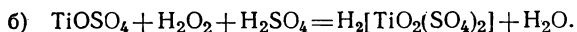
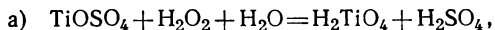
Р и с. 128

капель раствора сульфата титанила (см. стр. 249). Никакого окрашивания в этом случае не происходит.

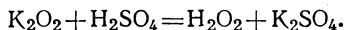
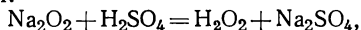
Через 5—10 минут после начала электролиза при силе тока 4—5 а и пропускании сильной струи кислорода выключают ток и берут пробу электролита. На этот раз при добавлении сульфата титанила электролит окрашивается в желто-оранжевый цвет; это объясняется образованием пероксодисульфатотитановой кислоты



При более длительном электролизе пробы на сульфат титанила дают более интенсивное окрашивание. При этом имеют место следующие реакции:



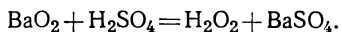
Опыт. *Получение перекиси водорода действием на щелочные перекиси (Na_2O_2 или K_2O_2) разбавленных кислот.* Реакция протекает по уравнениям:



Опыт проводят в пробирке. Получение этим способом перекиси водорода не очень удобно из-за трудности ее отделения от щелочных сульфатов.

Нельзя также рекомендовать получение перекиси водорода действием воды на щелочные перекиси, так как в этих реакциях перекись водорода является только промежуточным соединением, которое в присутствии щелочей разлагается на кислород и воду; поэтому реакция взаимодействия щелочных перекисей и воды лежит в основе одного из мокрых способов получения кислорода.

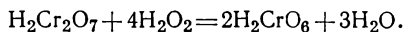
Опыт. *Получение перекиси водорода из перекиси бария действием серной кислоты.* Уравнение реакции:



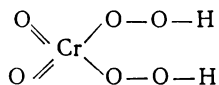
В стакан наливают 120 мл воды, добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и погружают его в кристаллизатор со смесью льда и соли. Положив в стакан немного льда при 0°C , постепенно при непрерывном помешивании добавляют суспензию перекиси бария, которую получают растиранием в ступке 15 г BaO_2 с 30 мл ледяной воды. Суспензия является гидратом перекиси бария $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

После отфильтрования сульфата бария получают 3—5%-ный раствор перекиси водорода. Небольшой избыток кислоты не мешает получению перекиси.

Присутствие перекиси водорода открывают следующим образом: наливают в пробирку 2 мл испытываемого раствора и 2 мл H_2SO_4 , приливают эфира (слой толщиной 0,5 см) и добавляют несколько капель раствора хромата калия. В присутствии перекиси водорода в кислой среде хроматы (а также и бихроматы) образуют интенсивно окрашенные надхромовые кислоты, при этом протекает реакция



Надхромовая кислота H_2CrO_6 со структурной формулой

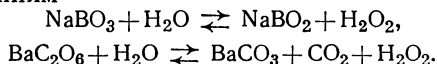


окрашена в синий цвет и разлагается уже при комнатной температуре; поэтому окраска раствора быстро исчезает. Эфир экстрагиру-

ет кислоту из раствора при встряхивании и делает ее более устойчивой.

Перекисные соединения хрома восстанавливаются до соединений трехвалентного хрома (зеленого цвета) с выделением кислорода.

Опыт. Перекись водорода можно также получить при гидролизе пербората натрия и перкарбоната бария. При этом реакция протекает по уравнениям



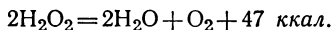
СВОЙСТВА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

В обычных условиях перекись водорода представляет собой бесцветную жидкость, без запаха, с неприятным металлическим вкусом.

В максимальной концентрации — это сиропообразная жидкость с удельным весом 1,5. В толстом слое имеет голубой цвет.

В воде, этиловом спирте, этиловом эфире растворяется в любых соотношениях. В продаже перекись водорода обычно встречается в виде 3%-ного и 30%-ного раствора в дистиллированной воде. Последний носит название «пергидроль». Под давлением 26 мм рт. ст. кипит при 69,7°. Затвердевает при -2° .

Более устойчивыми являются разбавленные растворы перекиси водорода; что касается концентрированных растворов, то они разлагаются со взрывом по уравнению



Разложению перекиси водорода благоприятствуют свет, тепло, некоторые неорганические и органические вещества, шероховатость стекла и следы пыли.

Из неорганических веществ перекись водорода разлагают окислы (MnO_2 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3), щелочные гидраты окислов NaOH , KOH , Ba(OH)_2 в присутствии примесей, гидратированные соли ионов Cu^{2+} , Co^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} и др., ионы трехвалентных металлов Fe^{3+} , Al^{3+} , металлы в сильно измельченном, особенно в коллоидальном, состоянии (Au , Ag , Pt), соединения кремния, в том числе и входящие в состав стекла.

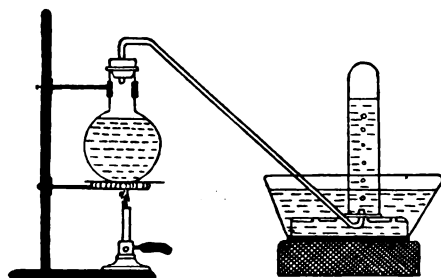
К органическим веществам, разлагающим перекись водорода, относится кровь, активизирующая разложение благодаря содержащемуся в ней ферменту каталазе, тогда как другой ее фермент, пероксидаза, содействует отщеплению от перекиси кислорода в присутствии окисляющихся веществ.

Каталитическое разложение H_2O_2 в присутствии щелочей, двуокиси марганца и коллоидного раствора серебра описано в разделе «Получение кислорода мокрыми способами».

Опыт. *Разложение перекиси водорода под влиянием тепла.* Колбу емкостью 200—250 мл наполняют почти полностью раствором перекиси водорода; закрывают пробкой с газоотводной трубкой, кончик которой опускают в кристаллизатор с водой (рис. 129). После удаления из прибора воздуха нагревают колбу и собирают в наполненный водой цилиндр выделяющийся кислород.

Ток кислорода регулируют усилением или ослаблением нагревания колбы.

Присутствие кислорода открывают с помощью тлеющей лучинки.



Р и с. 129

Опыт. *Каталитическое разложение перекиси водорода.* В три рюмки наливают примерно одинаковое количество пергидроля (30%-ного раствора перекиси водорода). В первую рюмку добавляют двуокиси марганца, во вторую — платиновой черни, а в третью — несколько капель крови.

Лучше всего идет разложение в третьей рюмке, куда была добавлена кровь. Если к крови добавить цианистого натрия, а затем пергидроля, кислород выделяется слабо.

Экспериментально установлено, что коллоидная платина и катализа отравляются одними и теми же веществами, например HCN, KCN, NaCN, CO, I₂, H₂S, CS₂ и др. Отравление катализаторов объясняется тем, что их большая поверхность адсорбирует значительное количество отравляющих веществ. В этом случае отравляющие вещества изолируют активную поверхность катализатора от реагирующего вещества и катализатор теряет способность ускорять реакцию.

Опыт. *Каталитическое разложение перекиси водорода в щелочной среде.* Для получения светящейся в темноте воды готовят четыре раствора:

1) растворяют 1 г порошка пирогаллола $C_6H_3(OH)_3$ в 10 мл дистиллированной воды;

2) растворяют 5 г K_2CO_3 в таком же количестве дистиллированной воды;

3) берут 10 мл 35—40%-ного раствора формальдегида CH_2O ;
 4) берут 15 мл 30%-ного раствора перекиси водорода (пергидроля).

Сливают первые три раствора в один стакан и помещают его в темное место на металлический поднос.

Когда глаза приспособятся к темноте, вливают в стакан пергидроль при непрерывном помешивании. Жидкость начинает как бы кипеть, пенится и светится желто-оранжевым светом, переливаясь блестящей пеной.

Выделение света при химических реакциях, протекающих без заметного выделения тепла, называется хемилюминесценцией. Выделяющийся при хемилюминесценции свет чаще всего бывает красного или желтого цвета. В настоящем опыте хемилюминесценция объясняется окислением пирогаллола перекисью водорода в щелочной среде. Выделяемая при окислении энергия почти целиком преобразуется в световую, хотя небольшое ее количество выделяется и в виде тепловой энергии, которая нагревает содержимое стакана и вызывает частичное испарение формальдегида (распространяется резкий запах).

Вместо пирогаллола можно пользоваться гидрохиноном, резорцином или фотографическими проявителями.

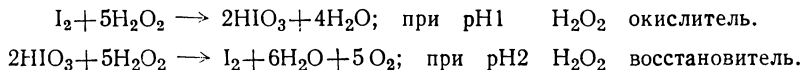
Перекись водорода можно сделать более устойчивой, если добавить к ней небольшое количество одного из следующих веществ (стабилизаторов): барбитуровой, мочеви, фосфорной, серной кислот, фосфата натрия, мочевины, фенацетина и др.

Перекись водорода — очень слабая кислота (слабее угольной). Кислотные свойства ее можно установить при помощи нейтрального раствора лакмуса.

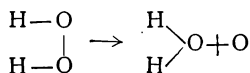
Перекиси водорода соответствуют два вида солей: гидроперекиси (NaHO_2 , KHO_2) и перекиси (Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2).

В химических реакциях перекись водорода может выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя.

Иногда очень незначительное изменение pH приводит к радикальному изменению окислительно-восстановительной функции перекиси водорода. В качестве примера можно привести следующие реакции:



Как окислитель перекись водорода распадается следующим образом:

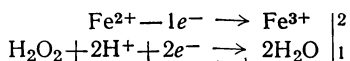
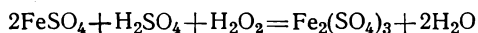


(выделяющиеся атомы кислорода реагируют с восстановителем, переходя в отрицательно заряженный двухвалентный кислород).

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

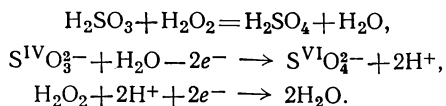
Окисление отрицательно заряженного иона иода перекисью водорода описано в разделе, посвященном получению свободного иода. (Этой реакцией пользуются для определения следов перекиси водорода.)

Опыт. Окисление перекисью водорода иона двухвалентного железа в ион трехвалентного железа. Уравнение реакции:



В пробирку со свежеприготовленным зеленым раствором FeSO_4 приливают разбавленной серной кислоты и 3%-ного раствора перекиси водорода. Благодаря окислению двухвалентного иона железа в трехвалентный цвет раствора изменяется и становится желтым. Присутствие трехвалентного иона железа можно установить с помощью иона роданида, так как роданид трехвалентного железа интенсивно окрашен в кроваво-красный цвет (реакция очень чувствительна).

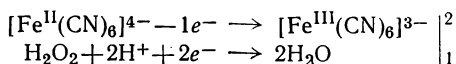
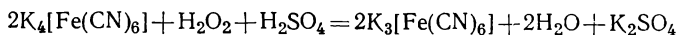
Опыт. Окисление перекисью водорода сернистой кислоты (сульфитов) в серную кислоту (сульфаты). Реакция протекает по уравнению



Если к водному раствору сернистого газа (сернистой кислоты) добавить перекиси водорода, то сернистая кислота окисляется в серную.

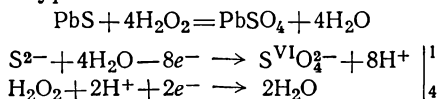
Для того чтобы убедиться в образовании серной кислоты, можно воспользоваться тем, что BaSO_3 растворяется в минеральных кислотах, в то время как BaSO_4 в них мало растворим.

Опыт. Окисление перекисью водорода железистосинеродистого калия. Уравнение реакции:

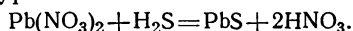


Если в пробирку с желтым раствором железистосинеродистого калия добавить немного разбавленной H_2SO_4 и 3%-ного раствора H_2O_2 , то раствор в пробирке окрашивается в буро-красный цвет, характерный для железосинеродистого калия.

Опыт. Окисление перекисью водорода сернистого свинца. Реакция протекает по уравнению



К раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [или $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] добавляют водного раствора сероводорода; выпадает черный осадок сернистого свинца. Реакция идет по уравнению



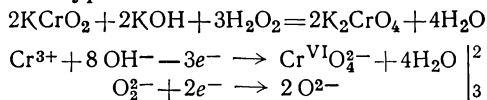
К тщательно промытому декантацией осадку сернистого свинца добавляют 3%-ного раствора перекиси водорода; окисляясь в сульфат свинца, осадок становится белым.

На этой реакции основано обновление почерневших от времени картин (из-за образования на них сернистого свинца).

Опыт. Окисление перекисью водорода индиго. При кипячении в пробирке 5—6 мл разбавленного раствора индиго и 10—12 мл 3%-ного или более крепкого раствора перекиси водорода наблюдается обесцвечивание раствора индиго.

ОКИСЛЕНИЕ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

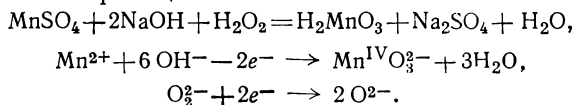
Опыт. Окисление перекисью водорода хромитов в хроматы. Реакция протекает по уравнению



К зеленому раствору хромита щелочного металла приливают перекиси водорода; происходит окисление хромита в хромат, и раствор становится желтым.

Хромит щелочного металла получают действием щелочи (в избытке) на раствор соединения трехвалентного хрома (см. окисление бромной водой в щелочной среде).

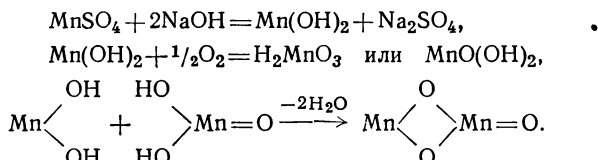
Опыт. Окисление перекисью водорода солей двухвалентного марганца. Уравнение реакции:



К бесцветному (или слабо розовому) раствору какого-либо соединения двухвалентного марганца приливают щелочь. Выпадает белый осадок гидрата закиси марганца, который даже в присутствии следов кислорода окисляется в гидрат двуокиси марганца, и осадок становится бурым.

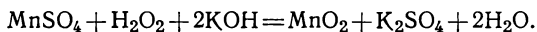
Гидрат закиси в присутствии гидрата двуокиси марганца образует окись марганца.

Описанные выше реакции протекают следующим образом:



В присутствии перекиси водорода окисление гидрата закиси в гидрат двуокиси марганца протекает очень быстро.

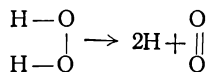
При нагревании окисление солей двухвалентного марганца перекисью водорода идет до образования двуокиси марганца по уравнению



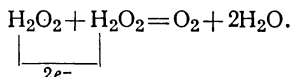
ПЕРЕКИСЬ ВОДОРОДА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ

В целом ряде реакций перекись водорода служит восстановителем как в щелочной, так и в кислой среде.

Как восстановитель перекись водорода разлагается следующим образом:

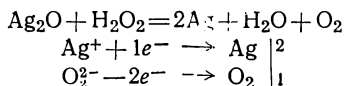


Так как перекиси могут быть как окислителями, так и восстановителями, электроны перекисей могут переходить от одной молекулы к другой:

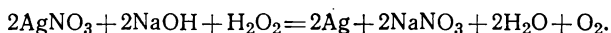


Восстановление перекисью водорода KMnO_4 и MnO_2 в кислой среде и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в щелочной среде описано в разделе получения кислорода мокрым способом.

Опыт. Восстановление перекисью водорода темно-бурой окиси серебра до металлического серебра. Реакция протекает по уравнению:



Наливают в пробирку 2 мл разбавленного раствора AgNO_3 , 4—6 мл 3%-ного раствора H_2O_2 и 2—3 мл разбавленного раствора NaOH . Образуется черный осадок металлического серебра по суммарному уравнению реакции

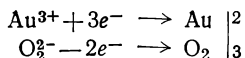
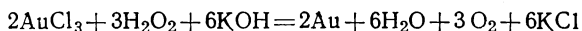


При действии щелочей на растворы солей серебра вместо неустойчивого гидрата окиси серебра выпадает темно-коричневый осадок окиси серебра (это свойство характерно и для гидратов окисей других благородных металлов).

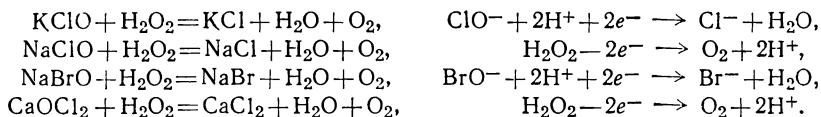
В избытке щелочей окись серебра нерастворима.

Опыт. Восстановление перекисью водорода соединений золота. Восстановление может протекать как в кислой, так и в щелочной среде.

В пробирку с небольшим количеством раствора хлорного золота добавляют немного раствора щелочи и 3%-ного раствора перекиси водорода. Происходит мгновенное восстановление иона трехвалентного золота до свободного золота:

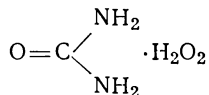


Опыт. Восстановление перекисью водорода гипохлоритов и гипобромитов. Уравнения реакций:



Эти реакции лежат в основе пробирочных опытов получения кислорода.

Продукты присоединения перекиси водорода. Таким веществом является гипероль — продукт присоединения перекиси водорода к мочеvine:



Это соединение в кристаллическом состоянии стабилизируется следами лимонной кислоты. При простом растворении в воде образуется перекись водорода.

Хранение перекиси водорода. Перекись водорода хранят в темном и холодном месте в парафиновых (или стеклянных парафинированных внутри) сосудах, закупоренных парафиновой пробкой.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

3%-ный раствор перекиси водорода применяют в медицине в качестве дезинфицирующего средства, для полоскания горла и промывания ран; в промышленности применяют для отбеливания соломы, перьев, клея, слоновой кости, мехов, кожи, текстильных волокон, шерсти, хлопка, натурального и искусственного шелка. 60%-ный раствор применяют для отбеливания жиров и масел.

По сравнению с хлором перекись водорода как отбеливающее средство обладает большими преимуществами. Она применяется для производства перборатов (например, пербората натрия, являющегося активно действующим веществом в отбеливающих препаратах).

Сильно концентрированные растворы перекиси водорода (85—90%) в смеси с некоторыми горючими веществами применяются для получения взрывчатых смесей.

ВОДА H_2O

Первым синтезировал воду при сжигании водорода Кавендиш в 1781 г.; ее весовой состав был точно установлен Лавуазье в 1783 г., а объемный состав — в 1805 г. Гей-Люссаком.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Вода является самым распространенным соединением водорода; она покрывает две трети поверхности земного шара, заполняя океаны, моря, озера, реки. Много воды находится в земной коре, а в виде паров — в атмосфере.

Самой чистой природной водой является вода атмосферных осадков, самой загрязненной примесями является вода морей и океанов. По своей природе примеси могут быть неорганическими и органическими. В воде они могут находиться в растворенном, и во взвешенном состоянии.

Примеси воды являются: свободный углекислый газ, азот, кислород, $CaCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $MgCO_3$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, хлориды щелочных металлов, кремневая кислота и ее соли щелочных и щелочно-земельных металлов, окислы железа, алюминия, марганца, соли щелочных и щелочноземельных металлов азотной, азотистой и фосфорной кислот, микроорганизмы и различные органические вещества в коллоидном состоянии.

Минеральные воды, кроме этих примесей, содержат сероводород, сульфаты, соли борной, мышьяковой, фтористоводородной, бромистоводородной, иодистоводородной и других кислот.

Вода, содержащая бикарбонаты и сернокислые соли щелочно-земельных металлов, называется жесткой.

Опыт. При помощи иона Ba^{2+} устанавливают в любой природной воде присутствие ионов SO_4^{2-} , при помощи иона Ag^+ — присутствие иона Cl^- , а выпариванием в чашке 500 мл воды — наличие сухого остатка.

ПОЛУЧЕНИЕ

Получение воды описано в разделе, посвященном химическим свойствам водорода (горение водорода). Вода образуется при соединении водорода с кислородом под действием электрического разряда; получение воды описано также в разделах, посвященных устройству эвдиометров и восстановлению окислов водородом.

Воду можно получить при нагревании веществ, содержащих кристаллизационную воду, например: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; в качестве побочного продукта она образуется при реакциях нейтрализации, окислительно-восстановительных и других реакциях.

Для получения больших количеств химически чистой воды не пользуются ни одним из описанных выше способов ее получения, а прибегают к очистке различными способами очень распространенной природной воды.

ОЧИСТКА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

Физические примеси отделяют фильтрованием через обычный или складчатый фильтр, пористую керамическую или стеклянную пластинку или через стеклянную вату.

Для удержания примесей, сообщающих воде жесткость, воду пропускают через пермутитовые фильтры, а для освобождения от красящих веществ — через активированный уголь.

Удаление растворенных в воде примесей достигается в процессе дистилляции. На рис. 130 изображен простейший прибор для дистилляции, состоящий из колбы Вюрца, холодильника и приемника.

Чтобы не разбирать каждый раз прибор и избежать соединений при помощи пробок, рекомендуется пользоваться прибором, изготовляемым из иенского стекла (рис. 131).

Равномерное кипение при дистилляции достигается благодаря тому, что в колбу предварительно помещают немного пористого фарфора.

Полученная таким способом вода содержит в растворенном состоянии газы, например CO_2 , и очень небольшое количество силикатов (образующихся в результате растворения стекла холодильника конденсатом воды).

Для удаления газов (например, CO_2) наливают 750 мл дистиллированной воды в колбу емкостью 1000 мл, бросают в нее несколько кусочков капиллярных трубок и кипятят в течение 30—40 минут. По окончании кипячения закрывают колбу пробкой, в которую вставляют трубку с натронной известью (смесью CaO и NaOH). Натронная известь поглощает углекислый газ из воздуха, который может попасть в дистиллированную воду после ее охлаждения.

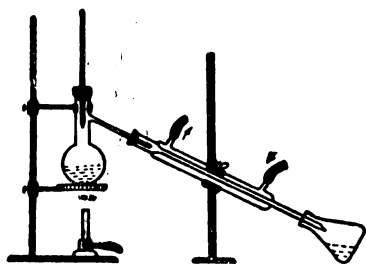


Рис. 130

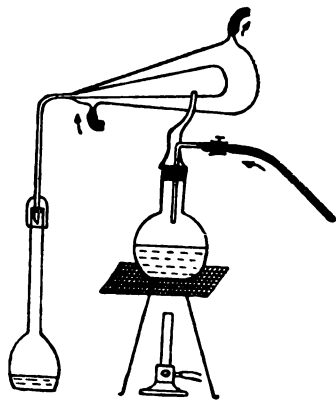


Рис. 131

Поскольку в химической лаборатории на приготовление растворов и промывку осадков расходуется большое количество дистиллированной воды, ниже описываются несколько аппаратов непрерывной дистилляции.

Перегонный аппарат Калещинского (рис. 132) состоит из реторты с боковым тубусом и изогнутой шейкой, соединенной со спиральным холодильником.

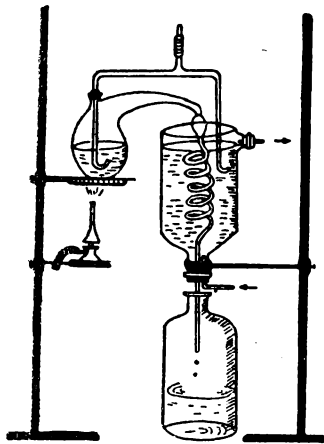
Постоянный уровень воды в реторте и холодильнике поддерживается при помощи сифона.

Перед началом опыта через боковую трубку, на которую должна быть надета резиновая трубка, засасывают в сифон воду и закрывают резиновую трубку зажимом или плотно вставляют в нее стеклянную палочку.

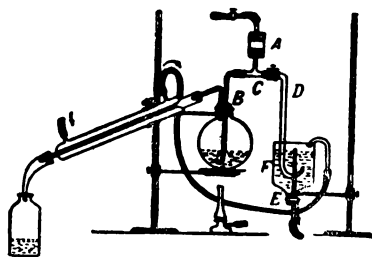
Чтобы обеспечить равномерное кипение, перед началом перегонки в реторту кладут несколько кусочков пористого фарфора, а к концу боковой трубки сифона присоединяют колбу, в которую будут собираться пузырьки воздуха, попавшие в сифон при нагревании воды (пузырьки воздуха в сифоне могут нарушить нормальное питание реторты водой).

Этот небольшой аппарат может действовать непрерывно довольно длительное время, не требуя специального ухода.

Перегонный аппарат Верховского (рис. 133). Описание прибора: широкая трубка *A* служит для собирания пузырьков воздуха, выделяющихся из воды при ее нагревании. Она при наполнении сифона *B*, *C*, *D* почти полностью наполняется водой. Слянка *F* с отрезанным дном закрыта пробкой с пропущенной через нее трубкой *E* (для удаления из слянки излишней воды). Все части



Р и с. 132



Р и с. 133

аппарата соединяются между собой при помощи резиновых пробок и трубок. Вода из водопроводного крана попадает в холодильник, оттуда — в слянку *F*, затем — в сифон *B*, *C*, *D* и перегонную колбу. Одинаковый уровень воды в колбе и слянке поддерживается при помощи сифона *B*, *C*, *D*. Нормальное функционирование этого, как и предыдущего, аппарата обеспечивается непрерывным поступлением воды из водопроводного крана.

Кроме описанных, существует еще целый ряд других, более сложных аппаратов. Предпочтение отдается аппаратам, сделанным из ненского стекла, в которых отдельные части соединены не пробками, а шлифами. Можно пользоваться также металлическими аппаратами, нагреваемыми электричеством или газом.

Дистиллированная вода может быть однократной, двойной и многократной дистилляции.

СВОЙСТВА ВОДЫ

Вода может находиться в твердом, жидком и газообразном состоянии. Переход из одного состояния в другое обуславливается температурой и давлением.

Опыт. Различие между паром и туманом. В колбу емкостью 100 мл наливают небольшое количество воды; в шейку колбы вставляют стеклянную трубку длиной 5 см и диаметром 6 мм со слегка оттянутым внешним концом. Установив колбу на треножник, покрытый асбестовой сеткой, нагревают ее до интенсивного кипения воды. Образующиеся пары воды незаметны как в колбе, так и у отверстия трубки, но над колбой образуются клубы тумана (капелек конденсированного пара). Для равномерного кипения воды внутри колбы помещают несколько кусочков пористого фарфора или стеклянных бусинок.

Конец трубки сильно оттягивать не надо, так как при этом может создаться высокое давление и тогда колба лопнет.

Чистая вода во всех агрегатных состояниях бесцветна. Водяные пары невидимы.

Опыт. Пары видимые и невидимые. На столе устанавливают четыре большие склянки. В первую наливают немного воды, во вторую — брома, в третью — спирта и в четвертую — бензина.

Через некоторое время воздух в каждой склянке насыщается парами соответствующей жидкости. В склянке с бромом пары видимы, в склянках с водой, спиртом и бензином они невидимы; в склянках со спиртом и бензином их можно обнаружить по запаху.

Плотность чистой воды при $+4^{\circ}\text{C}$ и давлении 760 мм рт. ст. принимают за единицу.

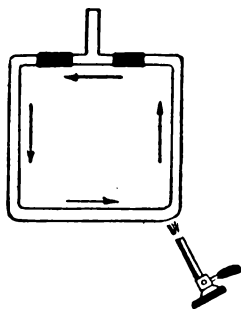
Опыт. Подтверждение того, что плотность теплой воды меньше, чем воды при $+4^{\circ}\text{C}$. Для опыта пользуются стеклянной трубкой, согнутой в виде квадрата, с длиной каждой стороны около 25 см (рис. 134). Оба конца трубки соединяют при помощи двух кусочков резиновой трубки со стеклянной Т-образной трубкой. Весь прибор наполняют холодной водой, из которой предварительно кипячением должен быть удален воздух, и закрепляют в штативе в указанном на рисунке положении. В Т-образную трубку добавляют несколько капель чернил, раствора KMnO_4 , метиленовой сини или флуоресцеина и наблюдают, как диффундирует краситель в обе стороны. Затем нагревают прибор у одного из углов и замечают, как нагретая вода, став более легкой, начинает подниматься вверх и вся жидкость в трубке начинает перемещаться в направлении, обозначенном на рисунке стрелками. Краситель из Т-образной трубки начинает перемещаться в сторону, противоположную нагреванию. Если теперь перенести газовую горелку к левому углу, окрашенная вода начинает перемещаться слева направо. Этот прибор служит моделью центрального отопления.

Плотность льда меньше, чем воды при $+4^{\circ}\text{C}$, поэтому он плавает на жидкой воде.

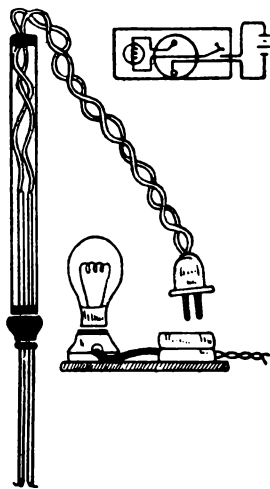
Опыт. Проверка слабой теплопроводности воды. Взяв пробирку за нижний конец, нагревают в ней воду. Вода у отверстия пробирки начинает кипеть, оставаясь холодной в нижнем ее конце, за который держат пробирку рукой.

Электропроводность чистой воды очень низкая, т. е. чистая вода — плохой проводник электричества.

Опыт. Для изучения электропроводности чистой воды и растворов различных электролитов и неэлектролитов пользуются специальным прибором.



Р и с. 134



Р и с. 135

Основными частями прибора для определения электропроводности жидкостей являются: два электрода, ламповый цоколь с электрической лампой, штепсельная розетка, штепсельная вилка, прерыватель, источник электрического тока и электропровод.

Электроды могут быть платиновыми, угольными или медными; лампы могут быть разной мощности, но предпочитают пользоваться лампами, применяемыми для карманных фонарей; источником тока могут быть 1—2 аккумулятора или выпрямители, а также трансформаторы, соединенные с электрической сетью и дающие напряжение 3—4 в.

Электроды включают при помощи штепсельной вилки. Вместо цоколя с электрической лампой можно использовать электрический звонок. Обычно прибор (цоколь с электрической лампой, штепсельную розетку и прерыватель) монтируют на одной доске по схеме, показанной на рис. 135.

Платиновые электроды (рис. 135). Берут электрический медный шнур длиной 1 м и очищают один конец от изоляции (на 2 см). К очищенным концам провода припаивают платиновые проволоочки длиной 1,5—2 см и диаметром 0,5 мм.

Припайку платиновых проволоочек к медным производят с помощью буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и расплавленного серебра (пластинки). Оба медных провода с платиновыми кончиками вводят (каждый отдельно) в стеклянные трубки длиной 20 см. Стеклянные трубки подбирают такого диаметра, чтобы провод с изоляцией заполнил трубку. Платиновые проволоочки на 1 см выводят из стеклянных трубок и загибают в противоположные стороны. Кончики трубок закрывают тонко измельченным асбестом и запаивают.

На расстоянии 8 см снизу обе стеклянные трубки плотно соединяют одной резиновой трубкой и вставляют в стеклянную трубку длиной 20 см и диаметром 12 мм с таким расчетом, чтобы пара стеклянных трубок с проводами на 12 см выходила из широкой трубки.

На нижний конец широкой трубки надевают резиновое кольцо, а верхний конец закрывают резиновой пробкой, через которую пропускают электрический шнур, согнув его в верхнем конце широкой трубки перед тем, как пропустить его через пробку, чтобы при натяжении не сорвать платиновую проволочку. На внешнем конце шнура прикрепляют штепсельную вилку. Чтобы защитить платиновые электроды от порчи, после опыта на них надевают предохранительную трубку или пробирку.

Угольные электроды. В качестве электродов служат угольные стержни длиной 10—12 см и диаметром 0,6—0,8 см с металлическим колпачком в верхнем конце для соединения с источником электрического тока.

Электроды укрепляют в пробковом кружке (или резиновой пробке), в который вставляют также небольшую капельную или простую воронку (рис. 136).

На нижнем конце электродов делают метку, до которой необходимо наливать в сосуд жидкость при погружении в нее электродов.

Медные электроды. Две медные проволоки длиной 10—12 см и диаметром 0,5—0,8 см.

Оба электрода, как и предыдущие, укрепляют в пробковый кружок, в который вставляют также и капельную воронку.

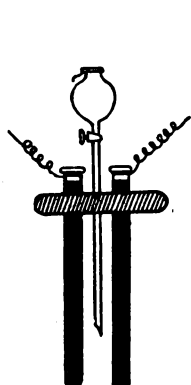
Для определения электропроводности жидкость можно налить в пробирку, стакан, цилиндр, склянку или банку в зависимости от размеров применяемых электродов.

Для проведения опыта электроды погружают в жидкость и включают в электрическую цепь, соединенную последовательно с электрической лампой (звонком) и через выключатель с источником электрической энергии.

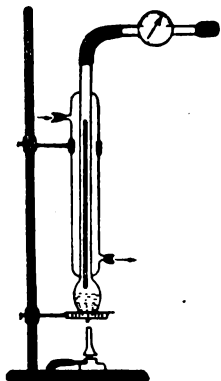
Если при включении тока лампочка загорается (или звонит звонок), значит жидкость является хорошим проводником электричества.

Всякий раз перед испытанием электропроводности новой жидкости электроды, сосуд, в который наливают испытываемую жидкость, и воронку тщательно промывают дистиллированной водой, спиртом, эфиром, хлороформом, толуолом или иным растворителем и протирают фильтровальной бумагой.

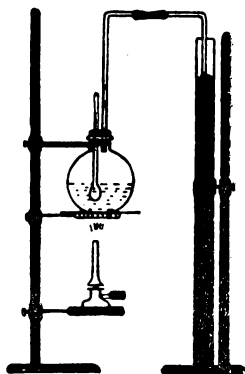
Обычно в лаборатории проверяют электропроводность следующих жидкостей: дистиллированной воды, разбавленных растворов HCl , H_2SO_4 , NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaCl и сахара.



Р и с. 136



Р и с. 137



Р и с. 138

Чтобы показать, что электропроводность связана с присутствием ионов, достаточно продемонстрировать следующее:

раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$ + фенолфталеин проводит электрический ток;
раствор H_2SO_4 проводит электрический ток.

Если теперь к раствору $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с фенолфталеином, находящемуся в сосуде для измерения электропроводности, приливать через капельную воронку разбавленный раствор H_2SO_4 , начинает выпадать осадок, свет лампочки постепенно тускнеет и наконец совсем гаснет; красная окраска раствора, обусловленная фенолфталеином, исчезает. Если после этого продолжать прибавлять по каплям серную кислоту, лампочка вновь загорается.

При атмосферном давлении (760 мм рт. ст.) вода кипит при 100° .

Если изменяется давление, изменяется и температура кипения воды.

Опыт. Кипение воды при пониженном давлении. Прибор собирают в соответствии с рис. 137. Он состоит из холодильника Либиха с внутренней трубкой из толстого и прочного стекла, заканчиваю-

щейся внизу небольшой колбочкой. В противоположном от колбочки конце трубки должен быть крючок для подвешивания термометра.

В колбочку холодильника наливают немного воды, подвешивают термометр таким образом, чтобы его шарик с ртутью находился в воде колбочки, и укрепляют холодильник в вертикальном положении на штативе.

Внутреннюю трубку холодильника через предохранительный сосуд и манометр соединяют с водоструйным насосом.

В начале опыта пропускают через холодильник воду и слегка нагревают колбочку, внимательно наблюдая за температурой и давлением, при которых начнет кипеть вода. Очень сильного вакуума в этом опыте допускать не следует во избежание растрескивания трубок.

Опыт. *Кипение воды при давлении выше атмосферного.* Прибор собирают в соответствии с рис. 138.

Колбу для прибора берут широкогорлую, круглодонную, из толстого и высококачественного стекла емкостью 500 мл.

В колбу наливают 250 мл предварительно прокипяченной воды. Колбу закрепляют в штативе и закрывают резиновой пробкой, через которую пропускают две стеклянные трубки. Одна трубка, диаметром 6—7 мм, заканчивается пузырьком такого размера, чтобы он прошел через горло колбы. Вторая трубка, диаметром 6 мм начинается у нижнего обреза пробки; снаружи она согнута под углом 90° и при помощи толстостенной резиновой трубки соединена с другой, согнутой под прямым углом стеклянной трубкой, опущенной почти до дна в цилиндр со ртутью высотой 90—100 см и диаметром 1,5—2 см.

В пузырек помещают несколько кусочков пористого фарфора и наполняют до половины водой.

При указанном количестве ртути воздух в колбе находится под давлением более двух атмосфер.

Чтобы трубку, опущенную в цилиндр со ртутью, не выбросило, ее закрепляют в зажиме штатива.

После сборки прибора нагревают колбу с водой. В начале закипает вода в пузырьке, находящаяся под атмосферным давлением, и гораздо позднее закипает вода в колбе, находящаяся под давлением более двух атмосфер.

Для опыта пользуются круглодонными колбами, так как они более устойчивы к повышенному давлению.

При проведении опыта работают осторожно, ведя наблюдение на некотором расстоянии, так как при давлении 2—3 атм колба может лопнуть.

Вода участвует в следующих химических реакциях: в реакциях, в которых она проявляет окислительные свойства, в реакциях

гидролиза, гидратации, присоединения, замещения и в реакциях, в которых вода играет роль катализатора.

В опытах получения водорода рассматривалось окислительное действие воды на натрий, калий, кальций, магний, алюминий, железо и углерод.

В разделах, посвященных бром и иоду, описаны опыты получения бромистого и иодистого водорода путем гидролиза галогенидов фосфора.

При рассмотрении свойств хлора, брома и хлористого водорода говорилось о гидратации, которая протекает как реакция присоединения.

В опытах, иллюстрирующих соединение водорода с хлором или иода с цинком, показаны каталитические свойства воды.

Химические реакции, протекающие с участием воды, встречаются во многих из описанных опытов.

СЕРА

К	L		M		
s	s	p	s	p	d
2	2	6	2	4	—

Химический знак	S
Атомный номер	16
Атомный вес	32,064
Валентность	II, IV, VI
Зарядность	—2, +4, +6

Сера была известна еще в древности (Гомер и Диоскорид). В свободном состоянии и в виде соединений она применялась в эпоху алхимии.

Греческое название серы — «theion», что означает «божественный», «небесный»; происхождение такого названия объясняется тем, что сера обладает свойством горючести, а огонь в те далекие времена считали даром богов.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Общее содержание серы в земной коре составляет 0,10%.

В свободном состоянии сера встречается в вулканических районах, где она образовалась в результате окисления сероводорода, выделяющегося при извержениях, или в результате разложения находящихся в недрах земли сернистых металлов, которые под действием воды, углекислого газа и так называемых серных бактерий превращаются в сероводород, который затем окисляется до серы. Большие залежи серы находятся на острове Сицилия, на Кавказе, в Сибири, Польской Народной Республике, Японии, Новой Зеландии, Северной Америке, в Румынской Народной Республике (в Тушнаде, Мехадии, Ковасне, в долинах Бузэу, Слэника и Праховы).

Сера содержится в следующих соединениях:

1. В сероводороде и сернистом газе, выделяющихся при вулканической деятельности.

2. В сульфидах:

Ag₂S — серебряный блеск
As₂S₂ — реальгар
As₂S₃ — аурипигмент

Cu₂S — медный блеск
PbS — свинцовый блеск
ZnS — цинковая обманка
Sb₂S₃ — антимонит

FeS₂ — пирит
 HgS — киноварь
 MoS₂ — молибденит
 NiS — миллерит

Ag₃SbS₃ — пираргирит
 Cu₂S·Fe₂S₃
 или FeCuS₂ — халькопирит
 CoAsS — кобальтин
 AsFeS — мышьяковистый
 колчедан

3. В сульфатах:

CaSO₄ — ангидрит
 CaSO₄·2H₂O — гипс
 MgSO₄·H₂O — кизерит
 Na₂SO₄·10H₂O — глауберова соль

SrSO₄ — целестин
 BaSO₄ — барит
 PbSO₄ — англезит
 CaSO₄·Na₂SO₄ — глауберит

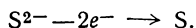
4. Соединения серы содержатся в водах некоторых минеральных источников, морей и океанов, в нефтях, каменном угле, природном газе, в горных породах, в растительных организмах (белковые вещества содержат от 0,8 до 2,4% серы) и животных организмах (организм человека содержит около 0,2% серы в виде различных соединений). Сера находится также в некоторых микроорганизмах (бактериях или водорослях).

К практическим работам подготавливают и экспонируют возможно большее количество серусодержащих минералов.

ПОЛУЧЕНИЕ

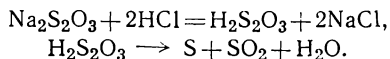
В промышленности серу получают методом Фраша и другими методами.

В лаборатории ее получают преимущественно окислением ионов S²⁻ до свободной серы:



ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ДЕЙСТВИЕМ СОЛЯНОЙ ИЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА РАСТВОР ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнению



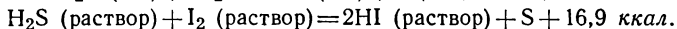
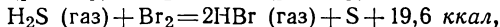
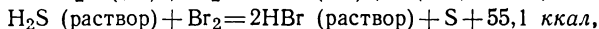
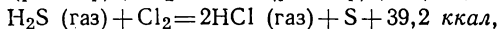
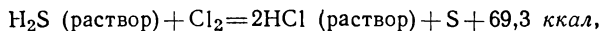
Опыт. В небольшом количестве воды в пробирке растворяют кристаллик Na₂S₂O₃·5H₂O и приливают разбавленной HCl или H₂SO₄.

Помутнение раствора в пробирке происходит в результате выделения коллоидной серы.

Для удаления серы коллоидный раствор кипятят в чашке с мелкими кусочками фильтровальной бумаги, затем фильтруют.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ХЛОРОМ,
БРОМОМ И ИОДОМ**

Уравнения реакций:



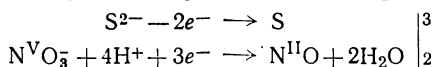
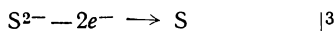
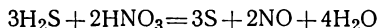
Иод разлагает H_2S только в растворе.

Опыт. К свежеприготовленному раствору сероводорода приливают свежеприготовленной хлорной воды, бромной воды и раствора иода в иодиде. Во всех случаях из-за окисления сероводорода образуется похожий на молоко коллоидный раствор серы.

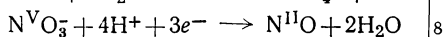
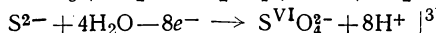
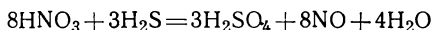
Действие газообразного хлора на сероводородную воду рассматривалось в разделе свойств хлора.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Реакция протекает по уравнению



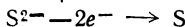
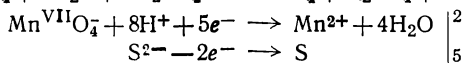
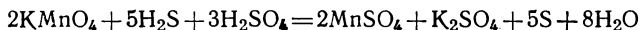
При пользовании дымящей азотной кислотой процесс идет до образования серной кислоты по уравнению



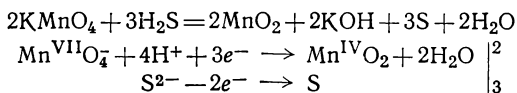
Опыт. К сероводородной воде приливают азотной кислоты; вода мутнеет, становится похожей на молоко из-за образующегося коллоидного раствора серы. Если же несколько капель подогретой концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,40) прибавить в цилиндр, наполненный газообразным H_2S , на стенках цилиндра оседают крупинки серы. Во втором случае реакция протекает с легким взрывом.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ПЕРМАНГНАТОМ
КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

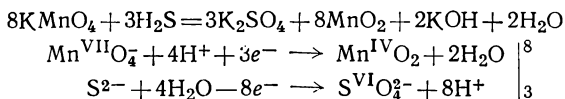
Уравнение реакции:



Обладая кислотными свойствами, сероводород может реагировать следующим образом:



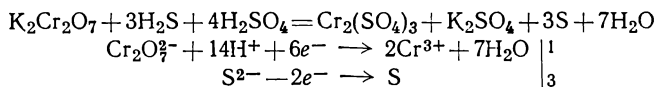
Перманганат калия может окислять сероводород и следующим образом:



Опыт. Коллоидный раствор серы можно получить, если пропускать газообразный сероводород через смесь разбавленных растворов KMnO_4 и H_2SO_4 или добавить сероводородной воды к разбавленному раствору перманганата калия. При этом, кроме появления мути (коллоидной серы), наблюдают исчезновение фиолетовой окраски (характерной для перманганата) в связи с образованием бесцветного раствора соли двухвалентного марганца или появление темно-коричневого окрашивания (характерного для двуокиси марганца).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА БИХРОМАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

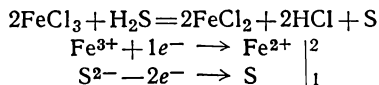
Реакция протекает по уравнению



Опыт. Приливая сероводородной воды к смеси разбавленных растворов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_2SO_4 (или пропуская сероводород), наблюдают появление коллоидной серы и переход оранжевой окраски бихромата в зеленую окраску, характерную для солей трехвалентного хрома.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ

Реакция протекает по уравнению



Опыт. При действии на раствор хлорного железа сероводородной водой выпадает коллоидная сера, вызывающая помутнение раствора; характерная для соединений трехвалентного железа желтая окраска переходит в зеленую, свойственную для соединений двухвалентного железа.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЫ ИЗ ПОЛИСУЛЬФИДОВ ИЛИ СУЛЬФИДОВ
ПРИ ИХ СТАРЕНИИ ИЛИ ОКИСЛЕНИИ**

При окислении сульфидов или полисульфидов выделяется сера. При действии азотной кислоты на сульфиды или полисульфиды аммония выделяется сероводород, окисляющийся затем до серы.

СВОЙСТВА СЕРЫ

А. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях сера — твердое, кристаллическое или аморфное вещество.

Кристаллическая сера может быть ромбической и моноклинной. Различие между этими двумя формами, а также и некоторые различия в их свойствах обусловлены разным строением их кристаллической решетки. При $95,6^\circ$ ромбическая сера, не плавясь, превращается в моноклинную серу. Микрокристаллическая сера называется серным цветом. Как кристаллическая, так и аморфная сера могут образоваться из серы коллоидной.

Опыт. *Получение серного цвета перегонкой комовой серы.* Для опыта пользуются прибором, схематически изображенным на рис. 139. В зажиме штатива закрепляют реторту с тубусом емкостью 100 мл, в которую кладут несколько комочков серы. Шейку реторты обертывают стеклянной ватой и вводят в колбу емкостью 4—5 л. Для предохранения колбы от нагревания между нею и ретортой устанавливают асбестовый картон.

По вставленной в тубус реторты стеклянной трубке поступает углекислый газ, который переносит пары серы из реторты в колбу и препятствует воспламенению серы при слишком сильном нагревании реторты.

В результате перегонки в колбе конденсируются микрокристаллы серы.

За неимением реторты опыт проводят в изогнутой пробирке. Так как в этом случае углекислым газом не пользуются, то нагревание ведут осторожно, чтобы сера не воспламенилась.

Серный цвет можно также получить путем конденсации паров серы на стенках чашки, которую держат над пробиркой с подогреваемой серой.

При воспламенении серы пробирку накрывают куском асбестового картона.

Опыт. *Получение ромбической серы из ее раствора в сероуглероде или толуоле.* Из-за токсичности и огнеопасности растворителей опыт проводят под тягой, вдали от огня; пары растворителей ядовиты.

В небольшую колбочку наливают 10—15 мл сероуглерода, добавляют немного порошка серы и непрерывно взбалтывают. Если сера долго не растворяется, колбочку можно слегка подогреть, опустив ее в стакан с горячей водой. Затем раствор фильтруют через сухой или смоченный сероуглеродом складчатый фильтр. Фильтрат наливают в чашку или кристаллизатор и оставляют под тягой. После испарения растворителя в сосуде остаются ромбические кристаллики серы, которые можно рассмотреть невооруженным глазом, а лучше через бинокулярную лупу или в микроскоп.

Количество серы, необходимое для получения насыщенного раствора в сероуглероде, можно определить с помощью табл. 8 растворимости серы при различных температурах (в граммах на 100 г CS₂).

Таблица 8

Температура, °C	0	20	40	60	80	100
Растворимость серы в CS ₂ , г/100 г CS ₂	18,0	29,5	50,0	66,0	79,0	92,0

Вместо сероуглерода можно воспользоваться толуолом C₆H₅CH₃, представляющим собой бесцветную, горючую жидкость; толуол испаряется медленнее и растворяет меньше серы, чем сероуглерод.

Колбочку емкостью 50—100 мл с 17—34 мл толуола и небольшим количеством серы закрывают пробкой, в которую вставляют стеклянную трубку длиной 25—30 см и диаметром 6—8 мм; эта трубка служит вертикальным холодильником; в ней толуол конденсируется и стекает обратно в колбочку.

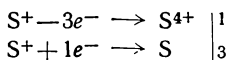
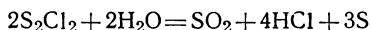
Колбочку с толуолом и серой нагревают до кипения при непрерывном взбалтывании, затем, когда сера растворится, раствор выливают в кристаллизатор и оставляют до испарения толуола. В этом случае также образуются ромбические кристаллы, но более мелкие; испарение толуола протекает медленнее, чем сероуглерода.

Опыт. *Получение моноклинной серы.* Фарфоровый тигель на $\frac{3}{4}$ наполняют серой и нагревают приблизительно до 200°. Когда

в результате охлаждения на поверхности серы образуется твердая корка, ее протыкают в двух противоположных сторонах гвоздем и сливают незастывшую серу через одно из отверстий в кристаллизатор с холодной водой. Второе отверстие служит для доступа воздуха.

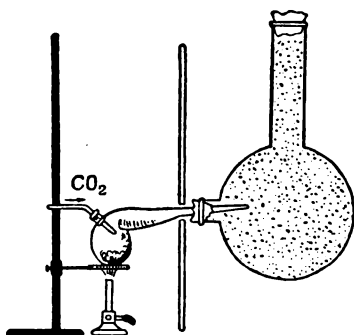
После удаления корки наблюдают образовавшиеся в тигле блестящие игольчатые кристаллы моноклинной серы, которые через некоторое время становятся матовыми, хрупкими и переходят в устойчивую форму ромбической серы.

Опыт. Получение аморфной серы. Аморфную серу получают быстрым охлаждением серы, нагретой до 155° ; аморфная сера остается в качестве отхода при растворении комовой серы в сероуглероде или в результате химических реакций, проведенных при низкой температуре, например при разложении хлористой серы водой:

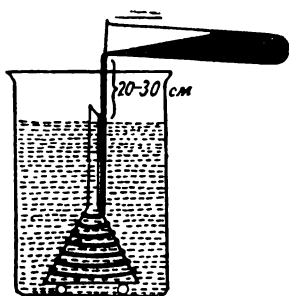


Если аморфную серу продержать некоторое время при 100° , она переходит в ромбическую.

Опыт. Получение пластической серы. Пластическую серу можно получить, если нагреть серу до $444,6^{\circ}$ и вылить тонкой струей



Р и с 139



Р и с. 140

в стакан с холодной водой. Чтобы образующиеся нити пластической серы не слипались между собой, серу выливают в воду над опрокинутой воронкой, производя одновременно вращательные движения (рис. 140). Если при плавлении или выливании сера вспыхнет, пробирку прикрывают крышкой от тигля либо кусочком асбестового картона.

Через некоторое время эластичная сера теряет свои пластические свойства и становится хрупкой. Пластическая сера лишь частично растворима в сероуглероде.

При быстром охлаждении не доведенной до кипения серы получается твердая сера, лишенная пластичности.

Опыт. Получение суспензии серы. Полученный при длительном встряхивании серы в спирте раствор вливают в воду; наблюдают появление мути, которая не задерживается фильтром.

Сера — твердое, хрупкое вещество желтого цвета. В лаборатории обычно пользуются серой в виде серного цвета или черенковой.

Точка плавления ромбической серы $112,8^\circ$, а моноклинной — 119° . Точка кипения $444,6^\circ$.

Опыт. Поведение серы при различных температурах. В пробирку, укрепленную в металлическом или деревянном держателе, насыпают до одной трети серы и постепенно нагревают над газовой горелкой. При нагревании слышится потрескивание разрушающихся кусочков серы; сера — плохой проводник тепла.

При 113 — 119° сера плавится и превращается в легко подвижную прозрачную, желтую жидкость, похожую на янтарь.

В дальнейшем при температуре около 150° жидкая сера приобретает красновато-бурый цвет; при 187° она превращается в бурую вязкую массу, при 200° становится почти черной и по вязкости похожей на смолу, при 400° снова переходит в легкоподвижную жидкость темно-коричневого цвета, а при $444,6^\circ$ закипает, образуя желто-оранжевые пары.

Те же превращения происходят с серой и при ее охлаждении, но в обратном порядке. Пары серы могут конденсироваться, минуя жидкую фазу. Изменение свойств серы при ее нагревании объясняется изменением ее молекулярного состава. При разных температурах сера представляет собою различные аллотропические видоизменения с молекулярными формулами S_8 , S_6 , S_4 , S_2 .

При комнатной температуре молекула серы соответствует формуле S_8 , при 160° находятся в равновесии молекулы S_8 и S_6 , а в парах серы имеет место равновесие между молекулами S_8 , S_6 , S_4 , S_2 .

Повышение температуры ведет к смещению равновесия в сторону двухатомных молекул; распад на отдельные атомы начинается с 1500° .

Удельный вес ромбической серы 2,06; моноклинной — 1,96.

Сера растворяется в сероуглероде CS_2 , толуоле $C_6H_5 - CH_3$, бензоле C_6H_6 , анилине $C_6H_5 - NH_2$, этиловом эфире $C_2H_5OC_2H_5$, каучуке и скипидаре.

О получении ромбической серы путем рекристаллизации из сероуглерода или толуола уже говорилось при рассмотрении ее агрегатных состояний.

В табл. 9 приводятся данные о растворимости серы в безводном бензоле в зависимости от температуры (в граммах на 100 г бензола).

Таблица 9

Температура, °C	0	20	40	60	80	100
Растворимость в C_6H_6 , г/100 г C_6H_6	1,0	1,7	3,2	6,0	10,5	17,5

О ч и с т к а с е р ы. Серу очищают возгонкой, перекристаллизацией из различных растворителей и плавлением с последующим фильтрованием через стеклянную вату.

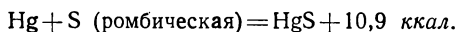
Б. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Элементарная сера может окислять водород и металлы (при этом она восстанавливается до отрицательно заряженной двухвалентной серы по схеме $S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$) и восстанавливать концентрированную серную и азотную кислоты (сера при этом окисляется до четырех- или шестивалентного состояния по схемам: $S - 4e^- \rightarrow S^{4+}$ и $S - 6e^- \rightarrow S^{6+}$).

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

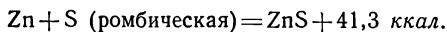
Соединение серы с водородом описывается в опытах получения сероводорода.

Опыт. *Получение черного сульфида ртути.* Уравнение реакции:



Черный сульфид ртути получают простым растиранием в фарфоровой ступке на холоду серного цвета с ртутью. Если один из элементов взять в избытке по сравнению с теоретически необходимым количеством, то он остается непрореагировавшим. Чтобы очистить полученный сульфид HgS , его обрабатывают в большой чашке концентрированной азотной кислотой при подогревании под тягой.

Опыт. *Получение белого сульфида цинка.* Реакция протекает по уравнению



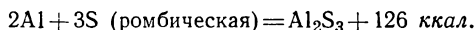
Приготовленную из 6 г порошка цинка и 3 г серного цвета однородную смесь насыпают кучкой на металлический лист или асбестовый картон и поджигают при помощи лучинки или газовой

горелки. Происходит сильная вспышка; реакция протекает с выделением большого количества энергии.

При проведении опыта нельзя наклоняться над смесью серы с цинком и нельзя проделывать опыт в пробирке.

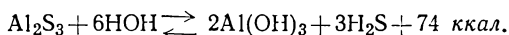
Образующийся сульфид цинка в виде белого облака поднимается вверх. Опыт следует проводить под тягой.

Опыт. Получение сульфида алюминия. Реакция протекает по уравнению

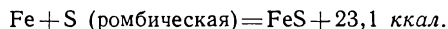


На металлическом листе подогревают однородную смесь 2,7 г порошка алюминия и 4,8 г серы. В этом случае также происходит сильная вспышка и образуется белый сульфид алюминия.

В воде сульфид алюминия подвергается гидролизу по схеме



Опыт. Получение сульфида железа. Уравнение реакции:

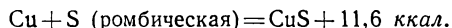


Сульфид железа темного цвета получают при нагревании в пробирке однородной смеси 5,6 г порошка железа с 3,2 г порошка серы. Благодаря выделению большого количества тепла начавшаяся реакция продолжается без подогревания извне.

Сульфид железа можно получить также при сжигании тонкой железной проволоки в парах серы или при соединении на холоду влажного порошка железа с серой (вулкан Лемери). Если в склянке смешать 2 части железных опилок с одной частью серы и смочить смесь небольшим количеством воды, то через некоторое время образуется сульфид железа; при этом за счет теплоты реакции выделяются пары воды.

Для проверки свойств образовавшегося сульфида действуют на него разбавленной соляной кислотой.

Опыт. Получение сульфида меди (II). Реакция протекает по уравнению



В пробирке диаметром 2,5—3 см, укрепленной в зажиме штатива над чашкой или подносом с песком, нагревают серу сначала осторожно, затем сильно до начала ее кипения. В пары серы вносят медную фольгу (тонкую проволоку или пучок проволочек). Медь воспламеняется и сгорает. Опыт удастся лучше, если медь предварительно подогреть.

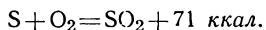
Медную фольгу вносят в пары при помощи металлических щипцов.

Образующийся сульфид меди имеет темно-синий цвет.

Если в колбу с кипящей серой всыпать немного медных опилок, они воспламеняются и сгорают.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СЕРЫ

Опыт. *Горение серы на воздухе.* Уравнение реакции:



Серу в порошке или черенковую поджигают от пламени газовой горелки на крышке тигля или металлическом листе.

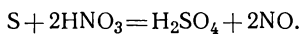
Сера сгорает синим пламенем, распространяя резкий запах образующегося бесцветного сернистого ангидрида (двуокиси серы).

Точка воспламенения серы 360° .

Полученная двуокись серы дымит на воздухе из-за того, что содержит небольшое количество серного ангидрида (твердого белого вещества).

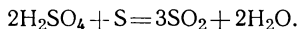
Соединение серы с кислородом, выделяющимся при разложении хлората калия, описывалось в разделе, посвященном хлоратам.

Опыт. *Восстановление концентрированной азотной кислоты действием серы.* Реакция протекает по уравнению



В пробирке нагревают до кипения 2—3 мл концентрированной HNO_3 с небольшим количеством серы. При этом азотная кислота восстанавливается до окиси азота, а сера окисляется до серной кислоты. Присутствие иона SO_4^{2-} открывают ионами Ba^{2+} (содержащимися в растворе хлорида бария).

Опыт. *Восстановление концентрированной серной кислоты действием серы.* Уравнение реакции:



Реакцию ведут при температуре ниже 340° , чтобы избежать образования серного ангидрида при перегонке серной кислоты.

Нагревают в пробирке (или колбочке) 3—4 мл концентрированной H_2SO_4 с небольшим количеством серы. Сера плавится (растворяется), цвет ее темнеет, и, когда содержимое пробирки будет доведено до кипения (но ниже 340°), появляется резкий запах выделяющегося сернистого газа.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРЫ

Сера в больших количествах применяется для борьбы с паразитами на виноградной лозе, для вулканизации каучука, получения эбонита, приготовления черного пороха, спичек, бенгальских

огней, ультрамарина, для лечения некоторых кожных болезней, для закрепления железных изделий в камне, в качестве изолятора в смеси с парафином, как сырье для получения сероуглерода, сернистого газа, серной кислоты и т. д.

СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

СЕРОВОДОРОД H_2S (СЕРОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА)

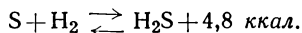
Сероводород изучен впервые в 1773 г. Руллем, который назвал его зловонным воздухом, а в 1777 г. Шееле, определив состав этого соединения, назвал его сероводородом.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Сероводород встречается в природе в водах некоторых минеральных источников (в свободном состоянии или в виде сульфидов или гидросульфидов натрия), в вулканических газах, образуется при восстановлении содержащихся в воде сульфатов органическими веществами (сульфаты восстанавливаются до сульфидов, из которых угольная кислота вытесняет сероводород), а также при разложении каменного угля и всех других содержащих серу органических веществ.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА СИНТЕТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Опыт. *Синтез и термическая диссоциация сероводорода:*



При 350° равновесие смещено вправо, а при более высокой температуре — влево.

Прибор собирают в соответствии с рис. 141. Аппарат Киппа служит для получения водорода. В промывную склянку наливают концентрированную H_2SO_4 .

В шарик тугоплавкой трубки кладут немного кристаллической серы, а правее — неплотный тампон стеклянной ваты.

За тугоплавкой трубкой с шариком следует тройник, соединяющийся с одной стороны с поглотительным (адсорбционным) сосудом, содержащим раствор кислой виннокислой соли сурьмы, в который добавляют несколько капель разбавленной соляной кислоты; другой конец тройника соединяют с тугоплавкой стеклянной трубкой длиной 25 см. В двугорлую склянку наливают раствор технического гидрата окиси натрия.

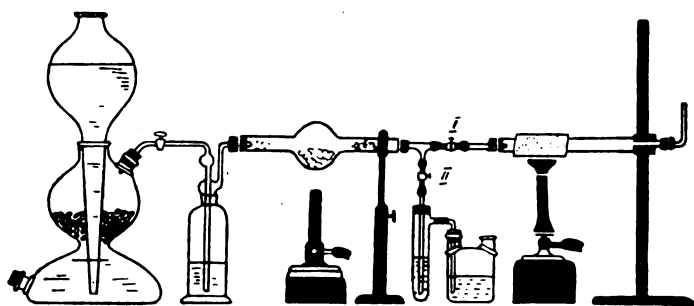
На тугоплавкую стеклянную трубку надевают изготовленную из кусочка асбестового картона 7×7 см коробку для нагревания.

Для проведения опыта открывают зажим I, закрывают зажим II и пропускают через прибор сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте водорода, выходящего из стеклянной трубки в конце прибора, уменьшают ток водорода и нагревают шарик с серой до образования паров.

Затем открывают зажим II и закрывают зажим I; в поглотительном сосуде выпадает оранжевый осадок.

После проверки синтеза сероводорода открывают зажим I, закрывают зажим II и поджигают выходящий из прибора газ (после



Р и с. 141

того, как будет установлено, что в нем нет примеси гремучего газа!).

Нагревают первую треть тугоплавкой трубки, затем надвигают на этот участок асбестовую коробку и продолжают ее сильно нагревать. При этом замечают, что синее пламя горящего газа начинает бледнеть и в конце тугоплавкой трубки на стенках откладывается сера, образовавшаяся в результате термической диссоциации сероводорода; диссоциация начинается приблизительно при 400° и является практически полной при 1700° .

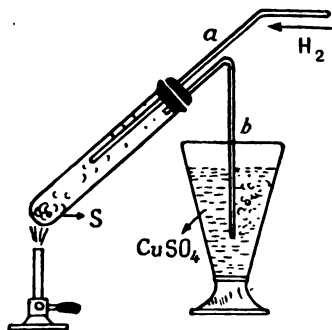
По окончании опыта прибору дают остыть в слабом токе водорода.

Соединение паров серы с водородом можно показать, пользуясь прибором, изображенным на рис. 142. В пробирку обычной величины кладут немного серы и закрывают ее резиновой пробкой, сквозь которую пропускают две стеклянные трубки *a* и *b* (обе диаметром 4—5 мм). Трубку *a* с помощью резиновой трубки соединяют с источником чистого водорода, а конец трубки *b* погружают в стакан с водой.

После изготовления прибора пропускают через него сильный ток водорода.

Убедившись в чистоте выходящего из трубки *b* водорода, замедляют его ток и начинают подогревать пробирку с серой. Сначала нагревают осторожно, затем сильно до начала кипения серы, после чего стараются возможно дольше соблюдать одинаковую температуру.

Ток водорода регулируют так, чтобы можно было считать пузырьки сероводорода, проходящие через стакан с водой, которая в конечном итоге превращается в сероводородную воду. Если сероводород

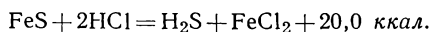


Р и с. 142

пропускать через раствор сульфата меди, в стакане выпадает черный осадок сульфида меди.

Синтетическим способом получения сероводорода на практике не пользуются из-за очень медленно протекающей реакции.

Опыт. *Получение сероводорода действием какой-либо кислоты на сульфид железа*, например по уравнению



Поскольку реакция между твердым сульфидом железа и раствором HCl (уд. вес 1,12; 1 : 1) или H_2SO_4 (уд. вес 1,84; 1 : 5) протекает на холоду, для получения сероводорода можно пользоваться аппаратами Киппа, Сен-Клер Девиля, Вольфа, Фехтенталя (см. получение газообразного CO_2) или колбой Бунзена с капельной воронкой.

Присутствие сероводорода определяют по запаху или с помощью индикаторной бумаги (фильтровальной бумаги, смоченной раствором $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, которая чернеет из-за образования сульфида свинца).

Небольшое количество сероводорода можно получить в пробирке с отводной трубкой.

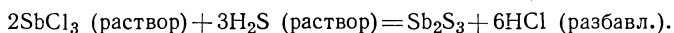
Полученный в этом опыте сероводород бывает загрязнен водородом (образующимся в результате реакции железа с соответствующей кислотой), парами HCl и воды.

Опыт. Получение чистого сероводорода при нагревании природной трехсернистой сурьмы Sb_2S_3 (антимонита) с концентрированной соляной кислотой. Реакция протекает по уравнению

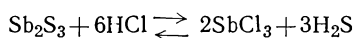


Для опыта пользуются приборами, которые можно нагревать на огне.

В колбу Вюрца кладут небольшое количество антимонита и закрывают ее пробкой, в которую вставляют капельную воронку. В капельную воронку наливают концентрированную HCl . После приливания HCl к антимониту и нагревания колбы образуется треххлористая сурьма и выделяется сероводород. Если берется разбавленная соляная кислота, то в присутствии сероводорода на холоду реакция протекает в обратном направлении:



Чтобы показать, что реакция



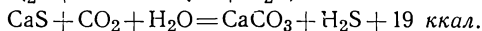
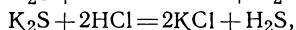
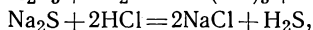
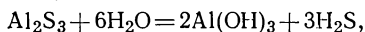
протекает в обоих направлениях, в стеклянный цилиндр вводят небольшое количество трехсернистой сурьмы, к которой добавляют концентрированную HCl (уд. вес 1,19). Образующаяся треххлористая сурьма полностью и H_2S частично остаются в растворе.

Если добавить немного дистиллированной воды, то реакция идет в обратном направлении и в верхней части раствора образуется красно-оранжевый осадок трехсернистой сурьмы.

С разбавленной HCl трехсернистая сурьма реагирует медленно. При нагревании равновесие реакции смещается вправо, поскольку сероводород по мере его образования улетучивается.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА ГИДРОЛИЗОМ СУЛЬФИДОВ
ИЛИ ДЕЙСТВИЕМ РАЗБАВЛЕННЫХ КИСЛОТ НА СУЛЬФИДЫ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Опыт. Сероводород получают действием воды или разбавленной HCl на сульфиды натрия Na_2S , калия K_2S и алюминия Al_2S_3 . Уравнения реакций:



Опыты проделывают в пробирке с отводной трубкой. Реакции идут быстрее при нагревании.

Опыт. Получение сероводорода нагреванием порошка серы с парафином, канифолью, нафталином или смолой. Для смеси берут

одинаковое количество обоих компонентов или одну часть парафина (канифоли и т. д.) на три части серы.

Сероводород этим способом получают при нагревании смеси в колбе с отводной трубкой. Нагревание регулируют так, чтобы получить равномерный ток сероводорода. Кроме сероводорода, образуется легко удаляемый из реакционного сосуда губчатый уголь.

Если необходимо получить небольшое количество сероводорода, то опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

ОЧИСТКА ГАЗООБРАЗНОГО СЕРОВОДОРОДА

Для освобождения сероводорода от примеси HCl сероводород пропускают через промывные склянки с дистиллированной водой или раствором сульфида щелочного металла, а затем для освобождения от паров воды — через осушительные колонки с безводным хлористым кальцием, фосфорным ангидридом на силикагеле или через промывную склянку с глицерином.

Собирают сероводород в различные сосуды путем вытеснения из них воздуха или же в пробирки над ртутью.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях сероводород представляет собой бесцветный газ с характерным неприятным запахом тухлых яиц. Сероводород ядовит. Небольшое его содержание в воздухе вызывает головную боль; вдыхание больших количеств может привести к параличу дыхательного центра. Противоядием служит свежий воздух и вдыхание очень небольшого количества хлора.

Растворимость сероводорода в воде. При 0° и 1 атм давления 1 л воды растворяет 4,7 л сероводорода; при 20° в 1 л воды растворяется 3 л сероводорода; такой раствор называют сероводородной водой. Сероводородная вода готовится путем растворения газообразного H_2S в дистиллированной или освобожденной от воздуха кипяченой воде. Для растворения пользуются наполненной водой круглодонной колбой, укрепленной в штативе, как показано на рис. 143, а.

По изогнутой стеклянной трубке пропускают слабый ток сероводорода. Оставшийся непоглощенным сероводород сначала скапливается в верхней части А и лишь затем начинает выходить пузырьками через горлышко колбы.

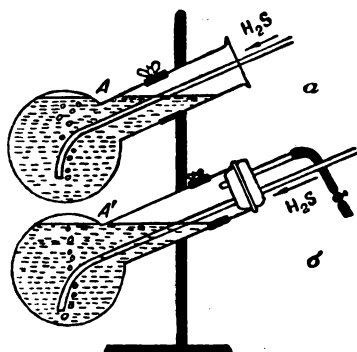
По сравнению с простым пропусканием сероводорода через дистиллированную воду этот способ благодаря большему контакту сероводорода с водой обеспечивает наиболее полное его растворение и более быстрое насыщение раствора. Ток сероводорода регу-

лируют таким образом, чтобы число пузырьков газа, выходящего через шейку колбы, было в несколько раз меньше, чем число пузырьков, поступающих в колбу.

Работу по приготовлению сероводородной воды ведут под тягой.

На рис. 143, б показан реакционный сосуд для растворения сероводорода в воде под давлением. В шейке колбы укрепляют пробку, через которую проходят две стеклянные трубки. По одной из них поступает сероводород, по второй удаляется воздух и избыток сероводорода из колбы; ко второй трубке должна быть присоединена резиновая трубка с зажимом Гофмана.

В начале опыта открывают зажим и пропускают ток сероводорода для удаления из прибора воздуха, затем ток сероводорода



Р и с. 143

продолжают пропускать при закрытом зажиме. Время от времени, когда сероводород перестает растворяться и под пробкой создается высокое давление, зажим открывают.

Сероводородную воду хранят в совершенно полных склянках темного стекла, в темном и холодном месте, так как в присутствии воздуха (если он есть в склянке) и на свету даже при обычной температуре сероводородная вода разлагается.

Разложение сероводородной воды приводит к появлению мути из-за образования коллоидного раствора серы.

В спирте сероводород растворяется лучше, чем в воде. Один объем спирта при 0°C растворяет 18 объемов, при 10° —12, а при 20° —10 объемов H_2S .

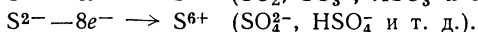
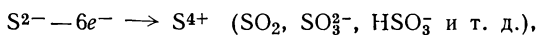
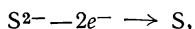
Сероводород кипит при $-60,7^{\circ}$, затвердевает при $-85,6^{\circ}$.

При 0°C сероводород сжимается под давлением 10 атм, а при 10° — под давлением 14 атм.

В твердом состоянии сероводород существует в трех различных модификациях.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

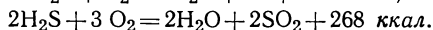
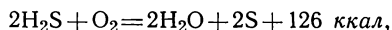
Сероводород — сильный восстановитель. Восстановительные свойства сероводорода обусловлены присутствием в его молекуле двухвалентного отрицательно заряженного иона S^{2-} , очень легко отдающего свои электроны по следующим схемам:



Окисление сероводорода перманганатом калия, бихроматом калия, хлорным железом, хлором, бромом, иодом и азотной кислотой было показано в опытах получения свободной серы.

Опыт. Горение сероводорода. Чистый сероводород на воздухе горит спокойным голубым пламенем. Смесь его с воздухом (4,3—45,5% сероводорода) при комнатной температуре и обычном давлении сгорает со взрывом; поэтому при поджигании тока сероводорода предварительно убеждаются в его чистоте.

Горение сероводорода может протекать по одному из следующих уравнений:



Первое уравнение соответствует неполному сгоранию сероводорода, второе — полному.

Неполное сгорание происходит в том случае, когда пламя сероводорода соприкасается с холодным телом или при недостаточном количестве кислорода.

Для наблюдения за горением сероводорода в пробирку кладут два-три кусочка сернистого железа, наливают 6—8 мл HCl (1 : 1), закрывают пробирку пробкой с пропущенной через нее оттянутой стеклянной трубкой и после удаления из пробирки воздуха поджигают выделяющийся сероводород.

Горение сероводорода можно продемонстрировать подобно тому, как демонстрировалось горение водорода (оттянутую стеклянную трубку при этом соединяют с источником сероводорода).

Если подержать над пламенем сероводорода холодный предмет, например холодную сухую колбу, на холодной поверхности появляются мельчайшие капельки воды, образовавшейся в результате окисления сероводорода.

Если в пламени сероводорода подержать холодную фарфоровую чашку, на ней образуется желтый налет серы, образовавшейся в результате неполного сгорания сероводорода.

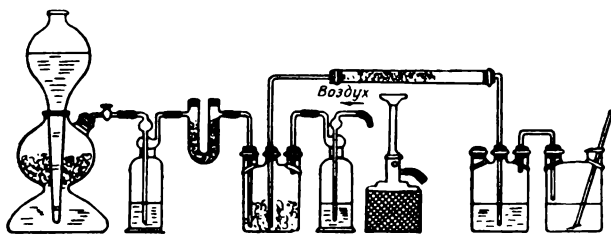
При направлении пламени горящего сероводорода на спокойную поверхность воды в кристаллизаторе на ней появляются следы серы из-за неполного сгорания сероводорода.

При полном сгорании сероводорода образуется сернистый газ (бесцветный, с резким запахом) и пары воды.

Опыт. *Каталитическое окисление сероводорода воздухом под влиянием активированного угля.* Этот способ применяется на практике для обессеривания коксового газа. Опыт проводят под тягой, пользуясь прибором, указанным на рис. 144. Полученный в аппарате Киппа сероводород пропускают через промывную склянку с глицерином, затем через U-образную трубку с безводным CaCl_2 .

Трехгорлая склянка, наполовину заполненная рыхлой стеклянной ватой, служит для смешивания сероводорода с воздухом.

Эта склянка должна быть соединена с газометром, наполненным воздухом, из которого он попадает в трехгорлую склянку, пройдя



Р и с. 144

предварительно через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 . Трехгорлую склянку соединяют также с тугоплавкой стеклянной трубкой длиной 30 см и диаметром 1,5 см, которая последовательно соединяется с двумя склянками. В первую склянку наливают подкрашенную фуксином воду, во вторую — раствор технического гидрата окиси натрия.

Тугоплавкую трубку заполняют наполовину гранулированным активированным углем и закрепляют его с обеих сторон тампонами стеклянной ваты.

Перед началом опыта активированный уголь прокаливают в закрытом железном тигле с последующим охлаждением в эксикаторе.

При проведении опыта через прибор пропускают слабый ток сероводорода, нагревают активированный уголь до начала каления и пропускают из газометра воздух с дебитом приблизительно в три раза большим дебита сероводорода.

Через некоторое время в свободной части тугоплавкой трубки наблюдается образование желтого налета серы и конденсирование капелек воды.

Поступление газа регулируют таким образом, чтобы после удаления газовой горелки активированный уголь оставался раскаленным под влиянием тепла сильно экзотермической реакции окисления сероводорода.

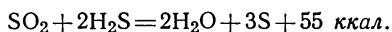
Поступление воздуха усиливают приблизительно в 10 раз после образования во второй половине трубки желтого налета серы; при этом происходит обесцвечивание фуксина.

По окончании опыта прекращают нагревание и подачу сероводорода, но продолжают пропускать воздух до полного остывания прибора.

При отсутствии газометра воздух просасывают через прибор при помощи насоса, трубку от которого присоединяют к последней двугорлой склянке.

Пользоваться в этом опыте кислородом вместо воздуха запрещается.

Опыт. *Окисление сероводорода сернистым газом.* Реакция протекает по уравнению



Эта реакция протекает самопроизвольно уже при обычных условиях и с заметной скоростью в присутствии очень малых количеств воды, играющей роль катализатора. Приведенная реакция лежит в основе образования в природе самородной серы; оба участвующие в этой реакции газа обнаруживаются при извержении вулканов.

Для опыта берут два цилиндра одинакового диаметра, но по емкости один должен быть вдвое больше другого.

Большой цилиндр со смоченными водой внутренними стенками наполняют H_2S , применяя способ вытеснения воздуха, и накрывают стеклянной пластинкой или картонкой. Меньший цилиндр наполняют тем же способом SO_2 , накрывают стеклянной пластинкой и ставят в перевернутом положении на цилиндр с H_2S .

Вынимают стеклянные пластинки и переворачивают несколько раз цилиндры, прижимая их друг к другу. Наблюдают появление в них дыма, образованного из очень мелких частиц серы, оседающих на стенках цилиндров.

По окончании опыта цилиндры наполняют водой; в противном случае их трудно будет отмыть. Вместо цилиндров можно использовать банки.

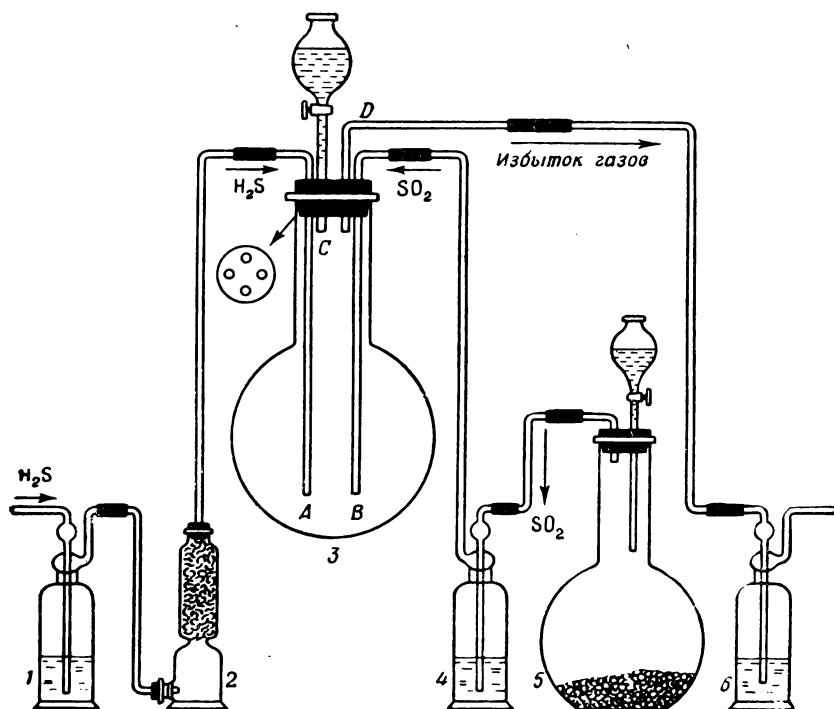
Чтобы показать каталитическое действие воды в реакции между H_2S и SO_2 , пользуются прибором, изображенным на рис. 145. Тщательно просушенные газы H_2S и SO_2 поступают в колбу 3, куда затем добавляют воду.

Полученный в аппарате Киппа сероводород очищается в промывной склянке 1, содержащей глицерин или насыщенную сероводородную воду, просушивается в осушительной колонке 2 с безводным хлористым кальцием и по трубке А поступает в трехлитровую колбу 3. Сернистый газ, полученный в колбе 5 действием концентрированной H_2SO_4 на 40%-ный раствор безводного Na_2SO_3 и очищенный в промывной склянке 4 с концентрированной H_2SO_4 ,

поступает в колбу 3 по трубке В. По трубке С при помощи капельной или обычной воронки с резиновой трубкой и зажимом в колбу 3 вводят воду.

Избыток газов из колбы 3 удаляется по трубке D в промывную склянку 6 с концентрированным раствором NaOH либо в вытяжную трубу.

Ток газов регулируют так, чтобы в колбу 3 поступало одновременно на каждый объем SO_2 по два объема H_2S .



Р и с. 145

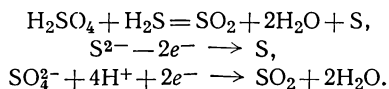
Когда колба 3 заполнится смесью газов, из капельной воронки вводят небольшое количество горячей воды. Выделяющаяся свободная сера оседает на стенках колбы, образуя желтый налет.

Вместо колбы 3 можно воспользоваться четырехгорлой склянкой или колбой с тремя боковыми тубусами.

Если сероводород на холоду пропускать в пробирку с концентрированным раствором сернистой кислоты H_2SO_3 , то раствор стано-

вится похожим на молоко из-за образования коллоидной серы, которая выпадает при добавлении раствора NaCl.

Опыт. *Восстановление сероводородом серной кислоты.* При пропускании сероводорода на холоду через концентрированную серную кислоту протекает следующая реакция:

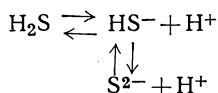


При нагревании выделяется только сернистый газ, так как образующаяся сера немедленно вступает в реакцию с концентрированной H_2SO_4 (см. опыт восстановления серой концентрированной H_2SO_4).

Приведенная выше реакция не позволяет пользоваться концентрированной серной кислотой для просушки сероводорода или для получения его из сернистого железа.

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА СЕРОВОДОРОДА

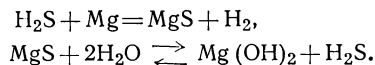
Сероводородная кислота (раствор сероводорода в воде) принадлежит к числу слабых кислот; она немного слабее угольной кислоты. В водном растворе H_2S диссоциирует:



Константы диссоциации этой кислоты имеют следующие значения: $K_1 = 3,3 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 2 \cdot 10^{-15}$.

Опыт. Для определения кислых свойств сероводорода в водном растворе к нему добавляют нейтрального раствора лакмуса (нельзя пользоваться основным раствором!) или вносят в атмосферу газообразного сероводорода фильтровальную бумагу, смоченную нейтральным раствором лакмуса.

Если в стакан с сероводородной водой всыпать немного порошка магния, жидкость «вскипает» от выделяющегося водорода и сероводорода. При этом протекает следующая реакция:



СОЛИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

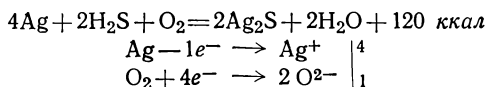
Соли сероводородной кислоты называются сернистыми металлами или сульфидами. Сульфиды могут быть нейтральными и кислыми (гидросульфиды).

Получение сульфидов путем непосредственного соединения металлов с серой на холоду или при нагревании описано в разделе, посвященном химическим свойствам серы.

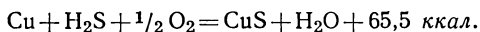
Сульфиды можно также получать при взаимодействии сероводорода и окислителей с металлами или в результате реакций взаимодействия сероводорода (сульфида аммония) с ионами ряда металлов в растворе.

Опыт. При погружении в сероводородную воду серебряной пластинки или монеты она чернеет вследствие образования на ее поверхности сульфида серебра.

Реакция протекает с участием кислорода воздуха:



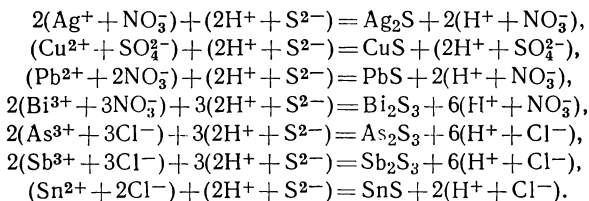
Эта реакция объясняет, почему серебряные предметы в присутствии сероводорода быстро чернеют. В присутствии сероводорода темнеют также и медные предметы из-за образования сульфида серы по следующему уравнению:



Иногда наравне с черным сульфидом образуется и синий сульфид одновалентной меди.

Опыт. При действии на растворы нитрата серебра, сульфата меди, нитрата свинца, нитрата висмута, треххлористого мышьяка, треххлористой сурьмы и хлористого олова, сероводородной воды или при пропускании через эти растворы газообразного сероводорода образуются сульфиды соответствующих элементов, выпадающие в виде осадков.

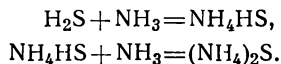
Реакции протекают по следующим уравнениям:



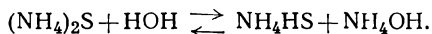
Сульфиды серебра, меди и свинца имеют черный цвет, сульфид висмута — бурый, мышьяка и олова — желтый, а сурьмы — оранжевый.

Полученные сульфиды промывают дистиллированной водой декантацией и на фильтре, затем сушат при 105—110°.

Опыт. Получение бесцветного сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и полисульфидов. При насыщении 10%-ного раствора аммиака сероводородом образуется сульфид аммония по реакции, протекающей в две стадии:



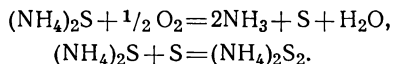
Бесцветный сульфид аммония в растворе имеет щелочной характер:



В твердом состоянии сульфид аммония получают из газообразного аммиака и сероводорода при -18° .

Теряя аммиак, сульфид аммония превращается в NH_4HS , который легко улетучивается при комнатной температуре.

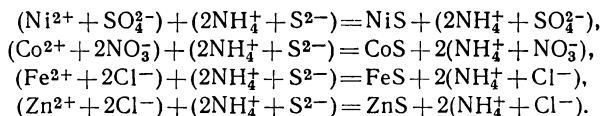
Кислород воздуха окисляет сульфид аммония, освобождая серу, которая соединяется с бесцветным $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, образуя полисульфиды $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ желтого цвета:



Полисульфиды можно также получать при растворении серы в сульфидах.

Окраска полисульфидов бывает от желтой до красно-оранжевой; цвет их становится более темным по мере увеличения содержания серы. Высшие полисульфиды очень легко теряют серу.

Опыт. При действии бесцветного раствора сульфида аммония на растворы сульфата никеля, нитрата кобальта, хлорида двухвалентного железа и хлорида цинка получают сульфиды соответствующих металлов в виде осадка по уравнениям:



Сульфиды никеля, кобальта и железа окрашены в черный цвет, а сульфид цинка — в белый. Полученные сульфиды промывают дистиллированной водой декантацией и на фильтре, затем просушивают при $105-110^\circ$.

СВОЙСТВА СУЛЬФИДОВ

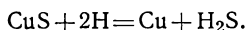
Большинство нейтральных сульфидов трудно растворимо в воде, за исключением Na_2S , K_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Они бывают окрашенными в черный, белый, желтый, бурый, оранжевый и другие цвета.

Большинство сульфидов — твердые, кристаллические, хрупкие вещества.

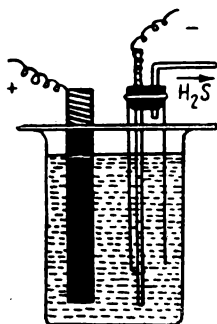
При прокаливании их на воздухе получают окислы соответствующих металлов и сернистый газ.

Сульфиды металлов могут восстанавливаться металлами, выделяющими больше тепла при образовании сульфидов, или водородом в момент его выделения.

Опыт. *Восстановление сульфида двухвалентной меди водородом.* Реакция протекает по уравнению



В химический стакан емкостью 200—250 мл наливают 160—200 мл раствора сульфата натрия и погружают в него два электрода,



Р и с. 146

укрепленные в пробковом или картонном кружке (рис. 146). Анодом служит угольный стержень длиной 12—14 и диаметром 0,5—0,8 см, а катодом — толстая медная проволока с нанесенным на нее слоем сульфида, который получают внесением чистой медной проволоки в пары серы. Катод укрепляют в стеклянной трубке при помощи пробки, через которую пропускают небольшую отводную трубочку.

При соединении электродов с источником электрического тока, состоящим из двух-трех соединенных последовательно аккумуляторов с включением в цепь переменного сопротивления, амперметра и вольтметра, на катоде начинает выделяться сероводород и черная проволока становится красной.

Водород, выделяющийся при электролизе сульфата натрия, восстанавливает сульфид меди до металлической меди, окисляясь до сероводорода.

СЕРНИСТЫЙ ГАЗ SO_2 (ДВУОКИСЬ СЕРЫ ИЛИ СЕРНИСТЫЙ АНГИДРИД)

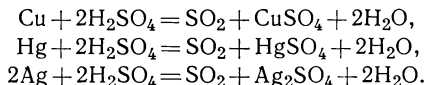
Природа этого газа была установлена Лавуазье, объемный состав определен Гей-Люссаком, а основные свойства его стали хорошо известны после исследований Штала.

Сернистый газ выделяется действующими вулканами и сольфатарами.

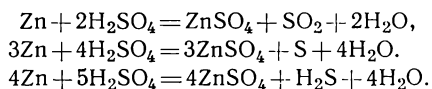
Двуокись серы, содержащая в своей молекуле атомы серы с промежуточным зарядом $4+$, может быть получена восстановлением соединений шестивалентной серы, при реакциях обмена соединений четырехвалентной серы, как, например, нейтральных или кислых сульфитов и кислот, или при окислении соединений серы низшей валентности и свободной серы S.

ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ (ШЕСТИВАЛЕНТНАЯ СЕРА КИСЛОТНОГО РАДИКАЛА ЯВЛЯЕТСЯ ОКИСЛИТЕЛЕМ)

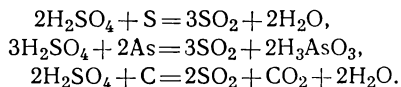
а) Частичное восстановление концентрированной H_2SO_4 (при нагревании) металлами, расположенными в ряду активности правее водорода (Cu, Hg, Ag); уравнения реакций:



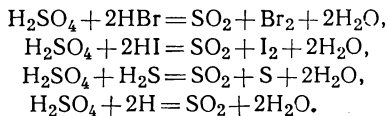
Металлы, стоящие левее водорода, для этой цели непригодны, поскольку шестивалентная сера ими восстанавливается не только до четырехвалентной, но также до свободной и даже до отрицательно заряженной двухвалентной серы по следующим уравнениям:



б) Полное восстановление неметаллами концентрированной H_2SO_4 (например, серой, мышьяком и углеродом) при нагревании протекает по уравнениям:

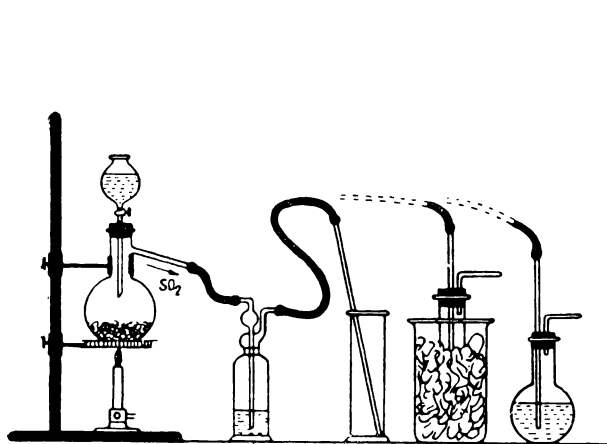


в) Восстановление серной кислоты различными восстановителями, например HBr, HI, H_2S , 2H и др. (при избытке H_2SO_4), протекает по уравнениям:

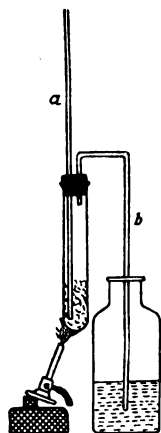


Некоторые из приведенных выше реакций восстановления серной кислоты рассматривались при исследовании бромистого водорода, иодистого водорода, сероводорода и серы.

Опыт. *Получение двуокиси серы действием концентрированной серной кислоты на металлическую медь или ртуть при нагревании.* Прибор собирают под тягой в соответствии с рис. 147. В колбу Вюрца емкостью 250—500 мл вводят 30—50 г стружек, фольги или мелких кусочков металлической меди и через капельную воронку — около 70 мл концентрированной H_2SO_4 . Выделяющуюся в колбе



Р и с. 147



Р и с. 148

Вюрца двуокись серы пропускают через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 и собирают в цилиндр. В том случае, когда хотят получить SO_2 в жидком состоянии, его направляют в прибор для сжижения, а если необходим водный раствор (сернистая кислота) — в колбу с водой. Как прибор для сжижения, так и колбу с водой соединяют с сосудом, наполненным раствором $NaOH$ (1 : 5) для поглощения избытка сернистого газа.

Вместо прибора для сжижения газов (см. опыт по сжижению хлора) можно пользоваться U-образной трубкой или длинной пробиркой, которые помещают в охлаждающую смесь, состоящую из трех частей снега или толченого льда и одной части поваренной соли; такая смесь позволяет получить температуру -21° .

Колбу Вюрца нагревают на песочной бане до температуры не выше 340° (точка кипения H_2SO_4). Выделяющийся SO_2 собирают в виде газа, сжижают или растворяют в воде. SO_2 собирают в сосуды, применяя способ вытеснения воздуха, или над ртутью. Проверку заполнения сосудов сернистым газом производят при помощи горя-

щей лучинки, которая гаснет в нем. Колбу нагревают постепенно и осторожно.

Для получения газообразного SO_2 и его водного раствора можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 148. Пробирку с медными стружками и концентрированной H_2SO_4 закрывают резиновой пробкой, через которую должны быть пропущены две трубки a и b . Прямая трубка a длиной 20 см является предохранительной для предупреждения засасывания воды в пробирку при получении раствора сернистого газа. Трубка b , согнутая, как указано на рисунке, служит для отвода сернистого газа. Когда при остывании пробирки в ней снижается давление, вода начинает подниматься по трубке b , но в это же время в трубке a снижается уровень серной кислоты. Благодаря тому что атмосферный воздух по трубке a проникает в пробирку еще до того, как вода успеет подняться по трубке b до высшей точки, в пробирке уравнивается давление и вода из трубки b вновь опускается в склянку.

Для получения водного раствора двуокиси серы можно пользоваться прибором, который применялся для получения сероводородной воды.

Пользуясь прибором, показанным на рис. 147, можно получить SO_2 , если внести в колбу Вюрца 50 г ртути и 200 г концентрированной H_2SO_4 .

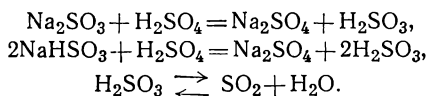
Опыт. *Получение сернистого газа при действии концентрированной H_2SO_4 на уголь.* Опыт проводят под тягой с небольшим количеством вещества в пробирке или колбочке с отводной трубкой, соединенной с тремя промывными склянками. Первая промывная склянка с водным раствором иода в иодистом калии служит для открытия SO_2 , вторая склянка, наполненная раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, — для открытия CO_2 и третья склянка с раствором NaOH (1 : 5) служит для поглощения избытка газов.

Неудобство этого способа заключается в том, что наряду с SO_2 образуется и CO_2 , а иногда и CO . Опыт ведут при нагревании не выше 340° .

Получение SO_2 действием концентрированной H_2SO_4 на порошок серы при нагревании (не выше 340°) было описано в разделе, посвященном свойствам серы.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ H_2SO_4 НА НЕЙТРАЛЬНЫЕ И КИСЛЫЕ СУЛЬФИТЫ

Реакции протекают по уравнениям:



Это наиболее широко применяемый в лабораторной практике способ получения сернистого газа. Он не требует особой предосторожности, особого внимания, сложной аппаратуры и т. д.

Опыт проводится при обычной температуре, однако подогревание ускоряет реакцию, поскольку при этом происходит усиленное разложение сернистой кислоты H_2SO_3 .

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 147 под тягой. В колбу Вюрца вносят безводный или смоченный водой сульфит натрия или наливают его 40%-ный раствор, а в капельную воронку—концентрированную H_2SO_4 .

Серную кислоту в колбу вводят малыми порциями, постепенно; каждую последующую порцию вводят только после того, как прореагировала предыдущая.

Если пользуются безводным Na_2SO_3 , то в воронку наливают 40%-ную серную кислоту, а при работе с сульфитом, смоченным водой, или с 40%-ным раствором его применяют 96%-ную H_2SO_4 .

Выделение сернистого газа регулируют либо введением в колбу серной кислоты, либо подогреванием колбы.

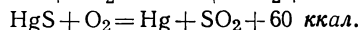
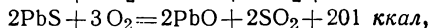
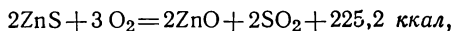
Для получения сернистого газа можно также пользоваться 40%-ным раствором NaHSO_3 и H_2SO_4 (1 : 1).

Сернистый газ можно собирать в пробирки или цилиндры над ртутью, можно сжижать его или растворять в дистиллированной воде.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ СЕРОВОДОРОДА И ПРОКАЛИВАНИЕМ (ОБЖИГОМ) СУЛЬФИДОВ (ПИРИТА)

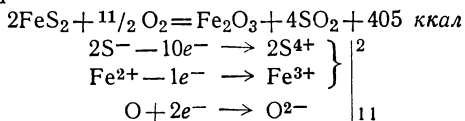
Получение сернистого газа при полном сгорании сероводорода описано в разделе, посвященном свойствам H_2S .

Опыт. *Получение SO_2 при обжиге сульфидов.* Сернистый газ получают при обжиге цинковой обманки ZnS , свинцового блеска PbS , киновари HgS . Уравнения реакций:



Обжиг сульфидов проводят в тиглях или специальных печах при 400—500°. После начала реакции выделяется тепло и его достаточно для продолжения реакции.

Опыт. *Получение сернистого газа при обжиге пирита.* Процесс протекает по уравнению



Обжиг пирита проводят в тугоплавкой стеклянной трубке длиной 14—20 см и диаметром 8—10 мм, согнутой под углом 125°.

В изгиб трубки кладут несколько кристаллов пирита, укрепляют трубку в зажиме штатива слегка наклонно по отношению к вертикальному положению и нагревают газовой горелкой изогнутую часть трубки.

Через нижний конец в трубку поступает воздух, а через верхний конец выделяется сернистый газ.

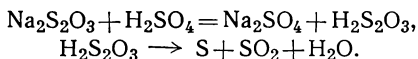
Нагрев трубку приблизительно до 400°, убирают горелку; сера горит в трубке синим пламенем.

За неимением изогнутой трубки обжиг можно вести в прямой тугоплавкой трубке, укрепив ее в зажиме штатива слегка наклонно по отношению к горизонтальному положению, а также в специальной печи для обжига или в фарфоровом тигле.

Для промышленных целей сернистый газ получают обжигом сульфидов (пирита) или сжиганием серы.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Реакция протекает по уравнению



В результате реакции между тиосульфатом и серной кислотой образуется тиосерная кислота; это неустойчивое соединение, распадающееся по типу внутримолекулярных окислительно-восстановительных реакций на серу, сернистый газ и воду.

Опыт. Поскольку реакция протекает на холоду, для опыта можно пользоваться пробиркой с отводной трубкой, колбой Вюрца с капельной воронкой и любым другим прибором, который позволяет получать SO_2 при взаимодействии твердого и жидкого вещества или двух растворов.

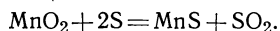
Для опыта пользуются кристаллическим $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ или его концентрированным раствором и концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ СВОБОДНОЙ СЕРЫ

Взаимодействие серы с кислородом (горение) описано при рассмотрении свойств серы, а реакция серы с кислородом, выделяющимся при разложении бертолетовой соли, описана при рассмотрении свойств последней.

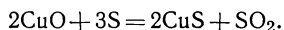
Опыт. Получение сернистого газа при сильном нагревании (в пробирке с отводной трубкой или в тугоплавкой трубке) смеси, состоя-

щей из 4 вес. ч. тонко измельченного порошка MnO_2 и 3 вес. ч. тонко измельченного порошка серы. В основе этого способа получения сернистого газа лежит реакция



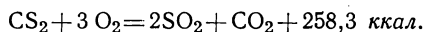
Для облегчения выделения сернистого газа пробирку закрепляют в горизонтальном положении и время от времени постукивают по ней пальцем.

Если хотят получить сернистый газ при более низкой температуре, пользуются смесью, состоящей из тонко измельченных порошков 4 вес. ч. окиси меди и 1 вес. ч. серы; в этом случае протекает следующая реакция:



ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА ПРИ СЖИГАНИИ СЕРОУГЛЕРОДА

Реакция протекает по уравнению



Сероуглерод сжигают в тигле.

Этот способ позволяет получить сернистый газ без примеси серного ангидрида.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычных условиях двуокись серы — бесцветный газ с характерным резким запахом; он создает неприятное ощущение во рту.

Сернистый газ раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и вызывает их воспаление (хрипоту, кашель, удушье), потерю аппетита и даже потерю сознания.

Сернистый газ ядовит, поэтому все опыты с ним проводят под тягой.

Плотность сернистого газа при 0° и давлении 760 мм рт. ст. равна 2,93 г/л. Так как сернистый газ тяжелее воздуха, его собирают, применяя способ вытеснения воздуха; его можно также переливать из одного сосуда в другой, подобно жидкости.

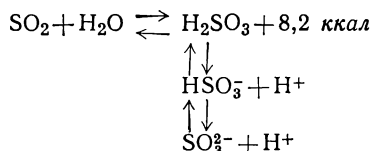
Опыт. Диффузия сернистого газа. Стекланный цилиндр высотой 25—30 и диаметром 5—8 см накрывают картонкой, через которую пропускают воронку с длинным горлышком, достигающим почти до дна цилиндра. С внутренней стороны к картонке кнопкой или булавкой прикрепляют листок фильтровальной бумаги, смоченной синим раствором лакмуса.

Через воронку наливают в цилиндр 10—20 мл водного раствора SO_2 , но так, чтобы не облить лакмусовую бумагу.

По истечении некоторого времени, необходимого для диффузии сернистого газа, лакмусовая бумага краснеет.

Растворимость сернистого газа в воде

При 0° один объем воды растворяет 40 объемов сернистого газа. Растворение сопровождается следующими химическими реакциями:



Сернистая кислота неустойчива. При нагревании приведенные выше равновесия смещаются влево. Водный раствор сернистой кислоты обладает резким запахом из-за наличия значительного количества химически не связанного с водой сернистого газа.

Опыт. Наполненный сернистым газом и накрытый стеклянной пластинкой цилиндр переворачивают в большой кристаллизатор с водой, к которой предварительно должно быть добавлено 2—3 капли NH_4OH и 2—3 капли синего раствора лакмуса. После удаления стеклянной пластинки вода постепенно поднимается в цилиндр и изменяет свой цвет.

Из-за меньшей растворимости в воде SO_2 по сравнению с хлористым водородом опыт «Фонтан», описанный при рассмотрении свойств HCl , с сернистым газом не удастся.

Точка кипения сернистого газа —10°; как уже упоминалось при рассмотрении способов его получения, он очень легко сгущается в бесцветную жидкость.

Жидкий SO_2 применяется в качестве растворителя для многих неорганических и органических веществ. Диэлектрическая проницаемость SO_2 невелика, и поэтому сильные электролиты (например, хлориды, иодиды и др.) в жидком SO_2 мало диссоциированы.

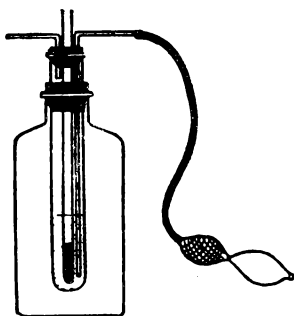
Удельный вес жидкого SO_2 равен 1,46 г/мл.

При испарении жидкого сернистого газа происходит понижение температуры до —50°.

Опыт. Понижение температуры при испарении жидкого сернистого газа. В шейке большой и сухой склянки укрепляют пробирку с жидким сернистым газом. Пробирку закрывают пробкой, через которую проходят три трубки (рис. 149). Закрытый конец тонкостенной стеклянной трубки со ртутью опускают в жидкий сернистый газ. Внешний конец открытой с обеих сторон второй трубки соединяют с резиновой грушей при помощи резиновой трубки; другой конец трубки опускают почти до дна в пробирку с жидким сернистым газом.

Третья трубка, соединенная с резиновой трубкой, служит для отвода испаряющегося сернистого газа в вытяжную трубу.

В результате испарения сернистого газа (процесс ускоряется, если через пробирку продувать воздух) происходит значительное понижение температуры и ртуть в трубке замерзает.



Р и с. 149

Температура плавления сернистого газа -73° . Критическая температура сернистого газа $+157^{\circ}$; поэтому его хранят в жидком состоянии в стальных цилиндрах.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сернистый газ не горит и не поддерживает горения

Опыт. В штативе над тиглем с серой укрепляют в вертикальном положении стеклянную трубку длиной 40—70 и диаметром 5—6 см. При помощи крючка через верхний конец в трубку вставляют горящую свечу.

Если серу в тигле зажечь, то образующийся сернистый газ заполняет трубку и свеча гаснет.

Горящая лучинка (или свеча) в атмосфере сернистого газа гаснет. Сернистый газ не поддерживает горения, и на этом основано его применение при тушении пожара. Так, в случае если в печном дымоходе загорелась сажа, в горящую печь можно бросить серу, и образующийся сернистый газ погасит пламя в трубе.

Обесцвечивание сернистым газом и сернистой кислотой

Многие красители, соединяясь с сернистым газом, сернистой кислотой или сульфитами, образуют бесцветные или слабо окрашенные соединения. Сернистым газом часто пользуются для обесцвечивания веществ, которые при белении сильными окислителями разрушаются.

Опыт. *Беление шелка, шерсти, конопляного волокна и соломы.* Несколько смоченных в воде шелковых, шерстяных, конопляных волокон или соломинок перевязывают ниткой и опускают в склянку емкостью 3—4 л, заполненную сернистым газом; при этом конец нитки следует закрепить пробкой, которой закрывают склянку. Через 6—7 дней наблюдают почти полное обесцвечивание волокон.

Опыт. *Обесцвечивание экстракта краснокочанной капусты.* Полосу фильтровальной бумаги, смоченную экстрактом краснокочанной капусты, вносят в ток SO_2 ; через некоторое время наблюдают обесцвечивание красного красителя. Для получения такого экстракта измельченную капусту нагревают непродолжительное время в небольшом количестве воды.

Опыт. *Обесцвечивание красного раствора фуксина.* Через разбавленный раствор красного фуксина пропускают сернистый газ или приливают его водный раствор. Наблюдают обесцвечивание раствора. При нагревании бесцветного раствора сернистый газ улетучивается и прежняя окраска восстанавливается. Обесцвечивание раствора объясняется образованием бесцветного вещества в результате соединения фуксина с сернистым газом. Быстрота обесцвечивания зависит от концентрации растворов.

Опыт. *Обесцвечивание живых цветов.* Для обесцвечивания берут красные розы, незабудки, пионы, ирисы и другие цветы (красные гвоздики и пелларгонии не подходят). Когда хотят добиться хорошего равномерного и быстрого обесцвечивания, цветы предварительно на непродолжительное время погружают в эфир. Это необходимо для того, чтобы растворить воск, покрывающий лепестки цветов и препятствующий действию сернистого газа на краситель лепестков.

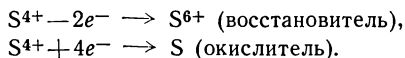
Цветы для обесцвечивания помещают в сосуд с сернистым газом; обычно для этой цели пользуются банкой, большой склянкой или стеклянным колоколом с сернистым газом. Красные или розовые розы и голубые незабудки в атмосфере сернистого газа становятся почти белыми. Обесцвечивание объясняется тем, что в результате взаимодействия между сернистым газом и красителем образуется бесцветное соединение.

Это можно проверить на опыте, если обесцвеченный цветок окунуть в концентрированную H_2SO_4 и сразу же опустить в воду. Цветок снова окрашивается, однако цвет его будет отличаться от прежнего; так, например, незабудка вместо голубой станет фиолетовой.

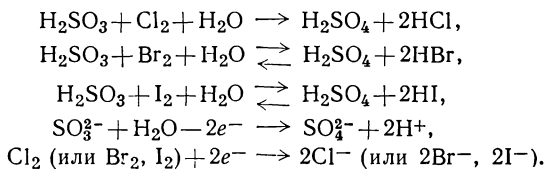
Если обесцвеченный цветок внести в сосуд с хлором, прежний цвет восстанавливается на короткое время, затем снова исчезает вследствие окисления хлором.

Восстановительные и окислительные свойства сернистого газа

Сернистый газ или его водный раствор может действовать и как восстановитель, и как окислитель, так как атомы серы в этом соединении имеют промежуточную положительную валентность:



Опыт. Проверка восстановительных свойств сернистого газа, соответственно окисление сернистой кислоты хлорной и бромной водой и водным раствором иода в иодистом калии. Уравнения реакций:

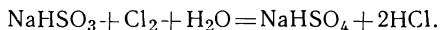


В первой реакции равновесие смещено вправо, во второй и третьей — влево. Чтобы во второй и третьей реакциях сместить равновесие вправо, необходимо добавить в раствор NaHCO_3 для нейтрализации ионов H^+ .

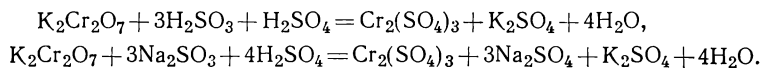
Опыт проводят в пробирках или стаканах, добавляя к водным растворам сернистого газа хлорной, бромной воды или водного раствора иода в иодистом калии. Во втором и третьем случаях наблюдается обесцвечивание желтовато-бурого раствора. Для большей чувствительности третьей реакции, особенно когда имеют дело с очень разбавленными растворами, добавляют крахмального клейстера.

Присутствие серной кислоты открывают при помощи подкисленного раствора хлористого бария.

В текстильной промышленности бисульфитом натрия пользуются для удаления с тканей оставшихся после беличения следов хлора; при этом происходит следующая реакция:



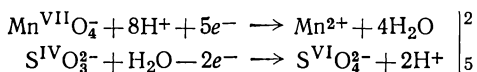
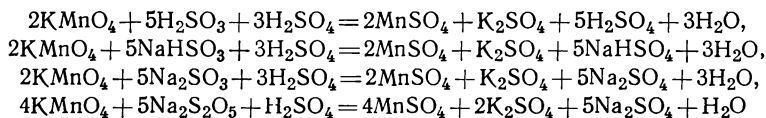
Опыт. Восстановление водным раствором сернистого газа или сульфитом натрия бихромата калия в кислой среде. Реакция протекает по уравнениям:



К смеси раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и разбавленной H_2SO_4 добавляют водного раствора сернистого газа или сульфита натрия; через смесь

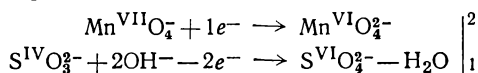
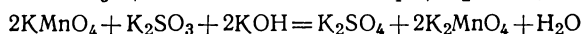
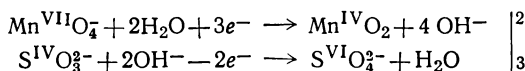
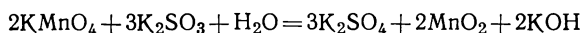
можно пропускать также сернистый газ. Из оранжевого раствор становится зеленым. Опыт проводят в пробирке.

Опыт. Восстановление перманганата калия в кислой среде сернистым газом или одной из следующих солей: Na_2SO_3 , NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Реакция протекает по уравнениям:

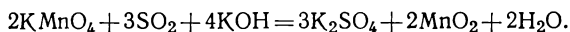


К раствору KMnO_4 (приблизительно 0,005 н.) приливают водный раствор сернистого газа (или одного из перечисленных выше сульфитов) или пропускают через раствор сернистый газ. Характерная для иона MnO_4^- фиолетовая окраска раствора исчезает, раствор становится бесцветным, а такой раствор дают двухвалентные соединения марганца.

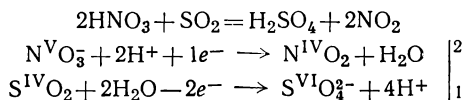
Перманганат калия может восстанавливаться нормальными сульфитами как в кислой, так и в нейтральной и щелочной среде по уравнениям:



Сернистый газ восстанавливает перманганат калия в щелочной среде по уравнению



Опыт. Восстановление сернистым газом концентрированной азотной кислоты. Уравнение реакции:

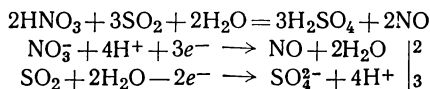


Опыт проводят либо введением нескольких капель концентрированной горячей HNO_3 в сосуд, наполненный SO_2 , либо пропуская сернистого газа через пробирку с концентрированной HNO_3 . В обоих случаях наблюдают образование красновато-бурых паров

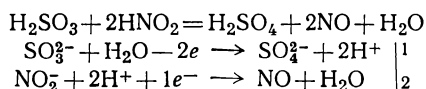
двуокиси азота. Образовавшуюся серную кислоту открывают хлористым барием, подкисленным соляной кислотой.

Когда азотная кислота реагирует с водным раствором сернистого газа, образуется серная кислота и окись азота, так как двуокись азота реагирует с водой.

Реакция в этом случае протекает по уравнению

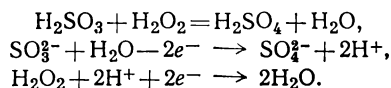


Опыт. Окисление сернистой кислоты азотистой кислотой или нитритами. Реакция протекает по уравнению



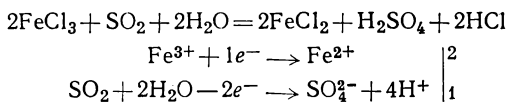
Опыт проводят в пробирке; к раствору сернистой кислоты добавляют раствора нитрита натрия, а затем устанавливают присутствие иона SO_4^{2-} .

Опыт. Окисление сернистой кислоты 3%-ным раствором перекиси водорода. Реакция протекает по уравнению



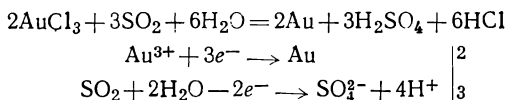
Опыт проводят в пробирке.

Опыт. Восстановление сернистым газом соединений трехвалентного железа (до соединений двухвалентного железа). Уравнение реакции, протекающей при нагревании:



Присутствие соединений трехвалентного железа определяют раствором KSCN или NH_4OH . При пропускании сернистого газа через желтый раствор соединений трехвалентного железа раствор обесцвечивается или приобретает слегка зеленоватую окраску, характерную для соединений двухвалентного железа.

Опыт. Восстановление сернистым газом хлорного золота при нагревании. Реакция протекает по уравнению



Через теплый раствор хлорного золота пропускают сернистый газ; наблюдается выделение свободного золота в виде бурого осадка.

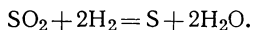
Восстановление сернистым газом или его водным раствором селенистой и селеновой кислот (соответственно селенитов и селенатов) в кислой среде описано в разделе, посвященном получению свободного селена. В разделе, посвященном получению свободного теллура, описано восстановление теллуристой кислоты и теллуритов в присутствии соляной кислоты.

Проверка окислительных свойств сернистого газа, соответственно восстановление его различными восстановителями

По отношению к различным восстановителям сернистый газ обладает окислительными свойствами, восстанавливаясь до свободной серы или ионов S^{2-} .

Опыт взаимодействия сернистого газа с сероводородом описывался при рассмотрении химических свойств последнего.

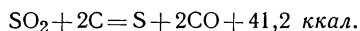
Опыт. *Восстановление сернистого газа водородом.* Сернистый газ восстанавливается при пропускании смеси его с водородом через нагретую до 500° фарфоровую трубку. Реакция протекает по уравнению



В качестве побочного продукта при этом опыте образуется и сероводород.

Если в действующий аппарат для получения водорода добавить водного раствора сернистого газа, в выделяющемся газе появляется сероводород, а сама реакция замедляется. Присутствие сероводорода устанавливают бумагой, смоченной уксусом свинца.

Опыт. *Восстановление сернистого газа углем, натрием, магнием, оловом и цинком.* Приблизительно при 700° уголь восстанавливает сернистый газ по уравнению



При более высокой температуре протекает следующая реакция:



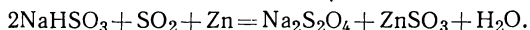
Эта реакция раньше лежала в основе промышленного метода получения серы из сернистого газа, выделяющегося при обжиге пирита, однако затем от этого способа отказались из-за образования в качестве побочного продукта сероокиси углерода.

Подогретый натрий в токе сернистого газа воспламеняется и сгорает, при этом натрий восстанавливает сернистый газ до свободной серы.

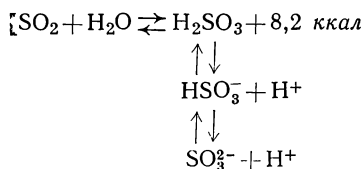
Подожженный металлический магний продолжает гореть в сернистом газе. Подогретое олово в сернистом газе образует окись олова и сернистое олово.

Цинк восстанавливает водный раствор сернистого газа до гидросернистой кислоты, не выделив в свободном состоянии.

Соль гидросернистой кислоты — гидросульфит натрия, образуется в результате взаимодействия между концентрированным раствором бисульфита натрия, насыщенным раствором сернистого газа и металлическим цинком при низкой температуре. Реакция протекает по уравнению



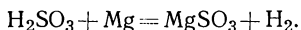
Кислотные свойства водного раствора сернистого газа



Водный раствор сернистого газа обладает кислотными свойствами. Это нетрудно доказать, прилив к нему нейтрального раствора лакмуса или внеся в ток сернистого газа полоску фильтровальной бумаги, смоченной нейтральным раствором лакмуса, который в присутствии гидратированных ионов H^+ краснеет.

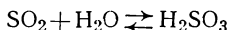
Сернистая кислота в безводном состоянии неизвестна. Подкрашенный красным лакмусом ее раствор восстанавливает нейтральную окраску при нагревании, так как в этом случае реакция, протекающая при растворении сернистого газа в воде, смещается влево.

При внесении порошка магния в раствор сернистой кислоты происходит бурное выделение водорода в результате реакции



Соли сернистой кислоты

При добавлении какого-либо основания реакция



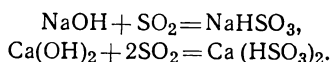
смещается вправо, а раствор, содержащий нейтральные соли сернистой кислоты, перестает пахнуть сернистым газом.

Сернистая кислота образует нормальные соли (сульфиты) и кислые (бисульфиты).

Большинство нормальных и кислых сульфитов — трудно растворимые бесцветные кристаллические вещества.

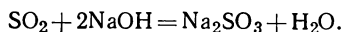
Получение бисульфитов

Бисульфиты получают пропусканием сернистого газа в избытке через растворы гидратов окислов, например:

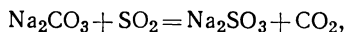


Получение сульфитов

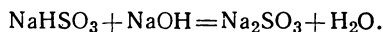
Опыт. При взаимодействии сернистого газа с избытком гидратов окисей могут образоваться нормальные соли по уравнению



Нормальные соли получают также при взаимодействии водных растворов карбонатов с сернистым газом по уравнению

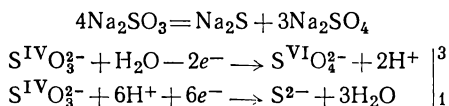


а также бисульфитов с гидратами окислов

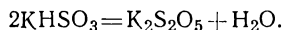


Все растворы нормальных солей (сульфитов) не пахнут сернистым газом.

Поведение сульфитов при нагревании. Нормальные сульфиты при нагревании разлагаются с образованием сульфидов и сульфатов:



При нагревании бисульфитов они переходят в метабисульфиты (пиросульфиты), например



ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА И СУЛЬФИТОВ

Сернистый газ применяется для производства серной кислоты, в текстильной промышленности, в качестве обесцвечивающего вещества в сахарном производстве, пищевой промышленности (для дезинфекции бочек, уничтожения плесени и предотвращения брожения), для дезинфекции помещений и уничтожения паразитов на теле животных.

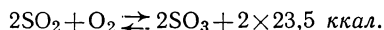
Жидкий сернистый газ служит растворителем при очистке нефти по способу Эделяну, а также используется в качестве холодильного агента для холодильных машин.

Бисульфит кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, растворяющий лигнин и не действующий на целлюлозу, нашел широкое применение в целлюлозной промышленности.

Бисульфит натрия NaHSO_3 используется в текстильной промышленности для удаления с тканей оставшихся после беления следов хлора, а $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — в медицине и фотографии.

СЕРНЫЙ АНГИДРИД SO_3 (ТРЕХОКИСЬ СЕРЫ)

Серный ангидрид получают окислением сернистого газа по уравнению



Чтобы добиться максимального выхода при этой реакции, ее ведут при 450° в избытке кислорода, так как в этих условиях конверсия сернистого газа в серный ангидрид достигает 95—97%. Ниже 450° реакция протекает очень медленно, а выше 450° равновесие реакций смещается в обратном направлении.

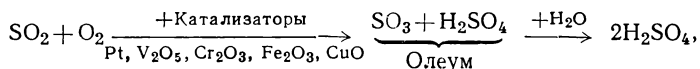
Описанная выше реакция лежит в основе производства серной кислоты.

При производстве серной кислоты контактным способом для окисления сернистого газа пользуются следующими катализаторами:

- 1) платиной в виде пластин, сетки или платинированного асбеста (реакция протекает при 425°);
- 2) красной окисью железа Fe_2O_3 в виде порошка;
- 3) оранжевой окисью ванадия V_2O_5 в виде порошка (реакция протекает при 500°). Этому катализатору отдают предпочтение, так как по активности он близок к платине, но дешевле ее и менее подвержен отравлению;
- 4) ванадатом серебра;
- 5) зеленой окисью хрома Cr_2O_3 в виде порошка;
- 6) черной окисью меди CuO в виде порошка.

В качестве носителей катализатора применяют асбест ($\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$) в виде ваты или картонных полос, стеклянную вату, силикагель в виде твердой белой, слегка прозрачной массы, которую получают удалением из желатинообразного осадка кремневой кислоты большей части воды.

Получение серной кислоты контактным способом схематически можно представить следующим способом:

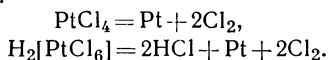


Сернистый газ в промышленности получают из пирита или серы, а в лаборатории — из сульфитов и бисульфитов.

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

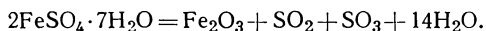
П л а т и н и р о в а н н ы й а с б е с т . Асбестовую вату (или картон) пропитывают 4—5%-ным раствором четыреххлористой платины PtCl_4 или 10%-ным раствором платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, удаляют выжиманием избыток раствора, высушивают, смачивают насыщенным раствором хлористого аммония и затем прокаливают до тех пор, пока асбест не приобретет пепельного цвета из-за выделения мелко раздробленной металлической платины.

Операцию повторяют несколько раз; при этом имеют место следующие реакции:



Четыреххлористую платину или платинохлористоводородную кислоту получают действием на платину (проволоку или пластинку) царской водкой (3 объема конц. HCl + 1 объем конц. HNO_3); работу ведут под тягой на водяной бане.

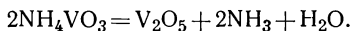
А с б е с т (или стеклянную вату) с окисью железа Fe_2O_3 получают прокаливанием в чашке асбестовой (или стеклянной) ваты, пропитанной раствором двухвалентного сульфата железа; при этом имеет место следующая реакция:



Зачастую ограничиваются обсыпанием прокаленной асбестовой или стеклянной ваты порошком окиси железа.

А с б е с т с п я т и о к и с ь ю в а н а д и я V_2O_5 получают пропитыванием асбестовой ваты насыщенным раствором ванадата аммония; вату после выжимания (для удаления избытка раствора) прокаливают в чашке.

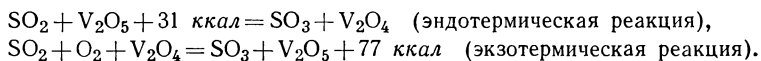
Пятиокись ванадия получают прокаливанием ванадата аммония. При этом ванадат аммония разлагается:



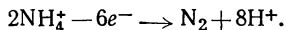
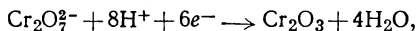
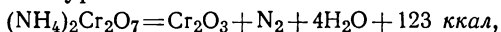
Насыщенный раствор ванадата получают растворением при 70° 6,3 г NH_4VO_3 в 100 г дистиллированной воды.

Часто пятиокисью ванадия просто посыпают асбестовую или стеклянную вату.

Каталитическое действие объясняется участием V_2O_5 в следующих реакциях:

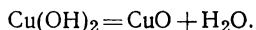


Окись хрома Cr_2O_3 (зеленый порошок) получают термическим разложением бихромата аммония, при этом реакция протекает по уравнению



Полученной окисью хрома обсыпают асбестовую или стеклянную вату.

Окись меди получают из зеленоватого осадка двухвалентного гидрата окиси меди, который при нагревании разлагается по реакции



Окись меди можно получить также окислением медного порошка или тонкой проволоочки. Черный порошок окиси меди наносят на один из упомянутых выше носителей.

Опыт. *Получение серного ангидрида каталитическим окислением сернистого газа.* Над пламенем горящего в небольшом тигле сероуглерода держат при помощи металлического держателя предварительно нагретую платиновую сетку или кусочек платинированного асбеста; появляется удушливый белый дым серного ангидрида, который образуется в результате окисления сернистого газа.

Серный ангидрид в виде белого дыма можно также получить, если в банку с небольшим количеством концентрированного водного раствора сернистого газа внести раскаленную платиновую пластинку (или спираль). Перед внесением платины содержимое банки тщательно встряхивают и банку слегка наклоняют.

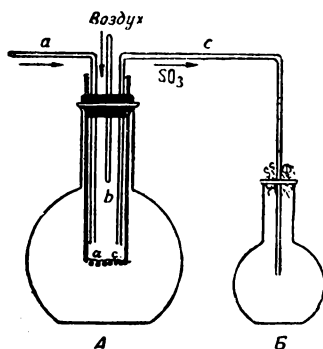
Для опыта пользуются банкой емкостью 500—1000 мл, в которую наливают 30—50 мл концентрированного водного раствора сернистого газа.

Опыт. *Получение серного ангидрида из сернистого газа и воздуха.* Пользуются прибором, показанным на рис. 150. Колбу (или банку) А емкостью 1—2 л с коротким и толстостенным горлышком закрывают пробкой, через которую проходят три стеклянные трубки (*a*, *b* и *c*) и две толстые медные проволоки. По трубке *a* в колбу непрерывно поступает ток SO_2 ; по трубке *b* при помощи резиновой груши в колбу время от времени нагнетают воздух; трубка *c* служит для отвода образовавшегося серного ангидрида из колбы А в колбу Б.

Медные проволоки толщиной 0,2—0,5 см, укрепленные в пробке на расстоянии 6—8 см, в нижнем конце соединяют спиралью из платиновой проволоки или проволокой диаметром 0,5 мм из железа, стали, константана (сплава, содержащего 60% меди и 40% никеля) или же спиралью от электроплитки (из нихрома, содержащего 25%

никеля, 15% хрома и 60% железа). Внутри спирали вставляют асбестовую вату с одним из упомянутых выше катализаторов.

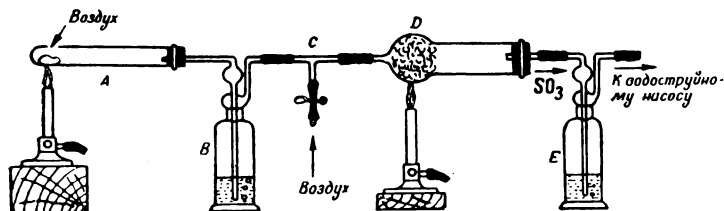
Медные проволоки через реостат на 50—120 ом соединяют с электросетью напряжением 127—220 в. Передвигая скользящий контакт



Р и с. 150

реостата от максимального сопротивления, доводят спираль до красного каления и наблюдают образование в колбе белого дыма SO_3 .

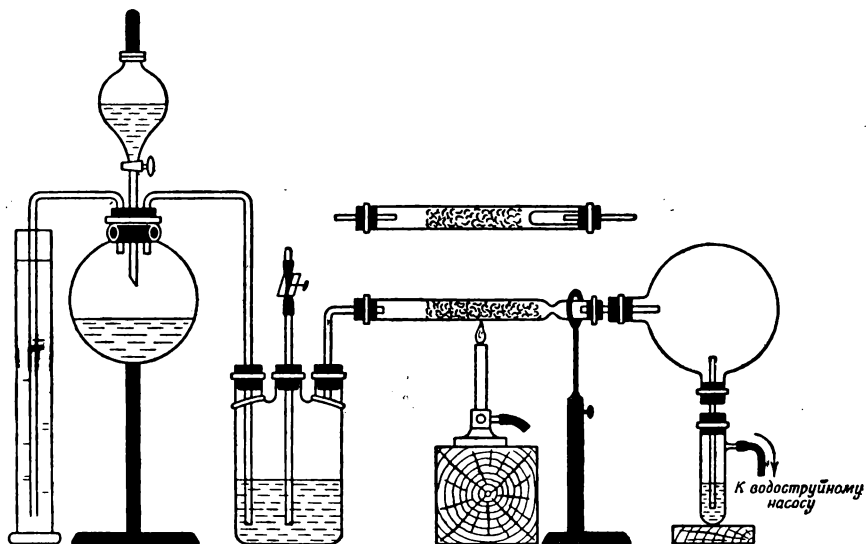
Опыт. Получение серного ангидрида каталитическим окислением сернистого газа. Собираемый под тягой прибор показан на рис. 151.



Р и с. 151

В пробирке A недалеко от дна должно быть отверстие для поступления атмосферного воздуха; сера в пробирке (в виде порошка или палочек) сгорает с образованием SO_2 . Промывная склянка B с дистиллированной водой служит указателем выделения сернистого газа. Трубка C регулирует поступление воздуха. Промывная склянка E с раствором хлористого бария, подкисленным соляной кислотой, служит указателем присутствия серной кислоты. Вторую трубку этой промывной склянки присоединяют к водоструйному насосу.

При проведении опыта поджигают серу в пробирке *A* и включают водоструйный насос, который регулируют таким образом, чтобы можно было считать пузырьки газа, проходящего через промывную склянку *B*. Смесь сернистого газа с воздухом из сосуда *B* проходит по трубке *C* в трубку *D*, в которой при прохождении через нагретый



Р и с. 152

до 450° платинированный асбест и образуется серный ангидрид, поступающий затем в сосуд *E*. На холодном катализаторе SO_2 не окисляется.

Вместо трубки *D* с шариком можно использовать любую трубку из тугоплавкого стекла, а вместо сосуда *E* — пробирку с боковой трубкой.

Опыт. *Получение серного ангидрида каталитическим окислением сернистого газа.* Прибор (рис. 152) устанавливается под тягой. В колбу помещают смоченный водой бисульфит натрия NaHSO_3 , в капельную воронку наливают концентрированную H_2SO_4 , а цилиндр наполняют насыщенным раствором NaCl .

В трехгорлую склянку наливают концентрированную H_2SO_4 , а в пробирку с боковой трубкой — раствор хлористого бария, подкисленный соляной кислотой. В трубку из тугоплавкого стекла длиной 20—25 и диаметром 1,5—2 см помещают катализатор (платинированный асбест; окись железа, хрома или меди на стеклянной вате).

Чтобы ток газа не унес с собой асбест с катализатором, на тугоплавкой трубке должно быть сужение; если его нет, то в правый ее конец вводят дополнительную трубку меньшего диаметра.

Катализатор в рыхлом состоянии занимает участок трубки длиной 7—10 см (установка катализатора считается правильной, если ртом через трубку просасывается воздух; нельзя продуть ртом в трубку воздух, чтобы не внести в нее влаги).

Через прибор пропускают нормальный ток сернистого газа, а через среднюю трубку трехгорлой склянки просасывают такой же силы ток воздуха при помощи водоструйного насоса, присоединенного к боковой трубке пробирки.

При пропускании смеси газов на холоду никаких изменений в пробирке не отмечается, но как только катализатор нагреется приблизительно до 450° , в двугорлой колбе появляется густой туман, большая часть которого проходит через подкисленный раствор BaCl_2 .

В пробирке образуется осадок BaSO_4 .

Этот опыт дает возможность экспериментатору проследить за температурой нагревания и скоростью, с которой необходимо пропускать сернистый газ и воздух для образования серного ангидрида.

За неимением водоструйного насоса можно воспользоваться конической колбой с боковой трубкой или колбой Вюрца с насыщенным водным раствором сернистого газа; колбы закрывают резиновой пробкой с пропущенной через нее стеклянной трубкой, доходящей почти до дна колбы; стеклянную трубку соединяют с резиновой грушей, при помощи которой через раствор сернистого газа продувают воздух. Образующаяся смесь воздуха и сернистого газа поступает в трубку с катализатором.

В этом случае вместо пробирки с боковой трубкой к двугорлой колбе присоединяют U-образную трубку с дистиллированной водой, затем сосуд с раствором NaOH (1 : 5). Вместо двугорлой колбы можно воспользоваться трубкой с шариком.

Если для каталитического окисления сернистого газа пользуются кислородом, то применяют прибор, указанный на рис. 153, который также устанавливают под тягой.

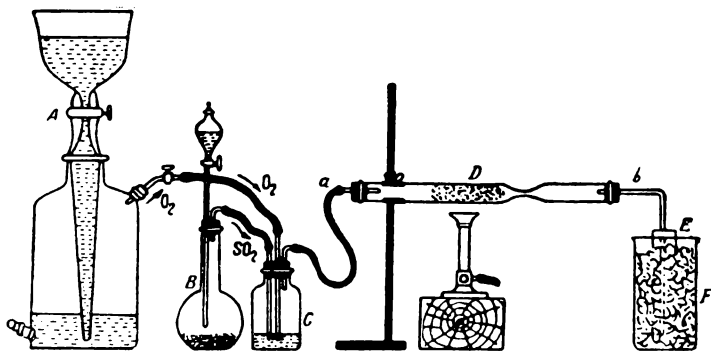
Источником кислорода служит газометр *A* с кислородом или прибор, дающий постоянный регулируемый ток кислорода.

Сернистый газ получают в колбе *B* действием концентрированной H_2SO_4 на смоченный водой NaHSO_3 .

Склянка *C* с концентрированной H_2SO_4 служит для сушки и смешивания сернистого газа и кислорода. Вместо нее можно воспользоваться двугорлой склянкой. Образовавшаяся в склянке *C* газовая смесь, прежде чем попасть в реакционную трубку *D*, проходит через осушительную колонку с пемзой или стеклянными

бусами, смоченными концентрированной H_2SO_4 (на рисунке осушительная колонка не показана).

В тугоплавкой трубке D длиной 25 и диаметром 1,5—2 см находится катализатор; она соединена слева с трубкой a , по которой поступает газовая смесь, и справа — с согнутой под прямым углом трубкой b , заканчивающейся на 3—4 см выше дна пробирки E ; эта трубка служит для удаления газов из трубки D .



Р и с. 153

До начала опыта рекомендуется подобрать 3—4 пробирки нормального размера с плотно подогнанными к ним резиновыми пробками.

Стакан F наполняют охлаждающей смесью из толченого льда и поваренной соли.

Тугоплавкую трубку нагревают газовой горелкой с «ласточкин хвостом».

После окончания сборки прибора сильно нагревают трубку D и пропускают через нее кислород для удаления следов влаги из катализатора; затем трубке D дают охладиться в токе кислорода.

Для проведения опыта опускают пробирку E в стакан с охлаждающей смесью, по каплям вводят концентрированную H_2SO_4 в колбу B , регулируют ток сернистого газа и кислорода и постепенно нагревают трубку D , пока в нижней части катализатор слегка не накалится.

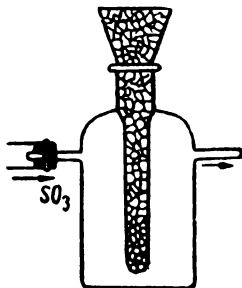
В трубке D образуется белый дым, которым наполняют несколько пробирок.

Собранный серный ангидрид потребуется для опытов по исследованию его свойств.

Зачастую для собирания серного ангидрида трубку D соединяют с прибором, изображенным на рис. 154, во внутренней трубке которого находится охлаждающая смесь.

Проникший в этот прибор серный ангидрид конденсируется на внешних стенках трубок с охлаждающей смесью.

Вторая трубка прибора соединяется с колонкой, наполненной асбестовой ватой, а затем с сосудом, содержащим раствор NaOH (1 : 5).



Р и с. 154

После окончания опыта через прибор пропускают сильный ток воздуха для удаления из него остатков серного ангидрида.

Опыт. *Получение серного ангидрида при электрических разрядах в сухой смеси сернистого газа и кислорода.* Для опыта пользуются прибором с медными электродами (см. рис. 122). В качестве жидкости, наполняющей прибор, применяют парафиновое масло или ртуть. Применяемая катушка должна давать напряжение около 50 000 в. В прибор вводят 50 мл SO_2 и 25 мл O_2 ; оба газа должны быть сухими и без примесей воздуха.

Для проведения опыта включают ток (осторожно, высокое напряжение!).

Через некоторое время появляется белый дым и на стенках сосуда образуется налет белого кристаллического вещества. После охлаждения отмечают уменьшение объема газов.

СВОЙСТВА СЕРНОГО АНГИДРИДА

Агрегатное состояние, внешний вид, точки плавления и кипения

В обычных условиях серный ангидрид известен в трех модификациях: γ , β и α . При конденсации паров SO_2 образуются бесцветные, прозрачные как лед кристаллы (т. пл. $16,8^\circ$ и т. кип. $44,6^\circ$); это γ -форма, которая при хранении переходит в β -форму, похожую на асбест (т. пл. $32,5^\circ$).

α -Форма (т. пл. 62°) образуется при особых условиях.

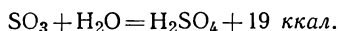
Все модификации представляют собой различные полимеры серного ангидрида; предполагается, что γ -форма является тримером $(\text{SO}_3)_3$.

Из этих трех форм наиболее высоким давлением пара обладает γ -форма (она же обладает и наиболее низкой точкой кипения).

Полученный серный ангидрид может быть твердым или частично жидким. Для хранения его разливают в ампулы, которые после наполнения запаивают.

Растворимость серного ангидрида в воде и серной кислоте

Жадно соединяясь с водой, серный ангидрид дымит на воздухе. В воде он растворяется с образованием серной кислоты:



Пары серного ангидрида не могут поглощаться непосредственно водой и давать раствор серной кислоты по той причине, что вода, обладая высоким давлением пара, образует с серным ангидридом туман, который не конденсируется, сколько бы ни пропускать его через различные сосуды или башни с водой. Но пары серного ангидрида полностью поглощаются (растворяются) концентрированной H_2SO_4 , которая обладает низким давлением пара.

Опыт. В стакан с водой на стеклянной палочке вносят несколько кристалликов SO_3 . Происходит энергичное взаимодействие, сопровождаемое характерным шипением.

Если каплю воды капнуть на серный ангидрид, то происходит сильно экзотермическая реакция соединения обоих веществ; она протекает со взрывом; в результате реакции образуется серная кислота. Поэтому во избежание взрыва в сосуды с SO_3 или с его остатками никогда не наливают воду.

Серный ангидрид жадно соединяется с водой, обугливая сахар, глюкозу и другие органические вещества.

Чтобы показать, как растворяется серный ангидрид в концентрированной серной кислоте, пары серного ангидрида с помощью сухой трубки пропускают в стакан с концентрированной серной кислотой или через осушительную колонку с пемзой, смоченной концентрированной серной кислотой, или же добавляют концентрированной серной кислоты в пробирку с кристаллами серного ангидрида.

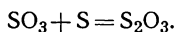
Свойством серного ангидрида растворяться в концентрированной серной кислоте пользуются при очистке химической посуды от остатков серного ангидрида: сначала ее моют концентрированной серной кислотой, а затем образовавшийся раствор по каплям вливают в воду.

Гидраты серного ангидрида

$\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или H_2SO_4 — моногидрат,
 $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — серная кислота при 84%-ной концентрации,
 $\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — серная кислота при 57,6%-ной концентрации,
 $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — пирсерная кислота.

Соединение серы с серным ангидридом

Опыт. В пробирку с SO_3 добавляют немного серы; образуется голубая жидкость S_2O_3 . Реакция протекает по уравнению



Реакции соединения серного ангидрида

Серный ангидрид образует соединения с водой, аммиаком или его органическими производными.

СЕРНАЯ КИСЛОТА H_2SO_4

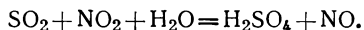
О получении серной кислоты говорилось при описании опытов окисления водного раствора сернистого газа хлорной и бромной водой, водным раствором иода в иодистом калии, растворами бихромата или перманганата калия в кислой среде, концентрированной азотной кислотой, 3%-ным раствором перекиси водорода, кислородом воздуха и контактным способом (при котором сернистый газ переходит в серный ангидрид).

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НИТРОЗНЫМ (КАМЕРНЫМ ИЛИ БАШЕННЫМ) СПОСОБОМ

Этот способ заключается в каталитическом окислении (при участии окислов азота) сернистого ангидрида в серный, который затем соединяется с водой, образуя серную кислоту.

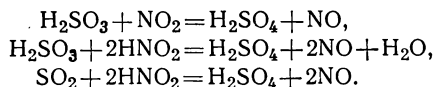
Камерный способ открыт впервые в 1758 г. в Англии; затем он был усовершенствован в 1827 г. Гей-Люссаком и в 1859 г. — Гловером.

Основной реакцией получения серной кислоты по этому способу является следующая:

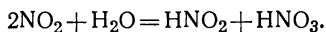


Поскольку реакция между сернистым газом и двуокисью азота протекает в присутствии воды, то имеют место также и следующие

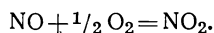
реакции:



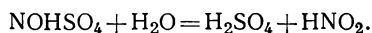
Азотистая кислота образуется в результате взаимодействия двуокиси азота с водой:



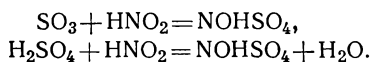
Образующаяся в процессе окисления сернистого ангидрида и в результате распада азотистой кислоты окись азота окисляется кислородом воздуха:



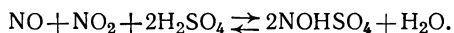
Серная кислота образуется также при действии воды на нитрозилсерную кислоту («камерные кристаллы»):



Нитрозилсерная кислота образуется при следующих реакциях:



Получение нитрозилсерной кислоты (кислого сульфата нитрозила) при действии смеси окиси и двуокиси азота на концентрированную серную кислоту описано ниже (см. получение азотистого ангидрида). Реакция идет по следующему уравнению:



В промышленности нитрозный метод получения серной кислоты осуществляется камерным и башенным способами.

При камерном способе строятся колчеданная печь, пылеочистительные камеры, башня Гловера, 1—3 свинцовые камеры и башня Гей-Люссака.

Сернистый газ в промышленности получают обжигом серного колчедана или из отходящих газов металлургических печей, а двуокись азота — из азотной кислоты или кислого сульфата нитрозила действием на него водой; в последнем случае промежуточными реакциями являются реакции образования азотистой кислоты и окиси азота.

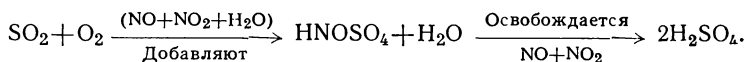
Выходящие из колчеданных печей газы, очищенные в пылеочистительных камерах, поступают в нижнюю часть башни Гловера. Навстречу газам, сверху в башню Гловера стекает вода с NOHSO_4 , поступающая сюда из башни Гей-Люссака.

В башне Гловера в результате гидролиза нитрозилсерной кислоты (кислого сульфата нитрозила) образуются серная и азотистая

кислоты; последняя окисляет сернистую кислоту в серную, в результате 75—80% всей кислоты образуется в башне Гловера.

Непрореагировавшие в башне Гловера газы удаляются через ее верхнюю часть и поступают в нижнюю часть свинцовых камер. Сверху в свинцовые камеры вводится в виде мельчайших брызг азотная кислота и вода. Здесь весь сернистый газ превращается в серную кислоту. При недостаточном количестве воды на стенках свинцовых камер оседают кристаллы нитрозилсерной кислоты NOHSO_4 . Избыток окислов азота из свинцовых камер попадает в нижнюю часть башни Гей-Люссака, куда одновременно из башни Гловера сверху поступает серная кислота, которая поглощает окислы азота, образуя кислый сульфат нитрозила, направляющийся вновь в башню Гловера.

Получение серной кислоты камерным способом схематически можно представить следующим образом:



Изложенное выше должно помочь экспериментатору провести параллель между промышленным способом получения серной кислоты и различными вариантами этого способа, которые будут изучены в лаборатории.

Для получения в лаборатории серной кислоты камерным способом применяют различные приборы в зависимости от способа получения двуокиси серы и двуокиси азота, а также от самых различных способов введения в прибор воды и воздуха.

Реакционный сосуд для получения серной кислоты, который соответствует свинцовой камере, соединяют с источниками газообразного сернистого газа (иногда через пылеочистительный сосуд), двуокиси азота NO_2 , воды, воздуха или кислорода и приспособлением для удаления из него остатков непрореагировавших газов.

Реакционным сосудом может быть колба из прозрачного стекла с коротким и широким горлом, колба с двумя и тремя тубусами, банка, двугорлая и трехгорлая склянки и склянка с боковым тубусом; вместимость этих сосудов 2—7 л.

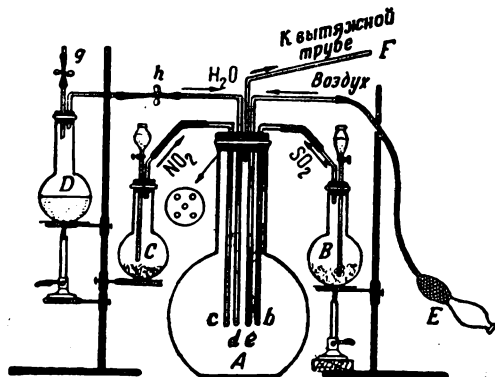
Пылеочистительным сосудом может служить осушительная колонка или склянка Тищенко с асбестовой ватой.

Сернистый газ получают мокрым способом, действием концентрированной серной кислоты на сульфит, бисульфит или медные стружки. Его можно получать и сухим способом: сжиганием пирита, серы или смеси с пиритом или с двуокисью марганца.

Для сжигания пользуются тугоплавкой трубкой, пробиркой с отверстием вблизи закрытого конца или печью для обжига пирита, а для получения сернистого газа мокрым способом — колбой Вюрца

с капельной воронкой или плоскодонной колбой, закрытой пробкой со вставленными в нее капельной воронкой и отводной трубкой.

Двуокись азота получают в колбе Вюрца с капельной воронкой действием концентрированной азотной кислоты на медные или латунные стружки; в колонке с пемзой, смоченной раствором азотистого калия, на которую капают концентрированной серной кислотой;



Р и с. 155

непосредственно в реакционном сосуде из концентрированной азотной кислоты или в пробирке термическим разложением нитратов тяжелых металлов $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и др.

Воду вносят в виде паров или мелких брызг, получаемых при помощи пульверизатора.

Если реакционные сосуды невелики, то воздух вводят в них при помощи водоструйного насоса, резиновой груши, велосипедного насоса или из газометра. В большие сосуды вводить воздух нет необходимости.

Опыт. Установку собирают в соответствии с рис. 155. Реакционным сосудом *A* служит колба из прозрачного стекла емкостью 5—7 л, плотно закрытая парафинированной корковой пробкой, через которую должно проходить пять трубок.

Колба *B* емкостью 250 мл служит для получения сернистого газа действием концентрированной серной кислоты на медные (латунные) стружки при нагревании; эта колба соединена с реакционным сосудом при помощи трубки *b*. Колба *C* емкостью 250 мл служит для получения двуокси азота действием концентрированной HNO_3 на медные (латунные) стружки на холоду; с реакционным сосудом эта колба соединена трубкой *c*. Колба *D* емкостью 250 мл служит для получения паров воды; зажимы *g* и *h* дают возможность соединять ее с реакционным сосудом *A* или с атмосферой. При помощи

резиновой груши *E* (или из газометра) по трубке *e* в реакционный сосуд подают воздух. Избыток газа из реакционного сосуда удаляют по трубке *F*, которую отводят под тягу, за окно или соединяют с сосудом, содержащим концентрированный раствор NaOH.

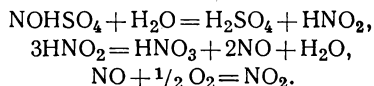
При проведении опыта закрывают зажим *h*, открывают зажим *g* и нагревают воду в колбе *D* до кипения.

В реакционный сосуд вводят равномерный ток сернистого газа (полученного нагреванием не выше 340° в колбе *B* смеси медных стружек и концентрированной серной кислоты из капельной воронки), двуокиси азота (полученной в колбе *C* действием концентрированной азотной кислоты на смоченные водой медные стружки) и воздуха.

Если газовая смесь в колбе *A* содержит недостаточное количество паров воды, на стенках колбы выделяются мелкие белые кристаллы и газовая смесь теряет бурю окраску.

В таком случае открывают зажим *h*, закрывают зажим *g* и вводят в колбу пары воды до тех пор, пока не растворятся кристаллы и не станет бурой газовая смесь.

Белые кристаллы в колбе (камере) растворяются немедленно, как только вступают в соприкосновение с водой; при этом выделяются окислы азота по уравнениям:



Как только прекращается ток SO₂, газовая смесь в колбе *A* окрашивается в бурый цвет, который исчезает при поступлении в колбу сернистого газа.

Если не ставят задачу получения кристаллов нитрозилсерной кислоты, воду в реакционный сосуд вводят одновременно с остальными газами.

Для упрощения прибора воздух и двуокись азота можно вводить в реакционный сосуд по одной общей трубке, соединенной с промывной склянкой, содержащей концентрированную азотную кислоту, куда поступает и воздух, накачиваемый велосипедным насосом или резиновой грушей, или из газометра.

Вместо колбы *A* можно использовать банку емкостью 2—3 л, а вместо колбы *C* — обыкновенную пробирку, в которой образуется двуокись азота в результате термического разложения Pb(NO₃)₂ или Cu(NO₃)₂.

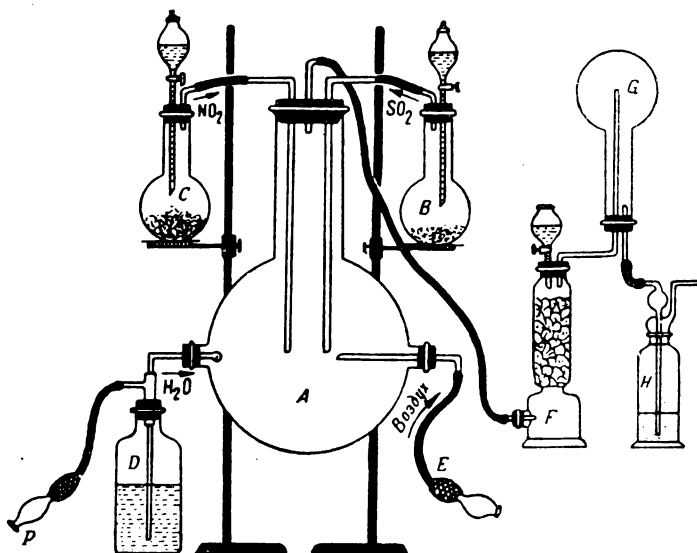
Чтобы в колбе *B* получить легко регулируемый ток сернистого газа, пользуются действием концентрированной серной кислоты (из капельной воронки) на сульфит или бисульфат натрия.

По окончании опыта прекращают подачу газа в реакционный сосуд и, чтобы открыть в нем анион SO₄²⁻, наливают немного дистиллированной воды, концентрированной HCl и раствора BaCl₂.

Опыт. Установку собирают в соответствии с рис. 156. Реакционным сосудом *A* служит колба из прозрачного стекла емкостью 3—5 л с двумя боковыми тубусами.

Сернистый газ получают в колбе *B* емкостью 200—250 мл действием концентрированной серной кислоты на сульфит или бисульфит натрия.

Двуокись азота получают в колбе *C* емкостью 200—250 мл действием концентрированной азотной кислоты на медные стружки.



Р и с. 156

Воду в сосуд *A* подают в виде очень мелких брызг из банки *D* при помощи пульверизатора *P*.

Воздух в реакционный сосуд вводят при помощи резиновой груши или из газометра.

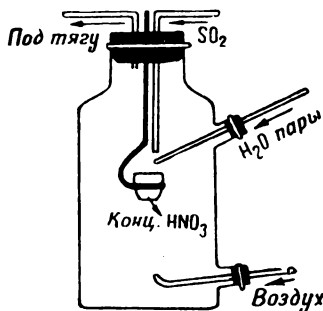
Трубку для удаления из реакционного сосуда газов соединяют последовательно с колонкой *F*, заполненной пемзой (кусочками кокса, стеклянными бусами, мелкими камешками и т. п.), на которую из капельной воронки капают концентрированную серную кислоту, колбой *G* и сосудом *H*, содержащим концентрированный раствор щелочи.

В колонке *F* серная кислота поглощает окислы азота; в отсутствие серной кислоты в колонке *F* и колбе наблюдают окрашивание в бурый цвет удаляемого из реакционного сосуда газа.

Чтобы облегчить наблюдение за цветом газов, позади прибора устанавливают белый экран.

При проведении этого опыта изучают не только процесс получения серной кислоты, который протекает так же, как и в предыдущем опыте, но и абсорбцию в колонке *F* и сосуде *H* двуокиси азота, содержащейся в удаляемых из реакционного сосуда газах.

Вместо колбы *A* можно взять склянку от газометра (рис. 157), в котором двуокись азота получают из дымящей азотной кислоты.



Р и с. 157

На рисунке показаны пути поступления SO_2 , паров воды и удаления избытка газов.

Как только в реакционную камеру начинает поступать сернистый газ, сразу же исчезает бурая окраска, характерная для окислов азота, появляющаяся при введении в камеру воды.

Опыт. Установку собирают в соответствии с рис. 158.

Реакционным сосудом *A* служит трехгорлая колба из прозрачного стекла емкостью 3 л; колбу ставят на металлическое кольцо штатива, обернутое бумажной лентой. При отсутствии подобной колбы можно пользоваться любой из описанных в предыдущих опытах.

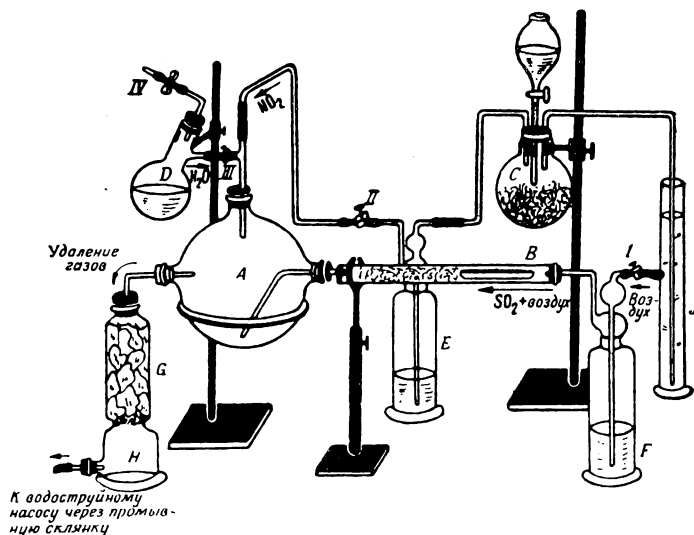
Сернистый газ получают обжигом пирита или сжиганием серы в тугоплавкой стеклянной трубке *B* длиной 25 и диаметром 1,5—2 см.

В левую часть трубки, примыкающую к реакционному сосуду, кладут рыхлый тампон (7—8 см) стеклянной или асбестовой ваты, который должен задерживать несгоревшую серу, а в правую часть — 10—12 г порошка пирита в фарфоровой или жестяной лодочке.

В том случае, когда вместо пирита пользуются серой, ее нагревают до воспламенения.

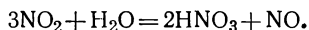
Двуокись азота получают в колбе *C* емкостью 250—300 мл действием концентрированной азотной кислоты на медные (или латунные) стружки, смоченные водой. О скорости выделения окислов

азота судят по пузырькам газа, проходящим через промывную склянку *E* с концентрированной серной кислотой. Зажим II служит для направления окислов азота в реакционный сосуд *A* или в цилиндр *J* высотой 40—50 см, наполненный концентрированным раствором FeSO_4 , который абсорбирует окись азота с образованием



Р и с. 158

нитрозоферросульфата; двуокись азота реагирует с водой по уравнению



За неимением высокого цилиндра *J* окислы азота направляют под тягу при помощи резиновой трубки с зажимом, который должен быть закрытым при открытом зажиме II.

При низком цилиндре газы из сосуда *C* при открытом зажиме II проходят не в сосуд *E*, а в цилиндр.

Промывная склянка *F* с концентрированной серной кислотой показывает, с какой скоростью при действии установки поступает воздух в трубку *B*, и одновременно освобождает воздух от влаги.

Зажим I служит для регулирования поступления воздуха в трубку *B*. Зажимы III и IV позволяют направлять пары воды из колбы *D* (емкостью 250—300 мл) в реакционный сосуд или выпускать их в атмосферу. Расстояние между колбами *D* и *A* должно быть как можно меньше, чтобы не дать возможности парам воды конденсироваться. Колонка *G* служит для поглощения окислов азота (играет

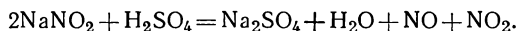
роль башни Гей-Люссака); ее наполняют пемзой, стеклянными бусами или коксом и смачивают концентрированной серной кислотой. Вверху и внизу колонки кладут стеклянную вату.

Иногда между колонкой *G* и водоструйным насосом включают промывную склянку *H*, которая служит предохранительным сосудом и одновременно указывает на цвет газов, выходящих из колонки *G* (на рисунке этот сосуд не показан). Позади приборов устанавливают белый экран.

При проведении опыта открывают зажим *IV*, закрывают зажимы *II* и *III* и начинают нагревать правую часть трубки *B*. Промывную склянку *H* и *G* соединяют с действующим водоструйным насосом и при помощи зажима *I* регулируют ток воздуха, поступающего в трубку *B* таким образом, чтобы сера горела слабым пламенем. Нагревают воду в колбе *D* до кипения. Когда реакционный сосуд заполнится сернистым газом, открывают зажим *II* и вводят в этот же сосуд двуокись азота из колбы *C*. После того как газовая смесь в реакционном сосуде окрасится в бурый цвет, ослабляют действие водоструйного насоса и наблюдают образование на внутренних стенках реакционного сосуда кристаллов нитрозилсерной кислоты; затем открывают зажим *III* и закрывают зажим *IV*; в реакционный сосуд проникают пары воды, которые растворяют кристаллы, и газ в реакционном сосуде снова приобретает бурую окраску.

По окончании опыта прекращают нагревание трубки *B* и колбы *D*, открывают зажимы *IV* и *I*, закрывают зажимы *II* и *III* и просасывают через установку сильный ток воздуха, чтобы удалить из нее оставшиеся газы. Убеждаются в том, что жидкость реакционного сосуда содержит серную кислоту, а в жидкости колонки *G* присутствует кислый сульфат нитрозила.

Двуокись азота для этого опыта можно также получать действием на кристаллы NaNO_2 , KNO_2 или на их насыщенные растворы концентрированной H_2SO_4 (1 : 1). В этом случае реакция протекает по уравнению



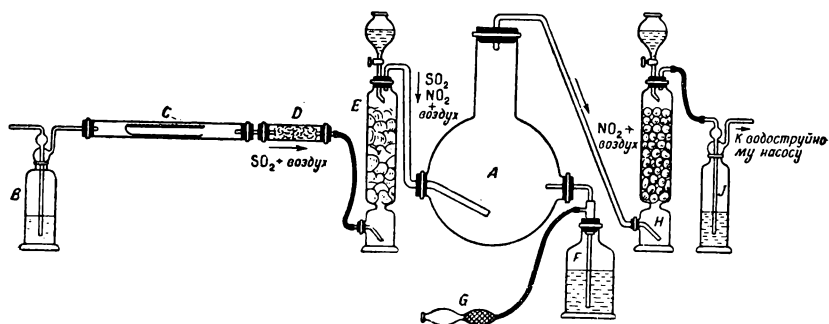
Опыт. Модель завода по производству серной кислоты камерным способом. Установку собирают в соответствии с рис. 159. Реакционной камерой служит колба *A*. Промывная склянка *B* с концентрированной H_2SO_4 служит для просушки воздуха и указывает на скорость его поступления в установку. Тугоплавкая трубка *C* служит для обжига пирита, а трубка *D* — для улавливания твердых частиц из смеси сернистого газа с воздухом. Колонку *E* заполняют пемзой (коксом или стеклянными шариками); сверху из капельной воронки на нее подается дымящая HNO_3 . Иногда эту колонку заполняют пемзой, смоченной насыщенным раствором нитрита натрия; в этом случае из капельной воронки приливают концентрированную

H_2SO_4 . Эта колонка выполняет роль башни Гловера. Из сосуда F с помощью пульверизатора G в реакционный сосуд подают воду в виде очень мелких брызг.

Колонка H выполняет роль башни Гей-Люссака; ее заполняют пемзой, смоченной концентрированной H_2SO_4 , которая поглощает окислы азота из отработанных газов реакционной камеры.

Промывная склянка J , содержащая синий раствор лакмуса, является предохранительным сосудом водоструйного насоса, с которым она соединена.

В начале опыта сосуд J служит указателем момента заполнения установки сернистым газом, что является сигналом для запуска



Р и с. 159

всей установки, а в дальнейшем указывает, поглощаются ли колонкой H полностью все окислы азота, содержащиеся в отработанных газах.

В начале опыта газовой горелкой с «ласточкин хвостом» нагревают тугоплавкую трубку, пускают в ход водоструйный насос и регулируют поступление в установку воздуха, чтобы обжиг пирита происходил равномерно и пламя было небольшим.

Когда раствор лакмуса в сосуде J покраснеет, в колонку E вводят дымящую азотную кислоту (или H_2SO_4 , если содержимое колонки смочено нитритом).

Азотную кислоту сначала вводят в большом количестве, а затем по каплям.

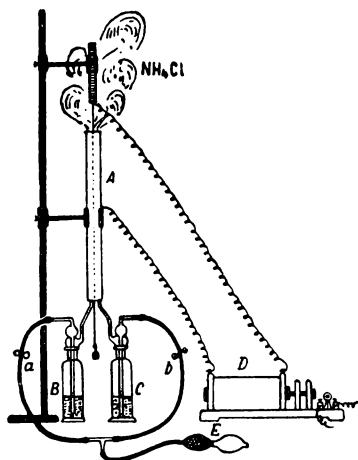
Когда газы в реакционной камере A окрасятся в бурый цвет, в колонку H вводят концентрированную H_2SO_4 , а затем, когда они станут темно-бурыми, при помощи пульверизатора G в камеру A вводят воду до тех пор, пока не исчезнет бурое окрашивание газов.

По окончании опыта прекращают нагревание пирита и продолжают пропускать воздух через установку для удаления из нее оставшихся газов; затем разбирают установку и при помощи

раствора BaCl_2 в присутствии концентрированной HCl убеждаются в наличии серной кислоты в реакционной камере A .

Опыт. Электрофилтър. В промышленности газы, получаемые при обжиге, очищают при помощи электрофилттра. Ясное представление о составных частях и принципах работы электрофилттра дает настоящий опыт, проводимый с неядовитыми твердыми частицами.

Прибор собирают в соответствии с рис. 160. В железную трубку A длиной 40—50 и диаметром 2,5 см, укрепленную вертикально



Р и с. 160

в штативе, вводят железную или медную проволоку диаметром 0,3—0,5 мм. Изолированную резиной верхнюю часть проволоки при помощи кусочка эбонита укрепляют в зажиме штатива. К проволоке на расстоянии 6—7 см от нижнего конца железной трубки привязывают гирьку, чтобы проволока находилась в натянутом положении в центре трубки A . Железную трубу и находящуюся внутри нее проволоку соединяют при проведении опыта с катушкой Румкорфа D , питаемой источником постоянного тока напряжением 6 в. Промывные склянки B (концентрированная HCl) и C (концентрированный NH_4OH) при помощи двух резиновых трубок и стеклянного тройника соединяют с резиновой грушей E . Удлиненные свободные концы промывных склянок вводят в железную трубку A . Зажимы a и b позволяют регулировать ток воздуха, нагнетаемый в промывные склянки резиновой грушей E .

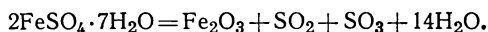
После того как прибор будет собран, не включая тока нагнетают воздух при помощи резиновой груши E в промывные склянки B

и С. Уносимые воздухом из промывных склянок HCl и NH_3 соединяются между собой, и над верхним концом трубки А появляется густой белый дым NH_4Cl .

При включении тока дым исчезает, так как создавшееся электрическое поле задерживает проходящие через трубку А электрически заряженные коллоидные частицы аэрозоля NH_4Cl *. При размыкании цепи белый дым снова начинает выходить из трубки А.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ СУЛЬФАТА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Уравнение реакции:



Описываемый способ имеет только историческое значение.

Опыт. В пробирке или реторте нагревают $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Образуются пары воды и серный ангидрид. Пары воды конденсируются на холодных стенках сосуда, а серный ангидрид, соединяясь с выделившейся водой, образует серную кислоту; часть серного ангидрида выделяется из сосуда в виде белого дыма.

ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ПРИМЕСИ И ОЧИСТКА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В серной кислоте встречаются следующие примеси: сульфат свинца (образующийся в результате взаимодействия кислоты со стенками свинцовых камер), селенистая, мышьяковистая и мышьяковая кислоты (образующиеся при получении кислоты из пиритов, содержащих селен и мышьяк) и азотные соединения.

Чтобы открыть ион свинца, через раствор серной кислоты (1 : 1) пропускают ток сероводорода; образующийся при этом сульфид свинца PbS выпадает в виде черного осадка.

Присутствие азотистых соединений устанавливают по окрашиванию бесцветной концентрированной серной кислоты в цвета от розового до бурого при действии на нее $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Мышьяк открывают при помощи прибора Марша (см. раздел, посвященный мышьяку).

Металлический селен осаждается на холоду в виде красного порошка при насыщении загрязненной серной кислоты сернистым газом.

Для очистки загрязненной серной кислоты ее разбавляют водой до концентрации, соответствующей формуле H_2SO_4 , затем пропу-

* Тонкодисперсные частицы в коллоидных растворах, аэрозолях и т. д. обычно несут электрический заряд вследствие явлений адсорбции, трения и др.— *Прим. ред.*

скают через нее ток H_2S и выдерживают 24 часа. В результате выпадает осадок сульфидов свинца и мышьяка.

Для того чтобы очистить серную кислоту от азотистых соединений, ее нагревают с небольшим количеством $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

После этого серную кислоту подвергают перегонке; перегонку осуществляют в стеклянной реторте, шейку которой вводят в охлаждаемую колбу.

Для равномерного кипения кислоты в реторту помещают платиновую проволоку и реторту нагревают специальной кольцевой горелкой, чтобы пузырьки при кипении образовывались вблизи поверхности жидкости.

Пары H_2SO_4 не должны конденсироваться до того, как достигнут изогнутой шейки реторты; для этого реторту прикрывают сверху изогнутым листом жести.

СВОЙСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота, состав которой соответствует формуле H_2SO_4 , представляет собой моногидрат серного ангидрида $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Безводная серная кислота — бесцветная маслянистая жидкость, без запаха.

Техническая серная кислота имеет состав $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$, а олеум, или дымящая серная кислота, — $\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{SO}_3$; концентрацию олеума выражают в процентном содержании свободного SO_3 .

Серная кислота бывает различной чистоты и концентрации.

Удельная теплоемкость водных растворов серной кислоты уменьшается с повышением концентрации и слегка увеличивается с повышением температуры.

Удельная теплоемкость 100%-ной серной кислоты при 20° составляет 0,331 ккал/кг·град, олеума, содержащего 20,9% свободного SO_3 при $25-30^\circ$, — 0,339 ккал/кг·град и олеума, содержащего 34,7% свободного SO_3 при той же температуре, — 0,350 ккал/кг·град.

Температура застывания (замерзания) серной кислоты зависит от ее концентрации, что видно из табл. 10.

Таблица 10

Состав	H_2SO_4	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Температура застывания, °C	+10,4	+8	-27	-38

Это свойство серной кислоты учитывают при ее перевозках и хранении.

Удельный вес серной кислоты увеличивается с концентрацией и достигает максимального значения при концентрации 98,3%; при дальнейшем повышении концентрации удельный вес кислоты снижается.

Прибор, позволяющий быстро, но приближенно определить удельный вес жидкости (с учетом температуры), называется ареометром.

Зная удельный вес (плотность) раствора при определенной температуре (обычно при 20°), по специальным таблицам определяют процентное содержание в нем H_2SO_4 или SO_3 .

Существуют также таблицы для внесения поправок к значениям удельного веса жидкости, найденным для определенной температуры.

В табл. 11 приводится удельный вес серной кислоты при 20° для различной ее концентрации.

Таблица 11

Концентрация, %	10	20	30	40	50	60	70	80	90	98,2
Удельный вес при 20°, г/мл . . .	1,07	1,14	1,22	1,30	1,40	1,50	1,62	1,73	1,82	1,84

Опыт. *Определение приближенного удельного веса серной кислоты путем взвешивания равных объемов дистиллированной воды и серной кислоты.* Взвешивают две совершенно чистые мерные колбы одинаковой емкости, сначала пустые, затем наполненные до метки дистиллированной водой и серной кислотой с неизвестным удельным весом.

Разница между весом колбы с жидкостью и пустой составляет вес жидкости в колбе. Зная вес и объем жидкости, можно определить удельный вес как дистиллированной воды, так и серной кислоты по уравнению

$$\text{Уд. вес} = \frac{M}{V}.$$

Можно также измерить разные объемы дистиллированной воды и серной кислоты, одинаковые по весу.

На чашки технических химических весов кладут два измерительных цилиндра и уравнивают чашки дробью. Затем в один из цилиндров наливают дистиллированной воды, а в другой до уравнивания весов наливают H_2SO_4 неизвестного удельного веса.

Отмечают объемы налитых жидкостей, затем, принимая удельный вес дистиллированной воды за единицу, определяют приближенный удельный вес серной кислоты по приведенной выше формуле.

Соотношение между удельным весом и градусами Боме. Нулевая точка шкалы Боме (Вé) соответствует плотности чистой воды, а 10° Вé — удельному весу 10%-ного раствора NaCl. Для перевода градусов Вé в удельный вес и наоборот (при 17,5°) пользуются следующими формулами.

Для жидкостей тяжелее воды:

$$\text{Уд. вес} = \frac{144,3}{144,3 - \text{Вé}^\circ} \quad \text{или} \quad \text{Вé}^\circ = 144,3 - \frac{144,3}{\text{Уд. вес}}$$

Для жидкостей легче воды:

$$\text{Уд. вес} = \frac{144,3}{144,3 + \text{Вé}^\circ} \quad \text{или} \quad \text{Вé}^\circ = \frac{144,3}{\text{Уд. вес}} - 144,3$$

96%-ная серная кислота соответствует 66° Вé. Соотношения между градусами Боме и удельным весом жидкости приведены в табл. 12 и 13.

Таблица 12

Соотношение между градусами Боме и удельным весом для жидкостей тяжелее воды

Уд. вес	°Вé	Уд. вес	°Вé
1,000	0,0	1,450	44,8
1,050	6,7	1,500	48,1
1,100	13,0	1,550	51,2
1,150	18,8	1,600	54,1
1,200	24,0	1,650	56,9
1,250	28,8	1,700	59,5
1,300	33,3	1,750	61,8
1,350	37,4	1,800	64,2
1,400	41,2	1,850	66,3

Таблица 13

Соотношение между градусами Боме и удельным весом для жидкостей легче воды

Уд. вес	°Вé	Уд. вес	°Вé
1,000	10	0,737	60
0,966	15	0,718	65
0,933	20	0,700	70
0,903	25	0,683	75
0,875	30	0,667	80
0,848	35	0,651	85
0,824	40	0,636	90
0,800	45	0,622	95
0,778	50	0,609	100
0,756	55		

Растворение серной кислоты в воде

Поскольку вода обладает большой теплоемкостью, а удельный вес концентрированной H_2SO_4 почти вдвое больше удельного веса воды, при разведении серной кислоты ее всегда вливают в воду, а не наоборот.

Растворение серной кислоты сопровождается выделением большого количества тепла (20,4 ккал/моль) и уменьшением объема. Тепло выделяется вследствие гидратации ионов HSO_4^- и H^+ .

Теплоту растворения серной кислоты можно определить, если известны объем и температура воды в стакане при вливании точно измеренного объема серной кислоты.

Для определения теплоты растворения и смешивания серной кислоты с водой пользуются уравнением

$$Q = \frac{n \cdot 17,86}{n + 1,783} \cdot$$

Q — количество теплоты, выделяемой одним моле-
м H_2SO_4 .

n — число грамм-молекул воды, приходящееся на
1 моль H_2SO_4 .

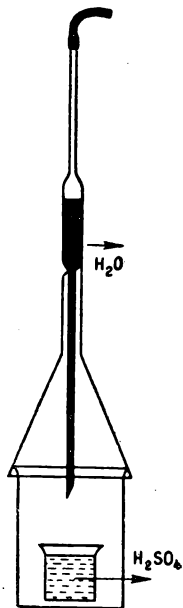
Если в концентрированную серную кислоту наливает воду, то первые капли воды, попавшие в нее, моментально превращаются в пар и из сосуда вылетают брызги жидкости. Это происходит по той причине, что вода, обладая небольшим удельным весом, не погружается в кислоту, а кислота ввиду малой теплоемкости не поглощает выделившейся теплоты. При вливании горячей воды наблюдается более сильное разбрызгивание серной кислоты.

Опыт. Смешивание воды с концентрированной H_2SO_4 . Стаканчик с концентрированной серной кислотой ставят на дно большого стакана, прикрытого воронкой. Теплую воду вливают при помощи пипетки (рис. 161). При вливании горячей воды внутренние стенки большого стакана и воронки моментально покрываются брызгами жидкости.

За неимением стеклянной воронки можно воспользоваться картонной, внутрь которой вводят пипетку с водой.

Если в стакан с водой приливать по каплям или тонкой струей концентрированную серную кислоту, то можно заметить, как более тяжелая серная кислота опускается на дно стакана.

При смешивании концентрированной H_2SO_4 со льдом можно одновременно наблюдать два явления: гидратацию кислоты, сопровождающуюся выделением тепла, и плавление льда, сопровождающееся поглощением тепла. Поэтому в результате смешивания можно наблюдать либо повышение, либо понижение температуры. Так, при смешивании 1 кг льда с 4 кг кислоты температура повышается почти до 100° , а при смешивании 4 кг льда с 1 кг кислоты температура снижается почти до -20° .



Р и с. 161

Обезвоживающее действие концентрированной H_2SO_4

Учитывая способность концентрированной серной кислоты жадно поглощать влагу, ею пользуются для обезвоживания целого ряда веществ, для осушки некоторых газов и для ускорения испарения воды (в качестве вещества, поглощающего влагу).

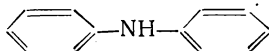
Для осушки газов пользуются осушительными колонками, наполненными пемзой, смоченной концентрированной H_2SO_4 , либо промывными склянками с концентрированной H_2SO_4 , а для ускорения испарения ее наливают на дно вакуумного эксикатора.

Концентрированная серная кислота способна поглотить из влажного воздуха такое количество воды, которое в 15 раз превышает ее собственный вес.

Отнимая воду, серная кислота обугливает некоторые органические вещества.

Попав на кожу, концентрированная H_2SO_4 вызывает ожог. В этом случае обожженное место быстро просушивают фильтровальной бумагой, комочком ваты или чистой сухой тряпочкой, затем смывают большим количеством воды и смазывают вазелином или растительным маслом.

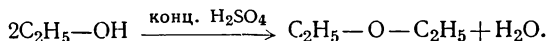
Не все органические вещества обугливаются концентрированной H_2SO_4 ; так, например, твердое белое вещество дифениламин



хорошо растворяется в серной кислоте с образованием бесцветного раствора, который служит для открытия различных окислителей (нитритов, хлоратов и др.).

Опыт. В две пробирки — одну с синими кристаллами $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и другую с зелеными кристаллами $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — добавляют концентрированную H_2SO_4 ; в результате в обеих пробирках образуются белые безводные соли CuSO_4 и NiSO_4 .

Дегидратация этилового спирта при действии на него концентрированной серной кислотой при $140\text{—}145^\circ$ протекает по следующей схеме:



Прибор для этого опыта собирают в соответствии с рис. 162.

Пробирку *a* с 4 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 4 мл концентрированной H_2SO_4 при помощи двух стеклянных и резиновой трубок соединяют с пробиркой *b*, у которой должно быть отрезано дно.

Пробирку *b* вставляют в пробирку *c*, опущенную в кристаллизатор с ледяной водой.

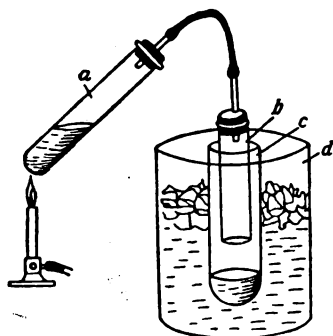
При нагревании пробирки *a* до $140\text{—}145^\circ$ в пробирке *c* собирается этиловый или серный эфир — бесцветная, очень летучая

(т. кип. $34,5^\circ$) и легко воспламеняющаяся жидкость. (При проведении опыта надо помнить об этих свойствах.)

Наблюдают процесс обугливания лучинки, шерсти, волос и птичьих перьев при смачивании их концентрированной серной кислотой.

Параллельно наблюдают за поведением лучинки, смоченной разбавленной H_2SO_4 или H_2SO_3 при нагревании.

Если по листу бумаги или кусочку полотна провести стеклянной палочкой, смоченной концентрированной серной кислотой, то происходит обугливание оставленного палочкой следа.

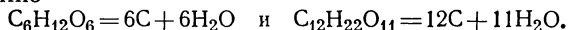


Р и с. 162

Если по листу бумаги провести стеклянной палочкой, смоченной разбавленной H_2SO_4 , при ее высыхании ничего особенного не происходит, но если сушить бумагу над зажженной свечой, то след, оставленный палочкой, обугливается.

При перемешивании стеклянной палочкой 30 г сахарного песка, слегка смоченного водой, с 30 мл концентрированной серной кислоты бурно протекает реакция обугливания сахара. Опыт проводят в химическом стакане емкостью 250—300 мл, помещенном в сосуд с песком или водой.

Дегидратация глюкозы и сахарозы в этом случае протекает по уравнению



Благодаря выделяющимся при реакции парам воды обугливающаяся масса вспучивается наподобие черной пены.

Точка кипения серной кислоты

При давлении 760 мм рт. ст. все водные растворы серной кислоты кипят при температуре выше 100° ; точка кипения повышается с увеличением концентрации.

Принято считать, что серная кислота кипит при 340° . В действительности температура кипения 98,3%-ной серной кислоты составляет 338° , а 100%-ной — 326° .

Если раствор серной кислоты нагревать в химическом стакане на песчаной бане, то сначала испаряется вода, а затем примерно при 340° появляются белые пары серного ангидрида.

При кипячении 70%-ного раствора серной кислоты выделяются только пары воды. Над кипящим 98%-ным раствором серной кислоты находятся пары воды и кислоты, причем содержание воды в них больше, чем в кипящей жидкости.

Из кипящего раствора серной кислоты выше 98%-ной концентрации также выделяются пары воды с серной кислотой, но уже с меньшим относительным содержанием воды, чем в растворе; если нагревать олеум, то выделяются только пары SO_3 .

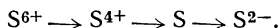
Вследствие малой летучести серной кислоты ею пользуются для вытеснения из различных соединений других, более летучих кислот: HCl или HNO_3 , хотя последние и являются значительно более сильными.

Окислительные свойства серной кислоты

Когда говорят об окислительных свойствах той или иной кислоты, то имеют в виду не ионы водорода, способные отнимать электроны от других веществ, а атомы того неметалла с различными зарядами, от которого обычно кислота получает свое название. Таким атомом в серной кислоте является положительно заряженный шестивалентный атом серы.

Шестивалентный атом серы проявляет окислительные свойства только в концентрированной серной кислоте.

В зависимости от природы восстановителей шестивалентный атом серы восстанавливается в конечном итоге до отрицательно заряженного двухвалентного иона серы:



Очень важно проследить взаимодействие между разбавленной и концентрированной H_2SO_4 и металлами (для примера можно взять железные опилки).

При действии на металлы разбавленной H_2SO_4 окислительная роль принадлежит водороду (соответственно иону гидроксония H_3O^+), который может окислять только металлы, находящиеся в ряду электрохимического напряжения впереди водорода, тогда как на металлы менее активные, стоящие позади водорода, разбавленная серная кислота не действует.

Концентрированная серная кислота действует почти на все металлы без выделения водорода. В большинстве случаев серная

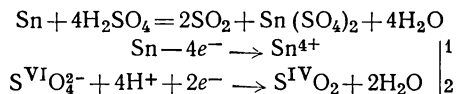
кислота при этом частично или полностью восстанавливается до сернистого газа.

Если берется более сильный восстановитель, например цинк, то одновременно протекает несколько реакций, в результате которых серная кислота восстанавливается до сернистого газа, серы и сероводорода (уравнения реакций приводились при описании опытов получения сернистого газа).

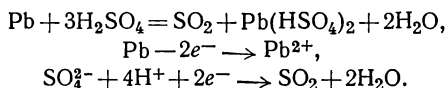
Восстановление концентрированной серной кислоты описывалось в опытах с бромистым водородом, иодистым водородом, сероводородом и серой.

В опытах получения сернистого газа было показано частичное восстановление концентрированной серной кислоты при нагревании ее с малоактивными металлами (Cu, Hg и Ag) и полное восстановление неметаллами: серой и углем.

Опыт. При нагревании в пробирке или другом сосуде листочка оловянной фольги с концентрированной серной кислотой образуется сульфат четырехвалентного олова и выделяется сернистый газ по уравнению



Если вместо оловянной воспользоваться свинцовой фольгой, протекает следующая реакция:



СОЛИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Соли серной кислоты, сульфаты или сернокислые соли делятся на две большие группы: нормальные или средние сульфаты (куда входят простые, двойные сульфаты и квасцы) и кислые или бисульфаты.

Получение сульфатов

Средние сульфаты получают в пробирках следующими способами: растворением в разбавленной H_2SO_4 металлов, находящихся в ряду напряжения впереди водорода (например, цинка, магния, железа); растворением в концентрированной H_2SO_4 при нагревании металлов, менее активных, чем водород (например, меди, серебра, ртути); нейтрализацией серной кислоты каким-либо основанием (например, NaOH или KOH); действием серной кислоты на окислы

металлов при нагревании (например, MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3) и нагреванием серной кислоты с солями летучих кислот (Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др.).

Для получения сульфатов в твердом состоянии растворы фильтруют, выпаривают и отделяют кристаллы декантацией или фильтрованием.

Полученную соль можно затем очистить перекристаллизацией из дистиллированной воды.

После окончания опытов получения растворимых сульфатов переходят к получению малорастворимых сульфатов при помощи реакций обмена.

ПЕРЕВОЗКА И ХРАНЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серную кислоту перевозят в железнодорожных цистернах из кислотоупорной стали или в стеклянных бутылках емкостью 30—60 л, упакованных в плетеные корзины. Пространство между бутылкой и корзиной заполняют стеклянной ватой или древесными стружками.

Для хранения серной кислоты, концентрация которой не превышает 75%, пользуются цистернами, выложенными свинцом, а для хранения разбавленной кислоты — цистернами, изнутри покрытыми резиной.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Серная кислота является важнейшим химическим продуктом. Она применяется почти во всех отраслях химической промышленности и в целом ряде других отраслей народного хозяйства.

Производство серной кислоты характеризует в некоторой степени уровень развития химической промышленности страны, а также в известной мере отражает общий уровень развития всей промышленности.

Серная кислота применяется в нефтяной, металлургической, текстильной промышленности, в производстве минеральных масел, различных солей и кислот, используется для травления металлов (снятия окалины), осушки газов, в химической промышленности в качестве окислителя, для сульфирования органических веществ, производства удобрений (например, суперфосфата и сульфата аммония), для производства нитроцеллюлозы, промежуточных продуктов и красителей, органических и фармацевтических препаратов, взрывчатых веществ, искусственного шелка и шерсти, применяется при химической обработке древесины, получении продуктов коксохимической промышленности (бензола, толуола).

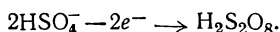
Серная кислота необходима для производства химических веществ, например $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NaHSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , PbSO_4 , $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, H_3PO_4 , H_3PO_3 , CO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HCl , HF , CH_3COOH и других кислот через реакции двойного обмена.

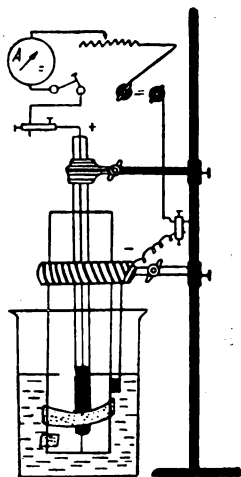
Серной кислотой пользуются в производствах фосфора, иода, брома, водорода, алюминия, магния, меди, ртути, кобальта, никеля, золота и т. д.

НАДСЕРНЫЕ КИСЛОТЫ И ПЕРСУЛЬФАТЫ

Опыт. *Электролитическое получение надсерной кислоты и ее свойства.* При электролизе приблизительно 50%-ного раствора серной кислоты на катоде выделяется водород, а на аноде образуется надсерная кислота по схеме



Прибор собирают в соответствии с рис. 163. Электролизером служит стакан высотой 14 и диаметром 6 см, в который вставляют стеклянный цилиндр диаметром 3—3,5 см. Внутри цилиндра находится анод из платиновой проволоки диаметром 0,3 мм, впаянной в стеклянную трубку таким образом, чтобы из трубки выходил ее кончик длиной около 2 см. Внутри анодной трубки наливают ртуть, с помощью которой анод соединяется с выходящей наружу в верхней части трубки медной проволокой. Зная длину и толщину платиновой проволоки, легко можно рассчитать величину поверхности анода. Анодную трубку укрепляют сверху в зажим штатива так, чтобы платиновая проволока немного выходила вниз из стеклянного цилиндра.



Р и с. 163

Катодом служит свинцовая полоска шириной 1 см, которой полтора раза опоясывают стеклянный цилиндр, начиная от поверхности электролита и немного не доходя до низа цилиндра.

В стакан наливают 50%-ной H_2SO_4 (уд. вес 1,4); берут такое количество, чтобы катод был полностью покрыт, и пропускают постоянный электрический ток напряжением 14 в; скользящий контакт реостата устанавливается так, чтобы сила тока на аноде составляла 1 а/см².

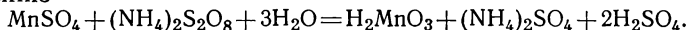
Через две-три минуты после того, как начнет ощущаться характерный запах, берут из анодного пространства пробу для исследования свойств надсерной кислоты.

В окислительно-восстановительных реакциях ион надсерной кислоты присоединяет два электрона и превращается в два иона SO_4^{2-} .

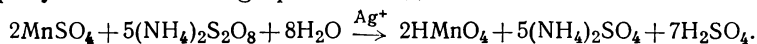
При взаимодействии растворов надсерной кислоты и иодистого калия в результате окисления иодистого калия происходит медленное выделение иода.

Если к испытываемому раствору добавить в избытке аммиак, прилить раствор нитрата свинца и слегка нагреть смесь, происходит окисление гидрата окиси двухвалентного свинца в двуокись свинца.

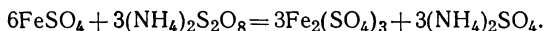
При нагревании нейтрализованного аммиаком раствора надсерной кислоты с раствором сульфата марганца выпадает бурый осадок марганцоватистой кислоты (гидрата двуокиси марганца IV) по уравнению



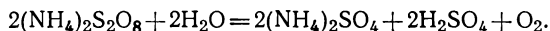
В присутствии иона Ag^+ реакция идет по схеме



Надсерную кислоту и персульфаты можно использовать для окисления ионов Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ; при этом протекает реакция следующего типа:



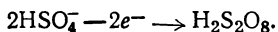
Водные растворы персульфатов разлагаются (медленно на холоду и быстро при нагревании) на сульфат, серную кислоту и кислород по уравнению



Большая часть кислорода выделяется в виде озона, который можно обнаружить по запаху или по посинению индикаторной иодкрахмальной бумаги.

Опыт. Электролитическое получение и свойства персульфата калия. Пользуются тем же прибором, что и в предыдущем опыте. В качестве электролита берут бисульфат калия KHSO_4 .

При электролизе крепкого раствора бисульфата калия на катоде выделяется водород и накапливается KOH , а на аноде образуется надсерная кислота по схеме



При последующей нейтрализации получают малорастворимый в воде персульфат калия.

Стакан охлаждают с внешней стороны водой или льдом; в находящийся в стакане раствор опускают термометр. При проведении опыта температура электролита не должна превышать 10° .

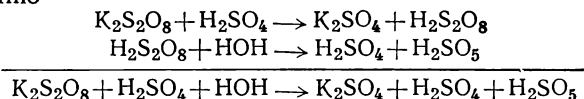
Приблизительно через 10 минут после включения тока в анодном пространстве начинает выпадать осадок персульфата калия. После выключения тока кристаллы отделяют фильтрованием под

вакуумом, промывают спиртом, эфиром и просушивают фильтровальной бумагой.

Термическая диссоциация персульфата калия сопровождается образованием белого дыма; при помощи тлеющей лучинки можно убедиться в присутствии кислорода (см. опыты получения кислорода). На холоду раствор чистого персульфата калия с раствором хлористого бария никакого осадка не дает, но если смесь растворов нагреть до кипения, то выпадает белый осадок сульфата бария.

Персульфатом калия можно пользоваться для окисления в щелочной среде ионов двухвалентного марганца и двухвалентного свинца.

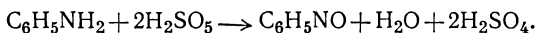
Опыт. *Получение мононадсерной кислоты (кислоты Каро) взаимодействием персульфата калия и серной кислоты.* Реакция протекает по уравнению



В фарфоровой ступке растирают 2 г персульфата калия с 10 г концентрированной H_2SO_4 , дают смеси постоять 10—15 минут, выливают на мелко истолченный лед и разбавляют приблизительно до 50 мл. Через 45—50 минут смесь помещают в колбу с пористым фарфором и нагревают.

Присутствие мононадсерной кислоты открывают при помощи окисления иодистого калия и анилина. Мононадсерная кислота в отличие от надсерной окисляет иодистый калий очень быстро.

Окисление анилина до нитрозобензола является характерной реакцией для этой кислоты:



При нейтрализации смеси 15 мл кислоты Каро и 25 мл раствора анилина раствором карбоната натрия наблюдается окрашивание раствора в зеленый цвет и выпадение бесцветного осадка бимолекулярной формы нитрозобензола $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})_2$, обладающего резким запахом.

Если часть раствора перелить в пробирку, добавить к нему немного эфира и хорошенько взболтать, то эфир приобретает зеленую окраску, поскольку мономолекулярный нитрозобензол переходит в эфир.

Небольшое количество мононадсерной кислоты можно получить в пробирке при встряхивании смеси 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 с 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода.

Если в пробирку с раствором мононадсерной кислоты бросить кусочек лучинки величиной со спичку, древесина распадается, а раствор (в отличие от серной кислоты) продолжает оставаться бесцветным.

СЕЛЕН

K		L		M			N			
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	
2	2	6	2	6	10	2	4			

Химический знак	Se
Атомный номер	34
Атомный вес	78,96
Валентность	II, IV, VI
Зарядность	-2, +4, +6

Селен открыт Берцелиусом в 1817 г.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание селена в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}\%$. Селен — довольно распространенный в природе элемент, но встречается обычно в малых количествах в виде примесей в природных соединениях серы (пириты, халькопириты, цинковые обманки, галениты, молибдениты), в месторождениях серы (Япония, Новая Зеландия, Аргентина, Липарские острова и др.), в чистых минералах в виде селенидов [например, клаусталит PbSe , клокманнит CuSe , берцелианит Cu_2Se , тиманнит HgSe , науманнит Ag_2Se , эвкаирит $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{Se}$, крукезит $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{SeI}$, в некоторых почвах (Колорадо и Богемия; растительность на этих почвах ядовита), в малых количествах селен содержится в морской воде и минеральных водах (Карловы Вары).

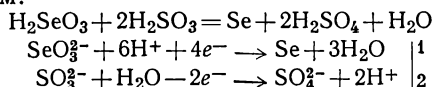
К практическим работам готовят образцы различных селенсодержащих минералов.

ПОЛУЧЕНИЕ

Промышленным источником селена служит пыль, скопляющаяся в пылеочистительных камерах (или в других системах фильтров) башен Гловера и свинцовых камер серноокислотных заводов; селен получают также из анодного шлама от электролитического рафинирования меди и из шлама, скопляющегося в процессе цианирования руд, содержащих золото и серебро.

При обжиге селенсодержащих сульфидов выделяется сернистый ангидрид и двуокись селена, которые в присутствии воды образуют

сернистую и селенистую кислоты, реагирующие между собой следующим образом:



В присутствии соляной кислоты эта реакция протекает количественно и приводит к образованию свободного селена в виде красного порошка.

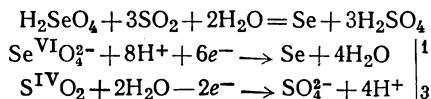
При пропускании хлора через селенсодержащий шлак образуется смесь селенистой и селеновой кислот, которые в присутствии соляной кислоты восстанавливаются газообразным сернистым ангидридом до свободного селена.

В целях очистки сырой селен сплавляют с карбонатом и нитратом калия. Образующиеся при этом селениты и селенаты экстрагируются водой и восстанавливаются до свободного селена при помощи газообразного сернистого газа в горячем растворе соляной кислоты. После фильтрования и сушки полученный селен подвергают дистилляции.

В лаборатории свободный селен получают путем восстановления селенистого или селенового аниона различными восстановителями.

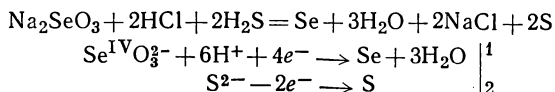
Опыт. *Получение селена путем восстановления в кислой среде селенистой и селеновой кислот или селенитов и селенатов насыщенным водным раствором сернистого газа или газообразным SO₂.* При обработке раствора селенистой кислоты (раствора селенита в присутствии соляной кислоты) водным раствором сернистого газа на холоду или барботированием SO₂ раствор желтеет и выпадает красно-кирпичный осадок свободного селена, который при нагревании до 200—220° переходит в черный селен.

Селеновая кислота и селенаты восстанавливаются сернистым газом только в растворе соляной кислоты при кипячении; уравнение реакции:



Отфильтрованный свободный селен промывают несколько раз дистиллированной водой, сушат и сохраняют для последующего изучения его свойств.

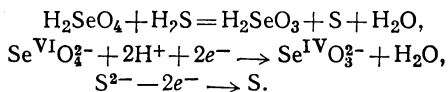
Опыт. *Получение селена путем восстановления селенистой кислоты или селенита сероводородом в присутствии HCl.* Реакция протекает по уравнению



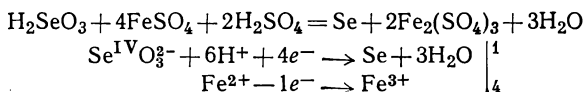
К раствору селенистой кислоты или селенита добавляют HCl и при подогревании обрабатывают свежеприготовленным раствором H_2S или пропускают газообразный сероводород; при этом выпадает желтый осадок, содержащий смесь свободного селена и серы.

Селеновая кислота (селенаты в кислой среде) при подогревании сначала восстанавливается сероводородом до селенистой кислоты, которая затем восстанавливается, как упоминалось выше, до свободного селена.

Восстановление сероводородом селеновой кислоты до селенистой происходит следующим образом:

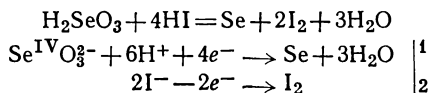


Опыт. *Получение свободного селена путем восстановления селенистой кислоты сульфатом двухвалентного железа в кислой среде.* Уравнение реакции:

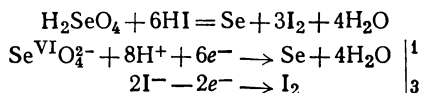


Свободный селен образуется при подогревании до кипения селенистой кислоты с серной кислотой и сульфатом двухвалентного железа.

Опыт. *Получение свободного селена восстановлением селенистой кислоты (селенитов), селеновой кислоты (селенатов) иодистоводородной кислотой в кислой среде.* При взаимодействии на холоду в кислой среде раствора селенистой кислоты или селенитов и иодистоводородной кислоты или иодистого калия в избытке выделяется свободный селен красного цвета; реакция протекает по уравнению

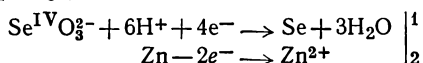
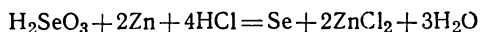


Селеновая кислота при кипячении в сильно кислом растворе (30%-ная HCl) восстанавливается иодистоводородной кислотой до свободного селена:



Опыт. *Получение красного селена восстановлением селенистой кислоты или селенитов цинком в солянокислой среде.*

Уравнение реакции:



При введении цинка (зерен или палочек) в солянокислый раствор селенистой кислоты или селенитов на цинке выделяется красный осадок свободного селена.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При обычной температуре и давлении селен бывает кристаллическим или аморфным.

Кристаллическая форма представлена тремя модификациями (одна гексагональная и две моноклинные), а аморфная — двумя (порошкообразный и стекловидный селен), которые различаются между собой степенью дисперсности.

Металлический селен гексагональной кристаллической модификации получают путем возгонки и конденсации паров при температуре немного ниже точки плавления или путем нагревания других модификаций селена в интервале 200—220° и медленного охлаждения перегретого селена. Эта модификация представляет собой хрупкое вещество серого цвета с металлическим блеском (уд. вес 4,80 при 20°), труднорастворимое в сероуглероде, устойчивое до температуры плавления 220,5° (т. кип. 684,8°).

Электропроводность этой формы увеличивается на свету и снижается в темноте. (Если включить в цепь электрического звонка кусочек металлического селена, то звонок будет звонить на свету, но не будет в темноте.)

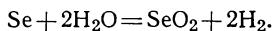
Селен моноклинной модификации с восьмиатомной молекулой Se_8 бывает в двух аллотропических формах — α и β , получаемых при медленном испарении растворов аморфного селена в сероуглероде.

Эти аллотропические видоизменения имеют вид прозрачных темно-красных кристаллов с удельным весом 4,50 для α - и 4,42 для β -формы. При нагревании они переходят в устойчивую серую гексагональную форму. Обе формы слабо растворимы в сероуглероде.

Порошкообразный селен является аморфным аллотропическим видоизменением, получаемым при осаждении растворов соединений селена различными восстановителями. В зависимости от тонкости порошка цвет его меняется от красного до черного.

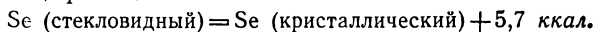
Удельный вес этой модификации 4,26; она растворима в сероуглероде (на свету растворимость увеличивается) и при нагревании переходит в гексагональную модификацию.

При нагревании аморфный селен реагирует с водой следующим образом:

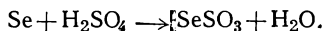


Стекловидный селен — аморфная модификация, получаемая при резком охлаждении расплава селена, нагретого до 250—350° (обычно расплавленный селен выливают в воду). Имеет вид блестящей, хрупкой массы от красно-коричневого до пепельно-черного цвета с удельным весом 4,26; порошок этой модификации имеет красный цвет.

Нагретый до 60—70° стекловидный селен становится мягким (эластичным); при более высокой температуре переходит в кристаллическую модификацию.



Эта модификация не проводит электрического тока, плохо растворяется в воде, но растворяется в сероуглероде, образуя красно-рубиновый раствор; в отсутствие воды при нагревании растворяется в концентрированной или дымящей серной кислоте, образуя окрашенный в зеленый цвет сульфит селена; реакция протекает по уравнению

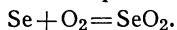


По мере разбавления раствора сульфита селена водой выделяется свободный селен красного цвета. Жидкий селен красновато-коричневого цвета, а пары его — желтого цвета.

При комнатной температуре молекула селена состоит из восьми атомов (Se_8), в парообразном состоянии — из двух (Se_2).

Селен легко образует коллоидные растворы, цвет которых изменяется в зависимости от величины частиц (растворы могут быть синими, красно-коричневыми и красновато-желтыми).

Нагретый в токе воздуха (или кислорода) селен сгорает синим пламенем; при этом выделяются желто-зеленые пары двуокиси селена и появляется неприятный запах (запах гнилой редьки). Реакция протекает следующим образом:



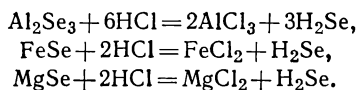
Селен сжигают в тиглоплавкой трубке, через которую над нагретым селеном пропускают воздух или кислород, насыщенный окислами азота (для этого воздух или кислород пропускают через дымящую HNO_3).

Селен (как и сера), взаимодействуя с кислородом, хлором, бромом и иодом, играет роль восстановителя, образуя соединения, аналогичные соединениям этих элементов с серой. При работе с соединениями селена необходимо учитывать, что все они ядовиты.

СЕЛЕНИСТЫЙ ВОДОРОД H_2Se (СЕЛЕНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА)

ПОЛУЧЕНИЕ

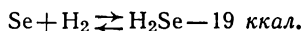
Опыт. Получение селенистого водорода разложением разбавленной соляной или серной кислотой селенидов алюминия, железа или магния в пробирке с отводной трубкой. Уравнения реакций:



Селенид алюминия получают сжиганием смеси алюминия и селена. Для поджигания смеси пользуются лентой магния.

Селенид железа или магния получают пропусканием паров селена над раскаленными пластинками этих металлов.

Опыт. Получение селенистого водорода пропусканием водорода над нагретым до 440° селеном. Реакция протекает по уравнению:



Селен нагревают в тугоплавкой трубке, закрепленной в горизонтальном положении в зажиме штатива.

СВОЙСТВА СЕЛЕНИСТОГО ВОДОРОДА

Селенистый водород представляет собой бесцветный газ с отвратительным запахом; этот газ ядовит (более ядовит, чем H_2S), действует на глаза и слизистые оболочки носа.

H_2Se в 2,795 раза тяжелее воздуха, поэтому его собирают в открытые сосуды при вытеснении воздуха. Т. пл. -66° , т. кип. $-41,5^\circ$. Критическая температура 137° , критическое давление 91 атм.

При нагревании до 270° селенистый водород разлагается; эксперимент проводится аналогично описанному опыту разложения сероводорода.

Растворимость селенистого водорода в воде меньше растворимости сероводорода (при 4° в 1 объеме воды растворяется 3,77 объема селенистого водорода).

Кислотный характер водного раствора H_2Se выражен более отчетливо, чем у сероводородной и уксусной кислот; по силе H_2Se примерно соответствует муравьиной кислоте.

На воздухе водный раствор H_2Se легко окисляется при обычной температуре, причем выделяется свободный селен.

Селенистый водород является сильным восстановителем (сильнее H_2S); он горит синим пламенем, образуя белое облачко SeO_2 ; окисляется хлором, бромом и иодом до свободного селена. Экспериментально окисление H_2Se производится аналогично описанному ранее опыту по окислению сероводорода.

Если нагревать селенистый водород с листочком олова, то образуется селенид олова и водород.

Реакция получения селенистого водорода эндотермическая; селенистый водород неустойчив.

Соли селенистого водорода бывают нейтральные и кислые.

Селениды щелочных металлов бесцветны и растворимы в воде, селениды тяжелых металлов окрашены и в воде плохо растворимы.

Селениды получают либо непосредственно из элементов, либо в результате реакции двойного обмена селенистого водорода с солями различных металлов (аналогично получению сульфидов).

Кристаллические селениды меди и серебра получают пропуская смесь паров селена с азотом над слегка нагретыми медными или серебряными пластинками.

ДВУОКИСЬ СЕЛЕНА SeO_2 (СЕЛЕНИСТЫЙ АНГИДРИД)

ПОЛУЧЕНИЕ

Уже упоминалось, что при сжигании свободного селена или селенистого водорода на воздухе или в кислороде образуется двуокись селена.

Обезвоживание селенистой кислоты нагреванием приводит к образованию селенистого ангидрида.

СВОЙСТВА ДВУОКИСИ СЕЛЕНА

Двуокись селена представляет собой белые блестящие игольчатые кристаллы с полимерной молекулой $(\text{SeO}_2)_n$, возгоняющиеся при 315° .

Это соединение имеет зеленовато-желтый цвет и обладает запахом гнилой редьки.

При растворении в воде селенистый ангидрид образует селенистую кислоту, гигроскопические кристаллы которой в чистом виде получают при концентрировании раствора в вакууме.

Растворителями двуокиси селена служат концентрированная серная кислота и этиловый спирт.

Двуокись селена окисляет многие органические вещества; она (в отличие от SO_2) легко восстанавливается до свободного селена.

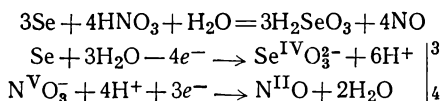
Для соединений четырехвалентного селена более характерны окислительные, чем восстановительные свойства, поэтому перевод четырехвалентного селена в шестивалентный может осуществляться только сильными окислителями.

СЕЛЕНИСТАЯ КИСЛОТА H_2SeO_3

ПОЛУЧЕНИЕ

Как отмечалось выше, при растворении селенистого ангидрида в воде образуется селенистая кислота.

Опыт. *Получение селенистой кислоты при взаимодействии свободного селена и HNO_3 .* Уравнение реакции:



Порошкообразный селен и разбавленную (1 : 1) HNO_3 нагревают в фарфоровой чашке до температуры не выше 70° . При этом образуется раствор селенистой кислоты. После фильтрования через стеклянный фильтр и испарения раствора на холоду выпадают кристаллы селенистой кислоты (в виде гексагональных призм). Если выпаривать при нагревании, выпадают игольчатые кристаллы селенистого ангидрида. При охлаждении раствора, полученного растворением селенистого ангидрида в горячей воде (взятой в количестве, соответствующем $1/5$ веса ангидрида), выделяются кристаллы H_2SeO_3 , которые просушивают фильтровальной бумагой и помещают для хранения в плотно закрытую банку, так как в сухом воздухе селенистая кислота теряет воду, а во влажном — расплывается.

Для получения чистой селенистой кислоты следует пользоваться чистой SeO_2 . Возгонку производят в кварцевой или фарфоровой чашке, накрытой большой воронкой. Двуокись селена возгоняется при $250\text{--}260^\circ$.

При действии на свободный селен царской водкой образуется смесь селенистой и селеновой кислот.

СВОЙСТВА СЕЛЕНИСТОЙ КИСЛОТЫ

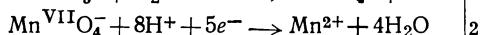
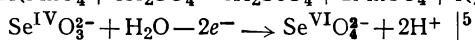
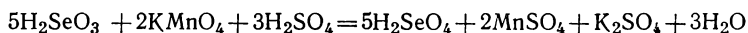
В чистом виде селенистую кислоту получают выпариванием водных растворов под вакуумом на холоду.

Селенистая кислота обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами.

Окислительные свойства селенистой кислоты выражены не резко. Она окисляет двуокись серы, хлористое олово, сульфат двухвалентного железа, иодистоводородную кислоту (иодиды), металлический цинк, но не окисляет одновалентного электроотрицательного иона брома бромистоводородной кислоты или бромидов.

Селенистая кислота окисляется в селеновую только такими сильными окислителями, как хлор, бром, хлорноватистая и хлорноватая кислоты, перманганат калия и др.

Опыт. Окисление селенистой кислоты в селеновую перманганатом калия. Уравнение реакции:



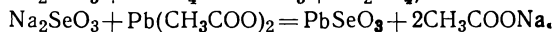
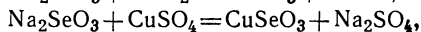
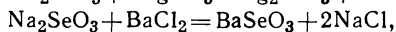
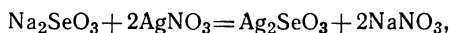
При действии раствором селенистой кислоты на смесь разбавленного раствора перманганата калия и серной кислоты получается селеновая кислота и в результате восстановления марганца исчезает фиолетовая окраска раствора.

Селенистая кислота устойчива только до 70°; если ее нагреть выше этой температуры, она разлагается даже в водном растворе на двуокись селена и воду.

Соли селенистой кислоты бывают нейтральными или кислыми.

Щелочные селениты растворимы, селениты серебра, бария, меди и свинца малорастворимы.

Опыт. Получение трудно растворимых селенитов серебра, бария меди и свинца. Реакции протекают по уравнениям:



Опыты проводят в пробирках. Селенит серебра получают на холоду, селенит меди — при кипячении. Селениты серебра и бария — соли белого цвета, селенит меди — кристаллы синего, а свинца — белого цвета. Селениты бария и меди растворимы в разбавленных кислотах.

СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА H_2SeO_4

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Получение селеновой кислоты действием серной кислоты на селенат бария. В фарфоровую чашку помещают 25 г BaSeO_4 , наливают 30 мл воды, 5 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84).

и нагревают на водяной бане примерно 2,5 часа. Полученный раствор фильтруют через стеклянный фильтр, выпаривают в течение 1—2 часов при 150°, затем обезвоживают в течение 1—1,5 часов под вакуумом (1 мм рт. ст.) при температуре 150—160°.

Обезвоживание проводят в сосуде с прочными стенками, соединенном трубкой с вакуум-насосом. Нагревание ведут на масляной бане. Между сосудом и вакуумной трубкой помещают трубочку, наполненную КОН или P₂O₅ на стеклянной вате, для поглощения влаги. В концентрированный и охлажденный до 10° раствор вводят кристаллы селеновой кислоты (для затравки) и помещают в вакуум-эксикатор с фосфорным ангидридом для завершения кристаллизации.

Селенат бария получают следующим образом: растворяют 10 г SeO₂ в 75—100 мл воды, добавляют 6 г KBrO₃, 4 мл концентрированной HNO₃ и нагревают на водяной бане.

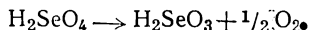
Когда в результате испарения останется небольшой объем раствора, к нему добавляют несколько капель брома и нейтрализуют водным раствором аммиака. При взаимодействии горячего раствора селенатов и горячего раствора нитрата бария, взятого в избытке, селенат бария выпадает в осадок. Отфильтрованный селенат бария промывают холодной дистиллированной водой и после сушки прокаливают при температуре 400—500°.

СВОЙСТВА СЕЛЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

В результате концентрирования в вакууме водного раствора селеновой кислоты получают кристаллы с т. пл. 58°; кислота довольно летуча. 96%-ная селеновая кислота представляет собой маслянистую жидкость, похожую на серную кислоту.

Селеновая кислота относится к сильным кислотам. Она обладает окислительными свойствами (см. опыт получения свободного селена), жадно поглощает воду, обугливая органические вещества.

При нагревании водного раствора селеновой кислоты до 210° образуется гидрат H₂SeO₄·H₂O — твердое вещество (т. пл. 26°), при дальнейшем нагревании до 260° селеновая кислота распадается на селенистую кислоту и кислород:



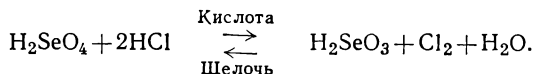
Таким же образом при нагревании распадаются с выделением кислорода и селенаты, причем этот распад происходит значительно легче, чем в случае сульфатов.

Температура плавления H₂SeO₄·4H₂O равна —52°.

При взаимодействии разбавленной H₂SeO₄ с цинком и железом образуются соответственно селенаты цинка и железа и выделяется водород.

Селенаты (соли селеновой кислоты) получают сплавлением селенитов с нитратом калия или действием хлора на щелочной раствор селенитов.

Превращение селеновой кислоты (селенатов) в селенистую (селениты) и обратный процесс протекают по уравнению



Смесь селеновой и соляной кислот, являясь источником атомарного хлора, растворяет золото и платину. Концентрированная горячая селеновая кислота растворяет серебро и золото, но не растворяет платину.

Селенаты серебра, свинца и бария представляют собой трудно-растворимые белые осадки, которые можно получить в результате реакции двойного обмена из растворимого селената натрия или калия.

СВОЙСТВА СЕЛЕНОВЫХ СОЛЕЙ

Селеновые соли окрашивают бесцветное пламя в бледновато-синий цвет.

При прокаливании на древесном угле смеси соединений селена с безводным карбонатом натрия образуется селенид натрия Na_2Se , обладающий неприятным запахом гнилой редьки.

Если поместить крупинку селенида натрия и каплю воды на серебряную пластинку, образуется селенид серебра Ag_2Se коричневого цвета.

В восстановительном пламени соединения селена восстанавливаются до свободного селена красного цвета. Для внесения солей селена в пламя пользуются палочками из тугоплавкой окиси магния.

ПРИМЕНЕНИЕ СЕЛЕНА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Свободный селен применяется для изготовления разнообразных фотоэлектрических приборов, фотометров, для световой сигнализации, в фототелеграфии, телевидении, звуковой кинематографии, для выпрямителей переменного тока, производства некоторых сортов стали в металлургии, вулканизации каучука, в производстве красок (красная селеновая), в стекольной и керамической промышленности для окраски эмали в розовый или красно-пурпурный цвет, а также в качестве катализатора химических реакций.

Соединения селена используются в фотографии для получения снимков, окрашенных в различные тона.

ТЕЛЛУР

K		L		M			N				O		
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	
2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	2	4		

Химический знак	Te
Атомный номер	52
Атомный вес	127,60
Валентность	II, IV, VI
Зарядность	—2, +4, +6

Теллур был открыт в 1782 г. Мюллером фон Рейхенштейн и изучен в 1798 г. Клапротом.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание теллура в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-7}\%$.

Теллур встречается в золотых россыпях Трансильвании. Известны теллуриды золота, серебра, ртути, меди, никеля, свинца, висмута, платины [например, гессит Ag_2Te , петцит $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$, мутманнит $(\text{Ag}, \text{Au})\text{Te}$, калаверит AuTe_2 , сильванит $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, колорадоит HgTe , алтаит PbTe , нагиагит, содержащий Au , Te , Pb , Sb , Sl . Теллур содержится также в сернистых минералах железа, свинца, цинка, меди и совместно с различными селенидами. Месторождения теллура имеются в Колорадо (США), Австралии, Канаде и других районах мира.

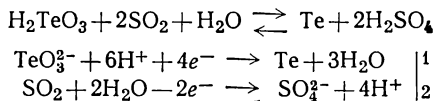
В лаборатории к практическим занятиям готовятся образцы теллурсодержащих минералов.

ПОЛУЧЕНИЕ

Сырьем для промышленного получения теллура служит анодный шлам от электролитического рафинирования меди, отходы от рафинирования свинца и серебра, шлам свинцовых камер, а также пыль, удерживаемая фильтрационными установками на сернокислотных заводах.

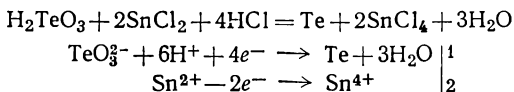
В лаборатории свободный теллур получают восстановлением анионов теллуристой и теллуровой кислот различными восстановителями.

Опыт. Через подогреваемый раствор теллуристой кислоты или теллуритов в 15%-ной HCl пропускают SO₂. Выделяется аморфный свободный теллур темно-серого цвета. Реакция протекает по уравнению

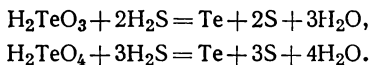


При большой концентрации HCl в растворе эта реакция не протекает даже при нагревании.

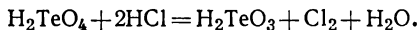
При действии хлористого олова на раствор теллуристой кислоты или теллуритов в кислой среде также выделяется свободный теллур:



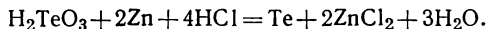
При восстановлении сероводородом в кислой среде теллуристой кислоты (теллуритов) или теллуровой кислоты (теллуратов) получается коричневая смесь серы и свободного теллура:



При действии соляной кислоты на теллуриты выпадает в результате реакции двойного обмена белый осадок теллуристой кислоты, а при действии на теллураты образуется теллуровая кислота, которая при кипячении с концентрированной HCl снова превращается в теллуристую кислоту; при этом протекает реакция:



Металлический цинк в кислой среде вытесняет свободный теллур:



Вместо цинка можно использовать металлическое железо или медь.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

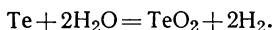
В обычных условиях теллур известен в единственной кристаллической модификации — серебристо-белые гексагональные кристаллы с металлическим блеском. Кристаллы очень хрупки, твердость их 2,3, уд. вес 6,23, т. пл. 452°, т. кип. 1390°.

Аморфная форма представляет собой очень тонкий черный порошок (уд. вес 5,82).

Пары теллура окрашены в золотисто-желтый цвет; молекула состоит из двух атомов.

Теллур образует коллоидные растворы темного сине-зеленого, синего, фиолетового или коричневого цветов.

В воде, сероуглероде и других растворителях теллур трудно-растворим. При нагревании очень слабо реагирует с водой по уравнению



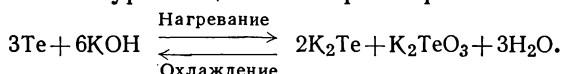
Концентрированная и дымящая серная кислота в отсутствие воды растворяет теллур на холоду с образованием жидкости красно-карминового цвета, из которой при разбавлении выделяется свободный теллур.

При сильном нагревании теллура в токе кислорода или воздуха он воспламеняется и сгорает сине-зеленым пламенем с образованием белого дыма теллуристого ангидрида.

Теллур (подобно сере и селену) реагирует с кислородом, хлором, бромом и иодом как восстановитель.

При пропускании паров теллура в токе азота над раскаленными пластинками серебра или меди образуются кристаллические теллуриды.

На холоду теллур растворяется в разбавленной азотной кислоте (уд. вес 1,20), из которой через некоторое время выделяется белый осадок TeO_2 . Приведенное ниже уравнение реакции описывает взаимодействие теллура со щелочами при нагревании и охлаждении:



При прокаливании соединений теллура в пламени на палочке из MgO они восстанавливаются до свободного теллура, который можно уловить, держа над пламенем опрокинутую холодную фарфоровую чашку.

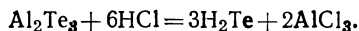
Соединения теллура менее ядовиты, чем соединения селена; в организме они восстанавливаются, образуя свободный теллур, который удаляется в виде органических продуктов, имеющих запах чеснока.

ТЕЛЛУРИСТЫЙ ВОДОРОД H_2Te (ТЕЛЛУРИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Непосредственный синтез H_2Te из элементов труден, поэтому как метод получения он не приемлем.

Опыт. При действии разбавленной (4 н.) HCl на теллурид алюминия в приборе, из которого сухим азотом вытеснен воздух, образуется теллуристый водород по уравнению



Теллурид алюминия получают подобно селениду алюминия. Вместо теллурида алюминия можно взять теллурид цинка, получаемый путем сплавления цинка с теллуром.

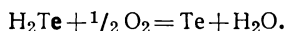
В обычных условиях теллуристый водород — ядовитый бесцветный газ с резким неприятным запахом. Т. пл. 51° , т. кип. 2° .

Жидкий теллуристый водород окрашен в желтый цвет, твердый — представляет собой белые кристаллы. Пробка, каучук и ртуть легко разлагают жидкий теллуристый водород; он разлагается также под действием света.

Газообразный теллуристый водород горит синим пламенем, при этом образуется двуокись теллура и вода.

Теллуристый водород слабее, чем сероводород, растворяется в воде, а кислотный характер водного раствора выражен сильнее, чем у селенистого водорода (по силе эта кислота такая же, как и фосфорная).

Теллуристый водород — нестойкое соединение. В отсутствие воздуха он разлагается на теллур и водород, а в присутствии воздуха (как в виде газа, так и в водном растворе) окисляется с выделением свободного теллура:



Теплота образования теллуристого водорода из элементов составляет 34 ккал/моль (это более эндотермическое соединение, чем селеноводород).

Газообразный теллуристый водород в 4,5 раза тяжелее воздуха, поэтому его собирают в сосуды, применяя способ вытеснения воздуха.

Восстановительные свойства у теллуристого водорода более выражены, чем у сероводорода.

Соли теллуристого водорода нейтральны; бителлуриды не известны.

Теллуриды щелочных металлов в твердом состоянии бесцветны, а в водном растворе на воздухе окрашиваются в красный цвет благодаря образованию полителлуридов (аналогичных полисульфидам).

Теллуриды тяжелых металлов труднорастворимы и обладают соответствующей окраской.

ДВУОКИСЬ ТЕЛЛУРА TeO_2 (ТЕЛЛУРИСТЫЙ АНГИДРИД)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Выше уже говорилось, что при сжигании свободного теллура и теллуристого водорода на воздухе или в кислороде образуется двуокись теллура.

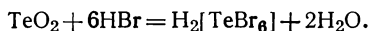
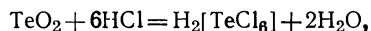
Опыт. Для получения двуокиси теллура свободный теллур растворяют под вытяжным шкафом в растворе (1 : 1) конц. HNO_3 ; затем нейтрализуют конц. NH_4OH до изменения цвета фенолфталеина или метилоранжа; к щелочному раствору прибавляют по каплям CH_3COOH до слабо кислой реакции.

Двуокись теллура можно получить также следующим образом: растворяют гексахлортеллуровую кислоту $\text{H}_2[\text{TeCl}_6]$ в растворе (1 : 2) конц. HCl ; добавляют фенолфталеин и приливают конц. NH_4OH до слабо щелочной реакции, а затем по каплям вводят ледяную CH_3COOH до слабо кислой реакции.

Полученный в обоих случаях белый осадок TeO_2 после декантации холодной и горячей дистиллированной водой отфильтровывают и высушивают в сушильном шкафу при 150° .

Двуокись теллура представляет собой твердое кристаллическое белое вещество, желтеющее при нагревании. В воде двуокись теллура труднорастворима; кислотный характер ее водного раствора нельзя определить с помощью лакмуса.

Двуокись теллура обладает амфотерными свойствами. С HCl , HBr и другими кислотами она реагирует следующим образом:



Со щелочными гидратами окислов TeO_2 образует теллуриты, водные растворы которых легко гидролизуются. $\text{H}_2[\text{TeCl}_6]$ представляет собой кристаллы желтого, а $\text{H}_2[\text{TeBr}_6]$ — оранжевого цвета.

ТЕЛЛУРИСТАЯ КИСЛОТА H_2TeO_3

О получении теллуристой кислоты из теллуритов и теллуратов говорилось выше в связи с получением свободного теллура.

Теллуристая кислота — твердое вещество белого цвета, которое при обезвоживании превращается в TeO_2 . Теллуристая кислота относится к слабым кислотам. Со щелочами дает нейтральные теллуриты, бителлуриты и тетрателлуриты.

При сплавлении теллуритов с нитратом калия образуются теллураты. При нагревании до 450° нормальные теллуриты с формулой Me_2TeO_3 окисляются кислородом воздуха.

Теллуристая кислота обладает окислительными способностями по отношению к целому ряду восстановителей (см. опыт получения свободного теллура) и восстановительными способностями по отношению к очень энергичным окислителям; при этом теллур восстанавливается до шестивалентного состояния.

ТЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА H_6TeO_6

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Теллуровую кислоту H_6TeO_6 можно получить при подогревании до $60\text{--}70^\circ$ двуокиси теллура в 30%-ном растворе КОН с 15%-ным раствором H_2O_2 . В процессе нагревания попеременно добавляют TeO_2 и H_2O_2 (15%-ный раствор) до тех пор, пока TeO_2 не перестанет растворяться при добавлении перекиси водорода.

Оставшуюся нерастворенной двуокись теллура и небольшое количество восстановленного теллура отделяют фильтрованием при подогревании. В охлажденный фильтрат постепенно добавляют в избытке концентрированную HNO_3 . Выделившуюся при этом в виде крупных красивых кристаллов теллуровую кислоту промывают концентрированной HNO_3 и высушивают на водяной бане. Затем кристаллы растворяют в небольшом количестве воды и снова осаждают концентрированной HNO_3 . (Эту операцию повторяют несколько раз.) Последняя операция состоит в растворении кристаллов в небольшом количестве горячей воды и выкристаллизовывании ее при охлаждении.

Теллуровую кислоту можно также получить подогреванием раствора гексахлортеллуровой кислоты (10 г кислоты, растворенной в небольшом количестве воды) с пергидролем (30%-ный раствор H_2O_2), который добавляют небольшими порциями.

Реакцию ведут в колбе с обратным холодильником. Пергидроль добавляют постепенно по 5 мл до тех пор, пока из реагирующей смеси не перестанет выделяться хлор. После концентрирования раствора и добавления концентрированной HNO_3 выделяются кристаллы теллуровой кислоты, которую затем растворяют в небольшом количестве горячей воды и дают выкристаллизоваться при охлаждении.

СВОЙСТВА ТЕЛЛУРОВОЙ КИСЛОТЫ

Теллуровая кислота представляет собой растворимые в воде белые кристаллы. При нагревании H_6TeO_6 выше 160° она отщепляет две молекулы воды и превращается в H_2TeO_4 , выше 300° превращается в теллуровый ангидрид, а после 390° — в двуокись теллура.

При добавлении к H_2TeO_4 воды она снова превращается в свою первоначальную форму H_6TeO_6 .

Теллуровая кислота относится к очень слабым кислотам. Ее соли, теллулаты, не имеют сходства с сульфатами и селенатами.

Трехокись теллура представляет собой твердое вещество желто-оранжевого цвета, труднорастворимое в воде, разбавленных кислотах и разбавленных основаниях. В концентрированных гидроокисях TeO_3 растворяется с образованием теллуратов.

При действии сероводорода на теллуриды и теллулаты образуются бисульфид теллура TeS_2 и трисульфид теллура TeS_3 .

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕЛЛУРА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Свободный теллур применяется для получения сплавов, в производстве стали, для изготовления свинцовой оболочки кабелей (повышает прочность и эластичность), для вулканизации каучука, в стекольной и керамической промышленности.

Соединения теллура используются в фотографии, а также в качестве добавок к дизельному топливу, ускоряющих сгорание его в двигателях внутреннего сгорания.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

	N	P	As	Sb	Bi
Атомный номер	7	15	33	51	83
Атомный вес	14,0067	30,9738	74,9216	121,75	208,980

Внешняя электронная оболочка атомов элементов главной подгруппы V группы имеет пять электронов. Для приобретения устойчивой конфигурации электронной оболочки благородного газа атомы могут отдать максимально пять электронов либо присоединить три; поэтому элементы данной подгруппы обладают как восстановительными, так и окислительными свойствами. Атомы могут отдать и меньшее количество электронов, благодаря чему положительная валентность их колеблется от 1 до 5. Действуя как окислители, нейтральные атомы присоединяют три электрона и превращаются в ионы X^{3-} .

А З О Т

К	Л	
s	s	p
2	2	3

Химический знак	N
Атомный номер	7
Атомный вес	14,0067
Валентность	I, II, III, IV, V
Зарядность	-3, +1, +2, +3, +4, +5

Азот был изучен Кэвэндишем в 1784 г. и Лавуазье в 1786 г.; сначала элемент называли «удушливым воздухом», а затем Лавуазье назвал его «азотом» (от греческого «азоос», что значит «нежизненность»). Позднее ему дали название «Nitrogenium» (от слов «нитрум» (лат.) — «селитра» и «геннао» (греч.) — «рождаю»).

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Общее содержание азота в земной коре составляет 0,04%; наибольшая его часть сосредоточена в атмосфере, основную массу которой составляет свободный азот.

В табл. 14 приводится состав сухого атмосферного воздуха.

Таблица 14

Составные части	Содержание, об. %	Содержание, вес. %
Азот	78,095	75,527
Кислород	20,939	23,140
Аргон	0,933	1,284
Углекислый газ	0,031	0,047

Кроме газов, указанных в таблице, в воздухе есть также небольшое количество других инертных газов и непостоянное количество воды и пыли.

В неорганической форме азот содержится в природных залежах нитрата калия KNO_3 (чилийской селитры) и в солях аммония.

Являясь составной частью сложных органических соединений — белковых веществ, азот содержится в тканях каждого животного и растения. Из белковых веществ построены важнейшие части клеток — протоплазма и ядро.

Преобразование белковых веществ в клетках растений и животных является основой всех жизненных процессов.

ПОЛУЧЕНИЕ

Азот может быть получен химическим связыванием кислорода при сжигании фосфора или органических веществ (спирта и проч.) в ограниченном объеме воздуха, пропусканием воздуха через раскаленную медь или поглощением кислорода в ограниченном объеме воздуха щелочным раствором пирогаллола.

Из соединений азот может быть получен как путем их восстановления, так и путем окисления.

1. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТА ИЗ ВОЗДУХА СВЯЗЫВАНИЕМ КИСЛОРОДА

Опыт. *Получение азота сжиганием белого и красного фосфора в ограниченном объеме воздуха.* Прибор, необходимый для опыта, показан на рис. 164.

В большой кристаллизатор, наполненный до половины водой, в которую добавлено 2—3 капли концентрированного раствора NaOH и 2—3 капли фенолфталеина, помещают фарфоровую чашку диаметром 5—8 см с кусочком белого фосфора величиной с горошину. Фосфор предварительно просушивают фильтровальной бумагой. Вместо чашки фосфор можно также положить на пробковый или деревянный кружок.

Чашку в кристаллизаторе накрывают колоколом из прозрачного стекла емкостью 2—3 л, разделенным на шесть равных по объему частей. Открытый сверху колокол устанавливают на положенные на дно кристаллизатора две толстые стеклянные палочки таким образом, чтобы вода в колоколе находилась на уровне первого деления.

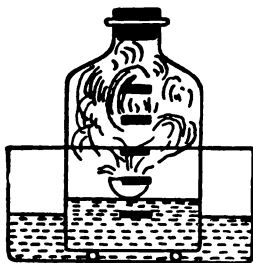
За неимением колокола можно пользоваться узкогорлой банкой с отрезанным дном.

Деления на стенке колокола рассчитывают следующим образом: наполняют колокол водой, выливают ее в измерительный цилиндр и полученный объем делят на шесть равных частей. Затем по очереди вливают обратно в колокол каждую шестую часть воды и отмечают при помощи этикеток или карандашом для писания по стеклу уровень жидкости, соответствующий каждой шестой части его объема.

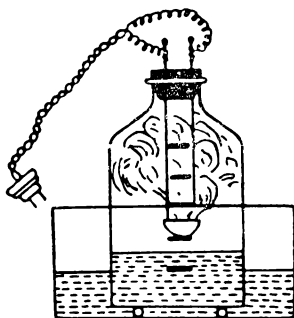
Фосфор поджигают прикосновением к нему кончиком нагретой на пламени горелки стеклянной палочки или проволоки.

При поджигании фосфора колокол прижимают ко дну кристаллизатора, так как при соединении фосфора с кислородом внутри колокола увеличивается давление и колокол может перевернуться; затем быстро вынимают из колокола палочку и горлышко колокола плотно закрывают резиновой пробкой.

При сгорании фосфора образуется белый дым фосфорного ангидрида P_2O_5 , уровень воды в колоколе поднимается на одну пятую



Р и с. 164



Р и с. 165

объема (вода занимает в колоколе объем связанного фосфором кислорода), происходит изменение цвета щелочного раствора в кристаллизаторе из-за нейтрализации его метафосфорной кислотой, образовавшейся при растворении фосфорного ангидрида в воде.

При проведении опыта соблюдают правила обращения с белым фосфором (т. е. вынимают из воды лабораторными металлическими щипцами, режут под водой в фарфоровой ступке и быстро просушивают слабым обжиманием фильтровальной бумагой).

Оставшийся под колоколом азот проверяют при помощи горячей лучинки (или свечи), которая гаснет в азоте.

При сжигании красного фосфора в ограниченном объеме воздуха пользуются прибором, показанным на рис. 165.

После опускания колокола в кристаллизатор с водой закрывают его резиновой пробкой, через которую должны быть пропущены два медных стержня диаметром 0,5—0,6 см.

Конец одного стержня имеет форму ложечки, в которой находится сухой красный фосфор; ко второму стержню прикрепляют железную (или медную) проволочку, при помощи которой он соединяется с красным фосфором в ложечке.

Включив вилку в электросеть или соединив медные стержни с катушкой Румкорфа, питаемой током от двух соединенных после-

довательно аккумуляторов, зажигают фосфор. Медные стержни нельзя слишком сильно приближать друг к другу, чтобы не происходило между ними электроискрового разряда.

Во избежание переворачивания колокола из-за создающегося внутри него высокого давления колокол необходимо закрепить в зажиме штатива.

Опыт. *Получение азота сжиганием свечи в ограниченном объеме воздуха.* Пользуясь приемами, описанными в опыте по сжиганию белого фосфора в ограниченном объеме воздуха, накрывают стеклянным колоколом горящую свечу, плавающую на деревянном кружке в большом кристаллизаторе со свежеприготовленным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Если горлышко колбы закрыть резиновой пробкой, то свеча некоторое время будет продолжать гореть, затем погаснет, а вода в колоколе поднимется приблизительно на одну пятую его объема. Одновременно происходит помутнение раствора вследствие образования карбоната кальция в результате соединения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с углекислым газом, образовавшимся при горении свечи.

В этом опыте не весь кислород соединяется с углеродом свечи; какая-то небольшая его доля, находившаяся в ограниченном объеме воздуха, остается неизрасходованной.

По закону Авогадро объем израсходованного кислорода, содержавшегося в ограниченном объеме воздуха, равен объему углекислого газа, образовавшегося при горении.

Из-за неполного растворения углекислого газа в воде и из-за образования воды как продукта горения вода в кристаллизаторе поднимается не точно на одну пятую часть первоначального ограниченного объема воздуха.

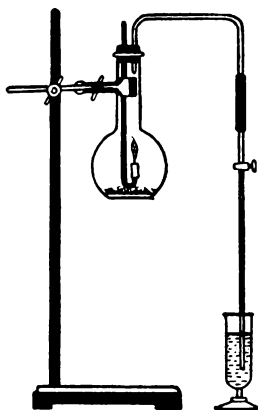
Присутствие азота под колоколом открывают, как и в предыдущих опытах, горячей лучинкой (она гаснет в азоте).

Если в кристаллизатор был налит не раствор гидрата окиси кальция, а вода, присутствие углекислого газа открывают следующим образом: как только погаснет свеча, быстро меняют пробку стеклянного колокола на резиновую пробку с пропущенной через нее загнутой вниз стеклянной трубкой, конец которой опускают в свежеприготовленный раствор гидрата окиси кальция. Затем наливают в кристаллизатор воду. Уровень ее повышается как в кристаллизаторе, так и под колоколом при сохранении прежнего соотношения уровней; в результате повышения уровня воды газ вытесняется из-под колокола и проходит через раствор гидрата окиси кальция, который мутнеет, поскольку происходит осаждение карбоната кальция.

Получаемый в этом опыте азот загрязнен примесью углекислого газа.

Для сжигания свечи в ограниченном объеме воздуха можно также воспользоваться прибором, изображенным на рис. 166.

В зажиме штатива укрепляют колбу емкостью 250—500 мл, на дне которой находится твердый гидрат окиси натрия. Колбу закрывают пробкой, через которую пропущена толстая металлическая проволока, на загнутом конце которой внутри колбы укрепляют свечу и отводную трубку. Отводная трубка внутри колбы



Р и с. 166

начинается у нижнего обреза пробки, снаружи она изогнута на 180° ; посередине трубки находится кран, а конец ее опущен в сосуд с водой (или со свежеприготовленным раствором гидрата окиси кальция).

Находящийся в колбе твердый гидрат окиси натрия служит для поглощения продуктов горения — углекислого газа и воды.

При проведении опыта зажигают свечу, плотно закрывают пробкой колбу и перекрывают кран отводной трубки.

Как только израсходуется кислород, содержащийся в колбе и отводной трубке до крана, свеча гаснет. Если открыть кран, то вместо израсходованного кислорода по отводной трубке поднимается вода или раствор гидрата окиси кальция. В последнем случае раствор мутнеет вследствие образования белого осадка карбоната кальция. В остальном следует учитывать замечания, сделанные при описании предыдущего опыта. Это касается расходования кислорода, растворения углекислого газа в воде, образования воды при сгорании свечи и поднятия воды по отводной трубке.

Опыт. *Получение азота сжиганием этилового спирта или денатурата в ограниченном объеме воздуха.* В большой кристаллизатор

с раствором гидрата окиси кальция опускают стеклянный колокол емкостью 4—5 л и закрывают его пробкой с пропущенной через нее проволокой, на конце которой укреплен горящий комок ваты, смоченной спиртом.

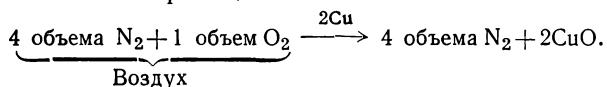
После смачивания ваты спиртом ее выжимают и укрепляют на проволоке таким образом, чтобы под колоколом она оказалась над пятым (сверху) делением на колоколе.

При проведении опыта наблюдают следующие явления: исчезновение пламени горящего спирта после израсходования кислорода, поднятие раствора в колоколе вместо израсходованного кислорода и образование осадка CaCO_3 .

Когда смоченная спиртом вата находится вблизи воды, опыт не удастся, так как пламя гаснет еще до израсходования кислорода вследствие поднятия уровня воды, а если она будет недалеко от горлышка, может лопнуть колокол.

И в этом опыте при связывании кислорода в ограниченном объеме воздуха получают азот, загрязненный примесью углекислого газа.

Опыт. *Получение азота из воздуха связыванием кислорода раскаленной медью.* Схема реакции:



На этом опыте можно показать объемный состав воздуха.

Прибор собирают в соответствии с рис. 167.

Для измерения объема воздуха и азота, полученного в результате связывания кислорода, пользуются двумя одинаковыми по размеру измерительными цилиндрами емкостью более 500 мл каждый. Левый цилиндр закрывают пробкой, в которую должна быть вставлена капельная воронка емкостью 300 мл и отводная трубка. Последнюю при помощи резиновой трубки соединяют с тугоплавкой трубкой длиной 20 см.

С другой стороны тугоплавкую трубку соединяют при помощи узкой стеклянной трубки с большим кристаллизатором, в котором собирают азот во второй измерительный цилиндр, наполненный водой. При монтаже прибора пользуются резиновыми пробками.

Перед проведением опыта проверяют герметичность прибора; для этого через прибор пропускают точно измеренный объем воздуха и собирают его во втором цилиндре. Непосредственно перед началом опыта в тугоплавкую трубку вставляют валик длиной 12—15 см, сделанный из свежевостановленной медной сетки. В кристаллизатор перевертывают наполненный водой измерительный цилиндр. Между концами тугоплавкой трубки и обоими измерительными цилиндрами устанавливают асбестовые пластины для защиты цилиндров от теплового излучения газовой горелки.

Наполняют капельную воронку водой и нагревают медный валик до красного каления.

Когда в кристаллизаторе перестанут выделяться пузырьки воздуха (в результате расширения его при нагревании тугоплавкой трубки), отводную трубку подводят под цилиндр с водой.

В левый цилиндр наливают воду из капельной воронки, отрегулировав кран таким образом, чтобы в течение 10—15 минут вытекало 50 мл воды; время от времени в капельную воронку подливают воду.

После того как в цилиндр поступит 500 мл воды, закрывают кран капельной воронки и убеждаются, что только $\frac{4}{5}$ объема воздуха, прошедшего через тугоплавкую трубку, перешло в правый цилиндр.

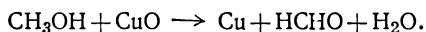
К концу опыта левая часть валика чернеет в результате окисления меди.

Для проверки присутствия азота правый цилиндр прикрывают стеклянной пластинкой под водой, вынимают из кристаллизатора, ставят на стол и, сняв пластинку, вводят в цилиндр зажженную лучинку.

После этого снова накрывают цилиндр стеклянной пластинкой и под водой добавляют в него кислород, пока общий объем газа не составит 500 мл; затем вынимают из кристаллизатора прикрытый стеклянной пластинкой цилиндр и, поставив его на стол, при помощи зажженной свечи убеждаются, что в нем теперь находится воздух.

Восстановление валика из окисленной медной сетки. Валик из медной сетки вносят при помощи металлических щипцов в окислительное пламя газовой горелки и нагревают до красного каления; затем быстро опускают его в пробирку с небольшим количеством стеклянной ваты, смоченной 1—1,5 мл метилового (или этилового) спирта. Пробирку как можно быстрее закрывают резиновой пробкой, через которую должна быть пропущена короткая стеклянная трубка с краном; трубку соединяют с действующим водоструйным насосом. Пробирку слегка нагревают, пока в ней не исчезнут капельки жидкости. Затем закрывают кран и дают валику остыть в пробирке.

Раскаленный медный валик, содержащий CuO, окисляет метиловый спирт до формальдегида по уравнению



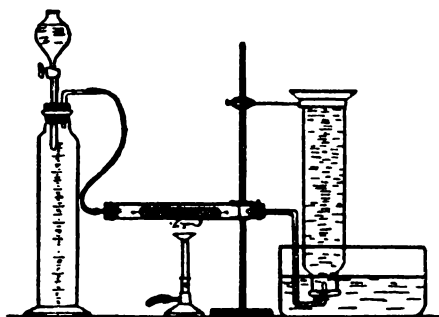
Если валик вынуть из пробирки до того как он остынет, то кислород воздуха его окислит.

Пары формальдегида раздражают слизистые оболочки глаз и носа.

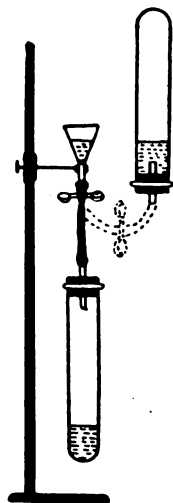
Опыт. *Получение азота из воздуха путем поглощения кислорода щелочным раствором пирогаллола.* Сначала получают щелочной раствор пирогаллола. Для этого в конической колбочке растворяют

20 г гидрата окиси калия в 20 мл дистиллированной воды. В другой конической колбочке растворяют 16 г пирогаллола $C_6H_3(OH)_3$ в 40 мл дистиллированной воды. После охлаждения оба раствора смешивают и хранят в совершенно полной, плотно закрытой колбе на 100 мл.

Прибор собирают в соответствии с рис. 168. Стекло́нную воронку диаметром 6—8 см соединяют с резиновой трубкой длиной 12—15 см



Р и с. 167



Р и с. 168

и стекло́нной трубкой диаметром 4—5 мм и длиной 6—8 см; конец трубки пропускают сквозь резиновую пробку, которой можно плотно закрыть пробирку обычного размера.

Воронку укрепляют в вертикальном положении в зажиме штатива, резиновую трубку перекрывают зажимом Мора или Гофмана и наливают в воронку щелочного раствора пирогаллола.

Открывают слегка зажим, пока раствор не вытеснит из шейки воронки, резиновой и стекло́нной трубки весь воздух. Вытекающие из стекло́нной трубки капли собирают в колбу с хранящимся раствором.

После вытеснения воздуха берут сухую пробирку и закрывают ее резиновой пробкой, находящейся на конце стекло́нной трубки.

Открывают зажим; через некоторое время истечение раствора прекращается. Тогда, сохраняя положение воронки, переворачивают пробирку вверх дном, поднимают ее таким образом, чтобы жидкости в пробирке и воронке находились на одинаковом уровне,

и замечают, что щелочной раствор пирогаллола занимает $\frac{1}{5}$ объема пробирки (если считать от обреза пробки).

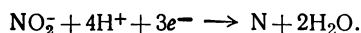
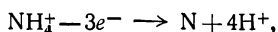
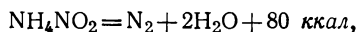
Таким образом, объем прошедшего в пробирку щелочного раствора пирогаллола соответствует объему поглощенного кислорода.

При окислении фенолов, к которым относится и пирогаллол, образуются соединения типа хинонов. В процессе окисления пирогаллола в щелочной среде азот загрязняется примесями, а поэтому пользоваться этим способом для приготовления азота не рекомендуется.

II. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТА ИЗ СОЕДИНЕНИЙ

(ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ И ОКИСЛЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНО ЗАРЯЖЕННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ АТОМОВ АЗОТА)

Опыт. *Получение азота при термическом разложении нитрата аммония.* Реакция протекает по уравнению



Опыт проводят в пробирке с отводной трубкой, а выделяющийся азот собирают (после удаления из прибора воздуха) в кристаллизаторе, применяя способ вытеснения воды из пробирки.

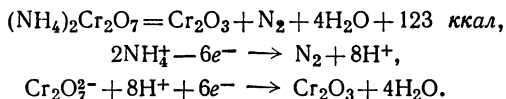
Присутствие азота в пробирке проверяют горячей лучинкой, при этом пробирку держат отверстием вниз. Если пробирку держать отверстием вверх, азот из нее уходит, так как он легче воздуха (молекулярный вес азота 28,016, а средний молекулярный вес воздуха 28,9).

Вместо пробирки можно пользоваться колбочкой с отводной трубкой или небольшой ретортой.

Необходимый для опыта нитрит аммония можно получить при реакции обмена между нитритом натрия и солями аммония (например, при взаимодействии 5 мл насыщенных растворов NaNO_2 и NH_4Cl). Обычно растворяют равные количества нитрита натрия и хлористого аммония в минимальных количествах дистиллированной воды, например 25 г NaNO_2 в 35 мл дистиллированной воды и 25 г NH_4Cl в 55 мл дистиллированной воды. Вместо хлористого аммония пользуются также сульфатом аммония (например, раствором 35 г NaNO_2 и 100 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в 2,5 мл NH_4OH и 300 мл теплой дистиллированной воды).

Из этих растворов сначала на слабом огне выпаривают воду, а затем сильно нагревают, чтобы разложилась соль.

Опыт. *Получение азота при термическом разложении бихромата аммония.* Уравнение реакции:

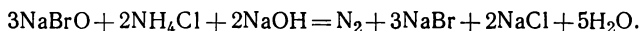


В пробирку кладут 1—2 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и слегка подогревают. В результате бурной реакции, сопровождающейся выделением большого количества энергии, бихромат аммония воспламеняется.

Пробирку для опыта берут длиной 20—22 см и диаметром 2 см с отводной трубкой, по которой газообразные продукты отводят в кристаллизатор с водой.

Если бихромат аммония нагревать на металлическом листе, асбестовой плитке или в фарфоровом тигле, вставленном в асбестовый картон, происходит бурное разложение бихромата, похожее на извержение вулкана с выбрасыванием зеленой окиси хрома.

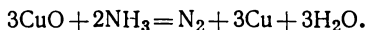
Опыт. *Получение азота действием на холоду щелочным раствором гипобромита натрия на хлористый аммоний* по уравнению



Для получения постоянного тока азота пользуются прибором Сен-Клер Девиля, в который вводят твердый хлористый аммоний и наливают насыщенный раствор гипобромита натрия.

Азот можно также получать, если прибавлять раствор гипобромита натрия из капельной воронки в колбу Вюрца с концентрированным раствором гидрата окиси аммония.

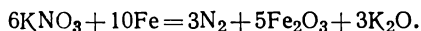
Опыт. *Получение азота пропусканием аммиака через раскаленную окись меди.* Реакция протекает по уравнению



Свободный азот получают пропусканием сухого аммиака через тугоплавкую трубку с раскаленной черной окисью меди.

Для освобождения от непрореагировавшего аммиака газовой смеси, выходящей из тугоплавкой трубки, ее пропускают через промывную склянку с серной кислотой.

Опыт. *Получение азота при нагревании смеси нитрата калия с железными опилками.* Реакция протекает по уравнению



Азот получают нагреванием однородной смеси, состоящей из 0,5 г нитрата калия и 10 г железных опилок. Нагревание смеси ведут в пробирке с отводной трубкой, из которой азот поступает в кристаллизатор с водой, где его собирают в различные сосуды, приме-

няя способ вытеснения воды. Опыт нельзя производить с большими, чем указано, количествами нитрата калия и нельзя пользоваться порошкообразным железом вместо опилок, так как реакция в этом случае протекает очень бурно.

После окончания реакции в остывшую пробирку наливают немного воды и убеждаются в щелочных свойствах образовавшегося гидрата окиси калия.

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТА

В промышленности азот получают дробной перегонкой жидкого воздуха. О сжижении воздуха говорилось в разделе, посвященном кислороду.

Для удаления следов кислорода сырой азот пропускают через тугоплавкую трубку с раскаленной медью или через промывной сосуд со щелочным раствором пирогаллола.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях азот — бесцветный газ, лишенный запаха и вкуса, немного легче воздуха.

Хотя он не ядовит, но не поддерживает жизни (мышь в атмосфере азота быстро задыхается).

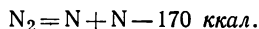
Азот не поддерживает горения, он служит как бы разбавителем кислорода в воздухе; без азота горение в природе происходило бы слишком бурно (свойством не поддерживать горения часто пользуются в опытах получения свободного азота).

В воде азот растворяется очень мало (меньше, чем кислород), поэтому его собирают в различные сосуды над водой.

Жидкий азот затвердевает в снегообразную массу при -210° и кипит при $-195,8^{\circ}$. Его критическая температура -147° (о порядке хранения азота говорилось при описании способов хранения водорода).

Атомы в молекуле азота очень прочно соединены между собой; этим объясняется большая химическая инертность азота при обычной температуре.

Под воздействием внешней энергии молекула азота распадается на атомы:



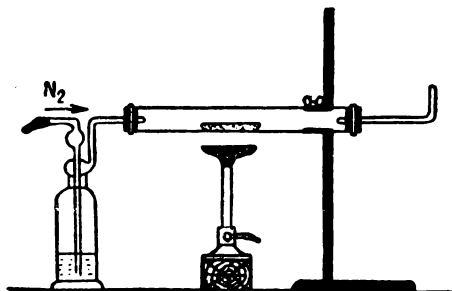
Атомарный азот энергично соединяется с некоторыми металлами и водородом, особенно при высокой температуре.

Опыт. *Получение нитрида лития из элементов.* Уравнение реакции:



Прибор собирают в соответствии с рис. 169.

Тугоплавкую трубку длиной 20 см укрепляют за один конец в зажиме штатива в горизонтальном положении и помещают в нее железную лодочку длиной 5—6 см с небольшими кусочками лития, тщательно просушенного фильтровальной бумагой.



Р и с. 169

С одной стороны тугоплавкую трубку соединяют с источников азота (баллоном или газометром) и промывной склянкой с концентрированной серной кислотой, а с другой — с согнутой под прямым углом стеклянной трубкой с оттянутым свободным концом.

Удалив сильной струей азота из прибора воздух (проба зажженной лучинкой), сильно нагревают тугоплавкую трубку до тех пор, пока расплавленный металл не раскалится; горелку затем убирают.

Благодаря сильно экзотермической реакции соединения металл продолжает гореть в атмосфере азота без подогревания извне.

По окончании опыта нагревают еще раз тугоплавкую трубку, затем дают остыть прибору в токе азота.

Продукт реакции (нитрид лития) — вещество темно-серого цвета; при гидролизе водой образуется аммиак и гидрат окиси лития (см. опыты получения аммиака).

Опыт. Получение нитрида магния. Реакция протекает по уравнению



Магниевые стружки кладут в тигель, накрывают асбестовым кружком и на воздухе нагревают в течение двух-трех часов слабым пламенем. В результате в верхней части тигля образуется окись магния, а в нижней — нитрид магния зеленоватого цвета.

При смачивании нитрида водой выделяется аммиак.

Нагревание тигля ведут в электропечи; можно нагревать и при помощи газовой горелки на асбестовой сетке, положенной на треножник.

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТА

Азот применяется для производства синтетического аммиака, цианамида кальция и в электротехнической промышленности для наполнения полуваттных ламп.

СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

АММИАК NH_3

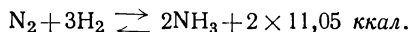
Аммиак был получен впервые в 1774 г. Пристли.

Аммиак содержится в большом количестве в отходах процесса коксования каменного угля — в газовой и подсмольной водах, в малых количествах в атмосферном воздухе (как результат разложения азотсодержащих органических веществ) и в вулканических газах.

В связанном виде аммиак содержится в довольно распространенных солях аммония.

СИНТЕЗ АММИАКА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Уравнение реакции:



Образование аммиака по этой реакции сопровождается уменьшением объема и выделением большого количества тепла.

Согласно принципу Ле-Шателье, такой реакции благоприятствует высокое давление и низкая температура.

Но так как при низкой температуре реакция протекает очень медленно, для ее ускорения применяют катализаторы, например губчатое железо с небольшой добавкой окиси алюминия и калия или цериевое железо (сплав, содержащий 65% Се и 35% Fe).

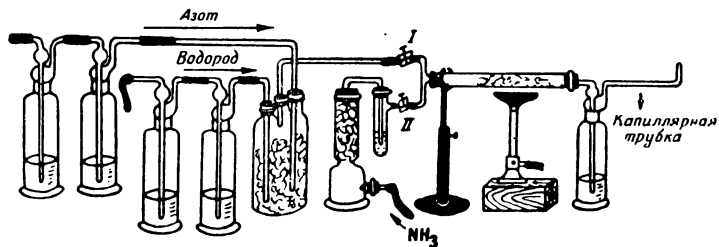
Опыт. *Каталитический синтез аммиака и равновесие реакции при его образовании.* Прибор собирают в соответствии с рис. 170. Водород из аппарата Киппа или баллона пропускают для очистки через промывные склянки — одну с подкисленным разбавленной серной кислотой раствором перманганата калия, другую с концентрированной серной кислотой.

Получаемый термическим разложением нитрита аммония или поступающий из баллона азот пропускают через две промывные склянки — одну с разбавленной серной кислотой, другую с концентрированным раствором КОН.

Смешивание азота с водородом происходит в трехгорлой склянке со стеклянной ватой.

Трубки, по которым поступают оба газа, доходят до дна трехгорлой склянки, а трубка для отвода из склянки газовой смеси начинается у нижнего обреза пробки и соединяется с Т-образной трубкой, из которой газовая смесь попадает в тугоплавкую трубку.

Тугоплавкая трубка длиной 20 см через пустую промывную склянку соединяется с короткой капиллярной трубкой с изогнутым под прямым углом и оттянутым свободным концом.



Р и с. 170

Третье ответвление Т-образной трубки соединяют с баллоном или прибором, из которого поступает постоянный ток аммиака, который предварительно проходит через осушительную колонку, наполненную крупными кусками негашеной извести, и пробирку с боковой трубкой, в которую должно быть налито парафиновое масло.

В тугоплавкую трубку помещают стеклянную вату, обсыпанную тонко измельченным цериевым железом, получаемым путем растирания в агатовой ступке.

Для того чтобы тугоплавкая трубка лучше накаливалась, ее помещают в коробку из асбестового картона.

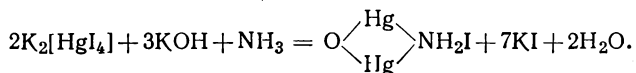
Чтобы избавиться от возможного присутствия окислов в цериевом железе, перед опытом открывают зажим I, закрывают зажим II, сильным током водорода удаляют из прибора воздух и (убедившись в чистоте выходящего из прибора водорода) прокалывают катализатор в сильном токе водорода; затем прибору дают остыть также в токе водорода.

При проведении опыта в последнюю промывную склянку наливают воду с несколькими каплями раствора фенолфталеина (лакмуса) или реактив Несслера в растворе гидрата окиси натрия или калия. Открывают зажим I, закрывают зажим II и пропускают через тугоплавкую трубку азот и водород, отрегулировав их так, чтобы на каждый пузырек азота в промывной склянке приходилось по три пузырька водорода.

При прохождении газовой смеси через холодный катализатор азот и водород между собой не соединяются; реакция между ними протекает только при сильном нагревании катализатора.

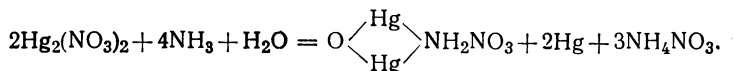
Присутствие аммиака открывают по окраске индикатора или образованию осадка в последней промывной склянке.

Реактив Несслера в избытке NaOH (или KOH) в присутствии аммиака дает коричневый осадок иодида оксиамидодинтриту; при этом протекает реакция:



Если последняя промывная склянка берется пустой, то присутствие аммиака открывают у конца изогнутой под прямым углом открытой трубки по запаху, поднесением к ней стеклянной палочки, смоченной соляной кислотой, лакмусовой или фенолфталеиновой бумаги, смоченной водой, фильтровальной бумаги, смоченной раствором нитрата закиси ртути или сильно щелочным реактивом Несслера.

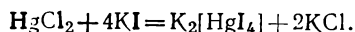
Бумага, смоченная раствором нитрата закиси ртути, в присутствии аммиака темнеет от металлической ртути, выделяющейся по реакции



На бумаге, смоченной реактивом Несслера, аммиак образует бурое пятно иодида оксиамидодинтриту.

Приведенных выше способов необходимо придерживаться всякий раз при открытии аммиака.

$K_2[HgI_4]$ получают действием на раствор хлорной ртути избытка иодистого калия; при этом протекает следующая реакция:

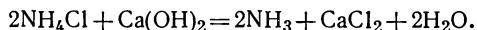


После открытия аммиака прекращают ток водорода, убирают горелку и дают прибору остыть в токе азота. Затем прекращают ток азота и закрывают зажим I. После охлаждения катализатора наполняют последнюю промывную склянку наполовину водой, открывают зажим II и пропускают через прибор ток аммиака. После того как выходящий из прибора газ перестанет гореть, сильно нагревают катализатор (надвинув на тугоплавкую трубку коробку из асбестового картона) и поджигают газ, выходящий из прибора.

По окончании опыта, прежде чем прекратить ток аммиака, отделяют тугоплавкую трубку от последней промывной склянки.

ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА ДЕЙСТВИЕМ ГИДРАТОВ ОКСИЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ
ИЛИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (СИЛЬНЫХ ОСНОВАНИЙ)
НА СОЛИ АММОНИЯ

Опыт. *Получение аммиака действием гидрата окиси кальция на хлористый аммоний.* Тщательно перемешивают 30—45 г порошка гидрата окиси кальция и 20—30 г порошка хлористого аммония. При слабом нагревании смеси выделяется аммиак; уравнение реакции:



Нагревание ведут в пробирке, реторте или колбе с отводной трубкой.

Аммиак собирают, применяя способ вытеснения воздуха или над ртутью в сосуды, которые держат отверстием вниз.

Полученный аммиак пропускают через осушительные колонки, наполненные кусками негашеной извести, щелочи в твердом состоянии или натронной извести (смесь NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Нельзя пользоваться для сушки аммиака безводным хлористым кальцием, так как последний, поглощая аммиак, образует соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$. Вместо гидрата окиси кальция можно воспользоваться однородной смесью негашеной извести (окиси кальция) с хлористым аммонием, при сильном нагревании которой также выделяется аммиак в результате реакции



Когда ставят задачу получения не газообразного аммиака, а его водного раствора, поступают следующим образом: пробирку или реторту из тугоплавкого стекла, в которой получают аммиак, соединяют с абсорбционной колонкой, наполненной мелкими стеклянными трубочками, тщательно смоченными 10—15 мл дистиллированной воды. Колонку при помощи резиновой трубки соединяют со стеклянной трубкой, конец которой должен быть не глубоко опущен в стакан, содержащий около 20 мл воды.

Поступая снизу в абсорбционную колонку, аммиак растворяется в воде, которой смочены стеклянные трубочки. Вода в стакане служит для растворения аммиака в том случае, если какое-то его количество оказалось непоглощенным в абсорбционной колонке.

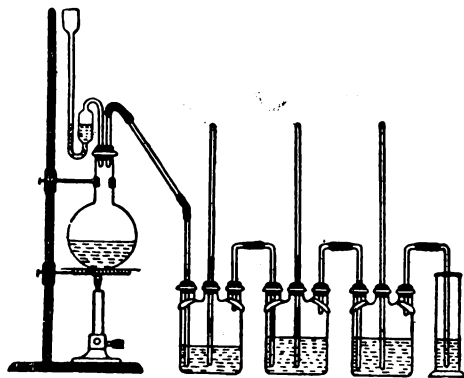
По окончании опыта после охлаждения прибора раствор из стакана вливают в колонку для промывки стеклянных трубочек; затем весь раствор аммиака из колонки сливают в склянку и хранят для опытов по изучению его свойств.

Раствор аммиака NH_4OH часто получают с помощью установки, изображенной на рис. 171.

Газообразный аммиак, выделяющийся при действии сильных оснований на соли аммония, пропускают через трехгорлую склянку

с небольшим количеством воды для промывки и очистки, затем еще через ряд трехгорлых склянок, наполовину наполненных водой для получения его водных растворов.

Последним сосудом является цилиндр с разбавленной серной кислотой, в котором поглощаются остатки нерастворившегося аммиака.



Р и с. 171

Опыт. *Получение аммиака действием концентрированного раствора гидрата окиси натрия (калия) на соль аммония.* Уравнение реакции:



Реакция начинается на холоду, но ускоряется при нагревании.

Хлористый аммоний в твердом состоянии или слегка смоченный водой помещают в колбу Вюрца, а концентрированный раствор гидрата окиси натрия наливают в капельную воронку, укрепленную в горлышке колбы.

Для проведения опыта наливают из капельной воронки некоторое количество раствора гидрата окиси натрия в колбу с хлористым аммонием и начинают подогреть колбу сначала слабо, затем сильнее.

При небольших количествах реактива опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

Способы очистки, собирания и открытия аммиака описаны выше.

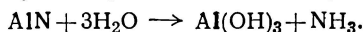
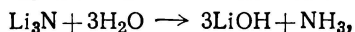
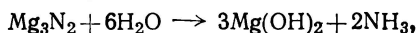
Опыт. *Получение газообразного аммиака на холоду действием на сухой гидрат окиси натрия (калия) концентрированным раствором аммиака.* Всякий раз, когда необходимо получать ток газообразного аммиака и в лаборатории нет баллона с аммиаком, прибегают к описываемому способу.

Гидрат окиси натрия (или калия) в кусках (или зернах) кладут в колбу Вюрца, а концентрированный раствор гидрата окиси аммония наливают в капельную воронку, укрепленную в шейке колбы.

В колбу по каплям вводят раствор гидрата окиси аммония; при этом выделяется газообразный аммиак, а содержащаяся в растворе вода поглощается гидратом окиси натрия.

Газообразный аммиак можно также получать нагреванием до 70° водного раствора аммиака. В этом случае для очистки газообразный аммиак пропускают через осушительную колонку с твердым NaOH.

Опыт. *Получение аммиака в результате гидролиза нитридов.* При действии небольшого количества воды на нитриды магния, лития или алюминия выделяется газообразный аммиак по следующим экзотермическим реакциям:



Нитрид магния — твердое вещество зеленовато-серого цвета, а нитрид лития — темно-серого цвета.

Опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

ПРОМЫШЛЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА

В промышленности аммиак получают синтетическим способом, а также при сухой перегонке каменного угля и из аммиачных или газовых вод, являющихся побочными продуктами газовых, металлургических и коксовых заводов.

Прежде одним из важнейших был цианамидный способ получения аммиака; ныне цианамид кальция применяется для получения удобрений.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях аммиак — бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Предельно допустимая концентрация его в воздухе предприятий составляет 0,02 мг/л.

В помещениях аммиак нейтрализуют соляной кислотой.

Для собирания газообразного аммиака можно пользоваться прибором Ребенсторфа; описание этого прибора дано в опытах по собиранию хлористого водорода.

Аммиак раздражает слизистые оболочки и поражает кожу, поэтому рекомендуется при заполнении раствором аммиака пипеток пользоваться водоструйным насосом.

Плотность газообразного аммиака 0,771 г/л, а жидкого — 0,236 г/мл.

При получении аммиака уже упоминалось о том, что он легче воздуха (его молекулярный вес равен 17).

Опыт. Диффузия аммиака в воздухе. На дно цилиндра высотой 25—30 см кладут пробку, в которую втыкают стеклянную палочку с намотанной на нее полоской лакмусовой (или фенолфталеиновой) бумаги, смоченной водой.

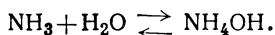
Отверстие цилиндра накрывают картонкой, к которой снизу при помощи булавки прикрепляют тампон ваты, смоченный концентрированным раствором аммиака, и наблюдают диффузию газообразного аммиака в направлении сверху вниз.

Бесцветные кристаллы твердого аммиака плавятся при -78° ; жидкий аммиак кипит при -33° . Под давлением 8,5 атм при 20° газообразный аммиак сжижается в прозрачную жидкость с ассоциированными молекулами. При переходе жидкого аммиака с ассоциированной молекулой в газообразный с простой молекулой расходуется большое количество тепла; на этом его свойстве основано применение аммиака в холодильной технике.

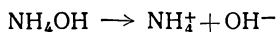
Высокая критическая температура аммиака ($+132^\circ$) позволяет хранить его в жидком состоянии в стальных баллонах под давлением 6—7 атм.

Благодаря высокой диэлектрической проницаемости жидкий аммиак применяют для растворения многих солей.

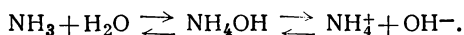
Растворимость аммиака в воде очень высокая; при этом между обоими веществами происходит химическое взаимодействие, в результате которого выделяется тепло (8,35 ккал/моль) и образуется гидрат окиси аммония:



Реакция образования гидрата окиси аммония обратима; NH_4OH может распадаться на NH_3 и H_2O , а также может диссоциировать на ионы по схеме



(радикал аммоний выступает как типичный одновалентный металл). Таким образом, в водном растворе имеют место равновесия:



Этим объясняется, почему водный раствор аммиака (называемый в лабораторной практике просто аммиаком) обладает сильным аммиачным запахом.

Водный раствор аммиака имеет щелочной характер, в чем можно убедиться с помощью раствора фенолфталеина или лакмуса.

В нормальных условиях 1 л воды растворяет 1176 л газообразного NH_3 , а при 20° и давлении 760 мм рт. ст. — 702 л.

Поступающий в продажу концентрированный раствор аммиака имеет удельный вес 0,91 (он легче воды) и содержит 25 вес. % NH_3 .

По мере повышения концентрации водных растворов аммиака удельный вес их снижается. Так, при 15° раствор, содержащий 21,75% NH_3 , имеет удельный вес 0,920, а 34,95%-ный — 0,882.

Подогретый до 70° или помещенный под вакуум раствор выделяет весь содержащийся в нем аммиак.

В лабораторной практике удаление аммиака из разбавленных растворов определяют при помощи раствора фенолфталеина.

Опыт. *Растворение газообразного аммиака в стеклянном цилиндре с водой.* В кристаллизатор с водой, содержащей несколько капель раствора фенолфталеина, опрокидывают цилиндр, наполненный газообразным аммиаком. Наблюдают, как поднимается и окрашивается вода в цилиндре.

Поднятие воды объясняется вакуумом, создающимся в результате растворения аммиака внутри цилиндра, а окрашивание раствора фенолфталеина — щелочным характером водного раствора аммиака.

Раствор аммиака легче воды, поэтому поверхностный ее слой внутри цилиндра быстро насыщается аммиаком и растворение прекращается. Поэтому, чтобы нарушить поверхностный насыщенный слой и добиться хорошего растворения, цилиндр необходимо слегка покачивать.

Опыт. *Растворение газообразного аммиака в колбе с водой (фонтан).* Совершенно сухую колбу емкостью 250—300 мл держат отверстием вниз и, применяя способ вытеснения воздуха, наполняют аммиаком, закрывают пробкой, через которую должна быть пропущена стеклянная трубка диаметром 6—7 мм. Длина трубки снаружи 3—4 см, а внутри колбы 5—8 см; внутренний конец трубки оттянут.

Наполненную аммиаком колбу опускают отверстием вниз в кристаллизатор с водой, содержащей несколько капель раствора фенолфталеина. Вода начинает подниматься по трубке в колбу и окрашиваться. Вследствие растворения аммиака в колбе создается вакуум и вода начинает бить фонтаном.

Для этого опыта можно использовать колбу емкостью 500 мл с двумя тубусами (короткими горлышками). Один тубус закрывают резиновой пробкой, через которую пропускают стеклянную трубку с краном и соединяют с источником газообразного аммиака. Вторым тубус также закрывают резиновой пробкой с пропущенной через нее стеклянной трубкой, имеющей оттянутый конец внутри колбы; наружный конец должен быть опущен в кристаллизатор с водой.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В химическом отношении аммиак характеризуется реакциями трех типов: окисления, замещения и присоединения.

Обладея восстановительными свойствами, аммиак может окисляться до свободного азота или до соединений, в которых азот имеет положительную валентность.

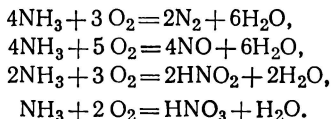
Переход от соединений с отрицательно заряженным трехвалентным атомом азота к нейтральным атомам и соединениям с положительно заряженными атомами азота зависит от условий химического процесса и природы участвующих в реакции веществ.

СОЕДИНЕНИЕ АММИАКА С КИСЛОРОДОМ

На воздухе аммиак загорается с трудом, но подожженный в атмосфере кислорода сгорает бледным зеленовато-желтым пламенем.

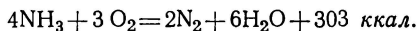
При поджигании в большом сосуде смеси аммиака с воздухом (с содержанием 16,25 % аммиака) она сильно взрывает, но подожженная у выхода из узкой трубки сгорает без взрыва.

При горении аммиака на воздухе или в кислороде образуются азот, окись азота, азотистая и азотная кислоты:



Окисление аммиака ускоряется катализаторами, например платиной или платиновыми сплавами (см. опыт получения азотной кислоты при окислении аммиака).

Опыт. *Горение аммиака в кислороде.* Реакция протекает по уравнению



Газообразный аммиак получают приливанием из капельной воронки концентрированного раствора аммиака к сухому гидрату окиси натрия (калия), находящемуся в колбе с отводной трубкой.

Чтобы получить кислород, необходимо к содержащейся в конической колбе с боковой трубкой смеси 3—7%-ного раствора перекиси водорода с раствором разбавленной серной кислоты добавлять из капельной воронки 10%-ный раствор перманганата калия.

Для сжигания аммиака в кислороде применяют прибор, изображенный на рис. 172.

Один конец стеклянной трубки (цилиндра) длиной 10 см и диаметром 6 см закрывают резиновой пробкой с пропущенными через нее двумя трубками диаметром 6—7 мм, соединенными с источниками аммиака и кислорода.

Трубка, по которой поступает кислород, входит внутрь более широкой трубки (цилиндра) на 2—3 см, а трубка, по которой поступает аммиак, не доходит на 1—2 см до верхнего конца широкой трубки (цилиндра).

На дно широкой трубки (цилиндра) кладут стеклянную вату, прикрывающую пробку и отверстие трубки, ведущей к источнику кислорода.

Широкая стеклянная трубка (цилиндр) при горении аммиака в кислороде защищает пламя от колебаний внешнего воздуха.

Перед опытом из широкой трубки током кислорода удаляют воздух, затем пропускают не очень сильный ток аммиака и поджигают его при помощи лучинки. Аммиак горит в кислороде зеленовато-желтым пламенем. Рекомендуется пользоваться сухим аммиаком и кислородом.

Для сжигания аммиака в кислороде можно воспользоваться половиной холодильника Либиха; для этого холодильник разрезают в поперечном направлении таким образом, чтобы внутренняя трубка была на 1—2 см короче внешней. Можно пользоваться также специальной металлической горелкой (краном Даниэля). В обоих случаях по внешней трубке пропускают кислород, а по внутренней — аммиак.

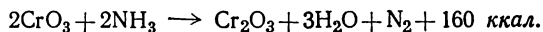
Можно также наблюдать горение аммиака в пробирке с кислородом, выделяющимся при термическом разложении смеси бертолетовой соли с двуокисью марганца. Слабый ток аммиака в этом случае зажигают у конца газоотводной трубки и вводят в пробирку с кислородом. Диаметр газоотводной трубки 4—6 мм, свободный ее конец изгибают на 180°.

При проведении опыта пробирку, в которой получают кислород, укрепляют в зажиме штатива в вертикальном положении.

Можно поступить и наоборот, а именно получаемый в результате термического разложения смеси бертолетовой соли и двуокиси марганца кислород отвести в укрепленную в вертикальном положении пробирку, в которой получают аммиак нагреванием его концентрированного водного раствора (уд. вес 0,91).

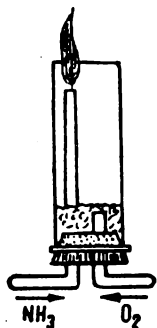
Если к отверстию пробирки поднести зажженную лучинку, то образовавшаяся смесь газов воспламеняется с небольшим взрывом; затем зеленовато-желтое пламя приобретает вид колеблющейся в пробирке мембраны. Такое явление объясняется различным удельным весом обоих газов — аммиак, будучи легче воздуха, стремится в верх пробирки, а кислород, который тяжелее воздуха, стремится ко дну пробирки.

Опыт. Восстановление аммиаком хромового ангидрида до окиси хрома. Реакция протекает по уравнению

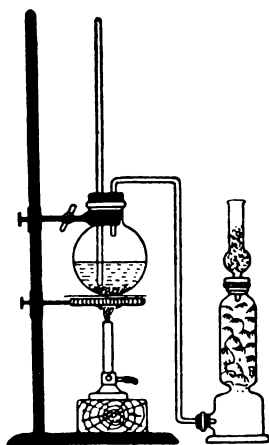


Прибор собирают согласно рис. 173. В круглодонную колбу наливают концентрированный раствор NH_4OH , осушительную колонку заполняют кусками негашеной извести, а на дно трубки с шариком кладут немного стеклянной ваты.

Для проведения опыта в шарик трубки кладут немного хромового ангидрида и накрывают его тампоном стеклянной ваты.



Р и с. 172



Р и с. 173

Когда аммиак, выделяющийся вследствие нагревания концентрированного раствора гидрата окиси аммония, дойдет до хромового ангидрида, последний раскаляется и восстанавливается до окиси хрома Cr_2O_3 с выделением паров воды и азота.

Хромовый ангидрид Cr_2O_3 гигроскопичен, и поэтому его хранят в тщательно закупоренных сосудах.

Взаимодействие аммиака с хлором было показано в опытах по изучению свойств хлора.

ПРОИЗВОДНЫЕ АММИАКА

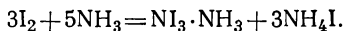
Галогенопроизводные аммиака образуются в результате реакции замещения. Их общая формула NX_3 (где X может быть F^- , Cl^- , Br^- и I^-). Галогенопроизводные известны также и в виде аммиакатов.

Опыт. *Получение и свойства иодистого азота $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$.* Иодистый азот получают в фарфоровой чашке действием 6—8 мл концентрированного раствора аммиака (уд. вес 0,91) на 0,5—1 г сублимированного иода в виде тонкого порошка. Для опыта берут

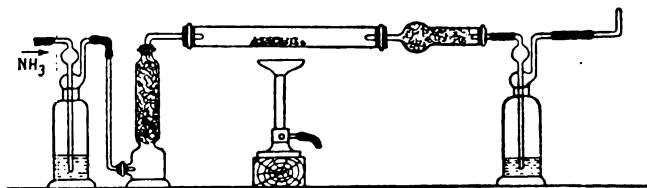
небольшое количество иода, так как иодистый азот в сухом состоянии является сильно взрывчатым веществом. Во влажном состоянии он безопасен.

Тонкий порошок иода получают растиранием в ступке под тягой (пары ядовиты!).

Между иодом и аммиаком происходит следующая реакция:



Содержимое чашки время от времени помешивают деревянной палочкой, затем приблизительно через 30 минут полученное вещество переносят на фильтр.



Р и с. 174

Темно-коричневый осадок иодистого азота промывают небольшим количеством воды, затем для удаления непрореагировавшего иода промывают этиловым спиртом. Когда спирт перестанет окрашиваться в желтый цвет, снова промывают водой для удаления следов спирта.

Влажный иодистый азот рассыпают для просушки на нескольких листках бумаги, расположенных на некотором удалении друг от друга.

При прикосновении палочкой к листку с сухим иодистым азотом происходит очень сильный взрыв, в результате которого выделяются фиолетовые пары, а бумага разрывается на клочки.

Взрыв этого вещества может произойти от резкого движения воздуха, от резкого звука музыкального инструмента или если бросить на него несколько песчинок.

Металлопроизводными аммиака являются вещества, получаемые в результате замещения водорода в аммиаке на металл.

Опыт. Получение нитрида магния. При взаимодействии между магнием и аммиаком протекает реакция:



Прибор собирают в соответствии с рис. 174.

Поступающий из баллона или газометра аммиак проходит через промывную склянку и осушительную колонку, затем поступает в тугоплавкую трубку длиной 20 см и диаметром 1,2 см.

В промывную склянку наливают парафиновое масло, а осушительную колонку, на дне которой должен быть слой стеклянной ваты, заполняют кусочками гидрата окиси натрия.

С другой стороны тугоплавкую трубку соединяют с хлоркальциевой трубкой, промывной склянкой, имеющей изогнутую под прямым углом стеклянную трубку с оттянутым концом.

Хлоркальциевую трубку наполняют твердым едким натром, промывную склянку — на $\frac{1}{3}$ водой, а в горизонтальную часть изогнутой трубки кладут немного стеклянной ваты. В середину тугоплавкой трубки вставляют полоску асбестовой бумаги длиной 7 см с насыпанным на нее слоем порошка магния и закрывают трубку с двух сторон тампонами стеклянной ваты.

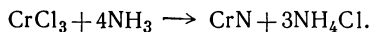
Перед началом опыта через прибор пропускают аммиак для полного удаления воздуха. Проходящий через прибор аммиак в этом случае полностью растворяется в воде, налитой в последнюю промывную склянку. Слегка нагревают тугоплавкую трубку, затем газовой горелкой Теклу с «ласточкинским хвостом» сильно нагревают магний до его воспламенения, после чего он продолжает гореть в токе аммиака без подогревания. Выходящий при этом из прибора газ поджигают у конца оттянутой трубки.

По окончании опыта уменьшают ток аммиака, дают прибору остыть, затем удаляют промывную склянку с водой и прекращают ток аммиака.

Зеленовато-серый нитрид магния предохраняют от влаги, так как он легко гидролизуется водой (см. опыт получения аммиака).

Во время опыта тугоплавкая трубка частично окрашивается в темно-коричневый цвет, так как в результате взаимодействия аммиака и двуокиси кремния при высокой температуре образуется N_4Si_3 .

Опыт. Получение нитрида хрома. При действии аммиака на хлорный хром протекает следующая реакция:



Прибор собирают в соответствии с рис. 175.

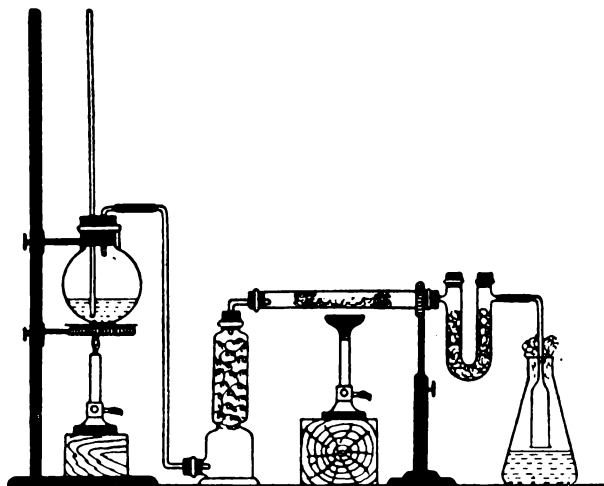
В круглодонную колбу с кусочками пористого фарфора наливают концентрированный раствор NH_4OH ; осушительную колонку заполняют кусками негашеной извести. В тугоплавкую трубку длиной 20 см насыпают сухого хлорного хрома и закрывают оба ее конца тампонами стеклянной ваты.

У-образную трубку наполняют негашеной известью, а коническую колбу, закрытую стеклянной ватой, на одну треть ее объема — дистиллированной водой.

После того как током аммиака, выделяющегося при нагревании колбы, из прибора будет удален воздух, горелкой Теклу с «ласточкинским хвостом» нагревают тугоплавкую трубку.

При не слишком высокой температуре фиолетовый хлорный хром в присутствии аммиака превращается в нитрид хрома с выделением белого дыма хлористого аммония.

Нагревание прекращают после того, как весь хлорный хром превратится в нитрид хрома; затем прекращают пропускать аммиак.

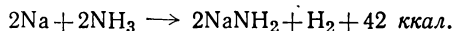


Р и с. 175

На полученный нитрид хрома действуют водой как на холоду, так и при кипячении и убеждаются, что ни в том, ни в другом случае аммиак не выделяется.

Если нитрид хрома нагревать на крышке тигля в токе воздуха, то он плавится и превращается в зеленую окись хрома Cr_2O_3 . В конце опыта с помощью положительно заряженных ионов серебра убеждаются в присутствии в конической колбе отрицательно заряженных ионов хлора.

Опыт. *Получение амида натрия.* При действии аммиака на металлический натрий протекает следующая реакция:



Для этого опыта пользуются тем же прибором, что и в опыте получения нитрида магния.

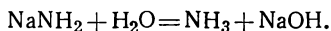
В тугоплавкую трубку вставляют железную лодочку, содержащую приблизительно 1 г просушенного фильтровальной бумагой металлического натрия.

Током аммиака из прибора удаляют воздух, затем осторожно нагревают тугоплавкую трубку. При 98° натрий плавится, а при 350°

превращается в амид. Выходящий из прибора газ поджигают у конца оттянутой трубки. Весь опыт длится 10—15 минут.

По окончании опыта прекращают нагревание и дают прибору остыть в токе аммиака. Ток аммиака прекращают только после отделения тугоплавкой трубки от промывной склянки. Продукт реакции при охлаждении превращается в серовато-белую кристаллическую массу (в чистом виде амид натрия бесцветен). Железную лодочку вынимают из тугоплавкой трубки и кладут на часовое стекло.

Амид натрия не бросают в воду и не наливают в него воды, так как она моментально его разлагает по уравнению

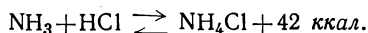


Лодочку оставляют на воздухе до полного разложения оставшихся в ней продуктов под действием атмосферной влаги; только затем для очистки ее моют водой.

ПРОДУКТЫ РЕАКЦИЙ ПРИСОЕДИНЕНИЯ АММИАКА

Ранее уже упоминалось, что при растворении газообразного аммиака в воде в результате обратимой реакции образуется гидрат окиси аммония.

При непосредственном соединении аммиака с кислотами, которое сопровождается выделением тепла, образуются соли аммония. Примером может служить реакция между газообразными NH_3 и HCl :

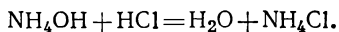


Реакция протекает только в присутствии воды; при полном отсутствии воды (даже в виде следов) эта реакция не идет.

Газообразный аммиак со многими солями образует кристаллические аммиакаты состава $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ и другие.

ХЛОРИСТЫЙ АММОНИЙ NH_4Cl (НАШАТЫРЬ)

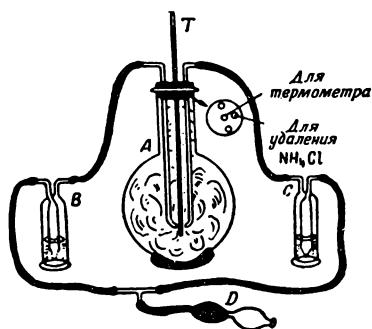
Всякий раз, когда газообразный аммиак (или его раствор) вступает в соприкосновение с газообразным HCl (или его раствором) образуется твердый хлористый аммоний (или его раствор); это происходит в результате проводившейся выше реакции присоединения или в результате реакции



В опытах по изучению свойств хлористого водорода была показана различная скорость диффузии газообразных HCl и NH_3 , а также получение сублимата хлористого аммония.

Опыт. Образование хлористого аммония. Если резиновую грушу при помощи Y-образной трубки соединить с двумя промывными склянками (одна с концентрированным NH_4OH , а другая с концентрированной HCl), выходные отверстия которых в свою очередь соединить при помощи тройника, и продувать через склянки воздух, то у объединенного выходного отверстия наблюдают образование хлористого аммония в виде клубов белого дыма.

Присоединив отверстиями друг к другу два одинаковых цилиндра, наполненных газообразным NH_3 и HCl , и перевернув их несколько



Р и с. 176

раз, можно наблюдать образование на их внутренних стенках белого налета; оба цилиндра оказываются плотно прижатыми друг к другу из-за образовавшегося внутри них вакуума.

Опыт. Определение теплового эффекта реакции образования хлористого аммония. Необходимый для опыта прибор показан на рис. 176.

Реакционный сосуд А (широкогорлая колба или банка) емкостью 1—1,5 л соединяют с двумя промывными склянками, которые в свою очередь при помощи тройника должны быть соединены с резиновой грушей (или велосипедным насосом).

В промывную склянку В наливают концентрированный раствор NH_4OH , а в склянку С — концентрированную HCl .

Колбу закрывают пробкой, через которую пропускают термометр Т и две стеклянные трубки — слегка изогнутую вниз в сторону ртутного шарика термометра и короткую стеклянную, служащую для отвода избытка образовавшегося внутри колбы NH_4Cl .

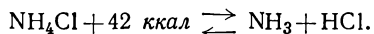
Для опыта пользуются термометром с делениями от 0 до 50°, который вставляют в колбу таким образом, чтобы ртутный шарик находился почти у дна колбы.

Накачиваемый резиновой грушей воздух, проходя через промывные склянки, увлекает с собой газообразный хлористый водород

и аммиак и подает их по слегка изогнутым трубкам в реакционный сосуд; здесь оба газа соединяются с выделением тепла; термометр показывает повышение температуры.

Если вместо соляной кислоты взять концентрированную HNO_3 (уд. вес 1,35) или ледяную CH_3COOH , то аналогичным образом можно показать, что образование нитрата и ацетата аммония происходит с выделением тепла.

Опыт. *Термическое разложение хлористого аммония.* В результате разложения образуются газообразные продукты NH_3 (с молекулярным весом 17,03) и HCl (с молекулярным весом 36,46); уравнение реакции:



В пробирку обычной величины насыпают 2—3 г твердого хлористого аммония и на расстоянии 4—5 см от него приклеивают смоченную водой полоску красной лакмусовой бумаги, затем на 2 см выше закрывают пробирку рыхлым тампоном ваты, на которую кладут другую полоску смоченной водой красной лакмусовой бумаги.

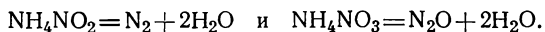
Пробирку закрепляют у отверстия в зажиме штатива в горизонтальном положении и слегка нагревают ту ее часть, где находится хлористый аммоний.

Из-за различной скорости диффузии газов, образующихся при термическом разложении хлористого аммония в пробирке до 350° , он возгоняется и оседает в виде белого налета на холодных стенках пробирки.

Поведение солей аммония при нагревании. При нагревании все соли аммония разлагаются.

Характер разложения солей аммония при нагревании зависит от окислительных свойств образующей анион кислоты и от ее летучести при температуре разложения.

Если кислота является окислителем, то происходит окисление аммиака до свободного азота или его окисла; процесс разложения в этом случае необратимый, например



Если кислота не обладает окислительными свойствами и нелетуча, то выделяется только аммиак, например



Если же кислота не обладает окислительными свойствами, но летуча, то процесс разложения обратим и продукты разложения при охлаждении вновь соединяются, например



Практически этот случай разложения сводится к возгонке.

Соли аммония одного и того же структурного типа тем устойчивее по отношению к нагреванию, чем сильнее соответствующая кислота (при условии, что кислоты не обладают окислительными свойствами).

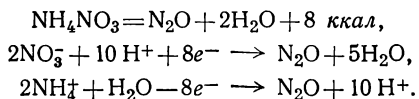
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

ЗАКИСЬ АЗОТА N_2O

Закись азота открыта в 1774 г. Пристли.

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Получение закиси азота нагреванием нитрата аммония при температуре от 190 до 250°. Реакция протекает по уравнению



Нитрат аммония — белое кристаллическое гигроскопическое вещество, плавящееся при 168°.

В реторту емкостью 100 мл с тубусом и отводной трубкой (по которой газообразные продукты реакции отводятся в кристаллизатор с теплой водой или раствором поваренной соли) насыпают около 30 г нитрата аммония, который при нагревании до 190° начинает разлагаться по приведенному выше уравнению.

При этом в шейке реторты появляется налет нитрата аммония, образовавшегося вследствие соединения на холоду паров аммиака и азотной кислоты, выделяющихся при реакции разложения



При нагревании нитрата аммония выше 250° образуются азот, окись азота, двуокись азота и азотная кислота; выше 300° распад протекает со взрывом. Поэтому для наблюдения за температурой в тубус реторты вставляют термометр; после того как начнет разлагаться нитрат аммония, стараются сохранять температуру постоянной, что обеспечивает равномерное выделение газов.

Закись азота собирают в различные сосуды, применяя способ вытеснения теплой воды или раствора поваренной соли.

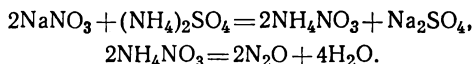
Для очистки закиси азота между ретортой и кристаллизатором помещают три промывные склянки. В первую, которая служит для поглощения кислот, наливают раствор гидрата окиси калия,

во вторую для освобождения от окиси азота наливают раствор сульфата двухвалентного железа, а в третью для удержания высших окислов азота наливают раствор перманганата калия.

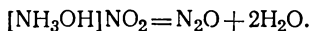
Вместо реторты можно воспользоваться большой пробиркой или колбой с отводной трубкой.

Присутствие закиси азота открывают при помощи тлеющей лучинки, которая вспыхивает в закиси азота, как в кислороде.

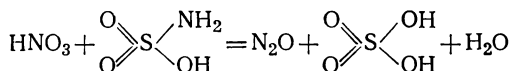
В промышленности закись азота получают нагреванием эквивалентной смеси нитрата натрия и сульфата аммония. При этом протекает следующая реакция:



Закись азота можно также получать при термическом разложении нитрита гидроксилamina, который является изомером нитрата аммония; реакцию следует проводить при температуре более низкой, чем температура разложения нитрата аммония. Уравнение реакции:



Опыт. *Получение закиси азота при слабом нагревании смеси сульфаминовой кислоты с 73%-ной азотной кислотой.* Реакция протекает по уравнению



Закись азота получают при слабом нагревании в пробирке с отводной трубкой 4 г сульфаминовой кислоты и 10 мл 73%-ной азотной кислоты (предварительно прокипяченной для удаления из нее окислов азота).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях закись азота — бесцветный газ со слабым приятным запахом и сладковатым вкусом.

При вдыхании небольших количеств закиси азота наблюдается характерное состояние опьянения. Поэтому N_2O называют «веселящим газом». В больших количествах этот газ вызывает ослабление болевых ощущений, поэтому является хорошим анестезирующим средством; смесь 20% кислорода и 80% закиси азота применяется в хирургии в качестве наркотика. Закись азота без кислорода не поддерживает дыхания.

Закись азота кипит при $-89,5^\circ$. При 0°C и давлении 30 атм закись азота сжижается в бесцветную жидкость, легко испаряю-

щуюся при обычном давлении, отнимая много тепла от окружающей среды. При $-102,4^{\circ}$ закись азота затвердевает в снегообразную массу.

Критическая температура закиси азота $38,8^{\circ}$, а критическое давление $77,5$ атм; это позволяет хранить ее в жидком виде в стальных цилиндрах.

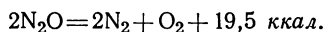
Молекулярный вес газообразной закиси азота 44,012; она тяжелее воздуха, поэтому ее можно хранить некоторое время в открытых сосудах. При нормальных условиях 1 л закиси азота весит 1,9804 г.

Растворимость в воде. При 0° С в 1 л воды растворяется 1,3052 л закиси азота, при 15° — 0,7780 л, а при 25° — 0,5962 л.

Следовательно, закись азота можно собирать в сосуды, применяя способ вытеснения воды или раствора поваренной соли, в котором она растворяется очень слабо. При растворении закись азота химически с водой не взаимодействует.

Закись азота хорошо растворяется в спирте: при 0° С 1 л спирта растворяет 4,178 л закиси азота.

Если закись азота нагревать, то она относительно легко разлагается на азот и кислород:

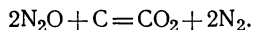


Поэтому при высокой температуре закись азота является сильным окислителем и поддерживает горение веществ, обладающих большим химическим сродством к кислороду.

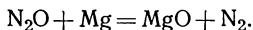
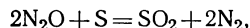
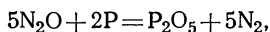
Опыт. *Горение в атмосфере закиси азота.* Тлеющая лучинка (или уголек), внесенная в атмосферу газообразной закиси азота, вспыхивает и сгорает в ней ярким пламенем. То же самое происходит, если лучинку внести в пробирку с жидкой закисью азота.

Можно также наблюдать, как в атмосфере газообразной закиси азота воспламеняется тлеющая свеча.

Углерод соединяется с закисью азота по уравнению

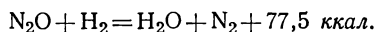


Зажженные фосфор, сера и магний продолжают гореть в атмосфере закиси азота. При этом протекают следующие реакции:

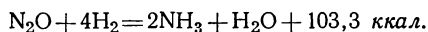


Сжигание этих веществ производят в банке, наполненной газообразной закисью азота. Для внесения в банку горящего фосфора пользуются фарфоровым тиглем, обвязанным проволокой, серу вносят на железной ложечке, а зажатую ленту магния — при помощи металлических щипцов.

Опыт. Смесь равных объемов газообразной закиси азота и водорода взрывает. Два равных по объему цилиндра из толстого стекла наполняют один водородом, другой газообразной закисью азота, присоединяют друг к другу отверстиями, несколько раз переворачивают и каждый отдельно обертывают мокрым полотенцем. Если к каждому из них поднести пламя газовой горелки, происходит сильный взрыв с образованием паров воды и азота по уравнению



Если смесь газообразной закиси азота с водородом пропустить через слегка нагретую губчатую платину, образуются (без взрыва) аммиак и пары воды по уравнению



Различие свойств закиси азота и кислорода. (Сообщается для того, чтобы не путали между собой эти два газа.)

Закись азота в отличие от кислорода в обычных условиях не является окислителем. Поэтому белый фосфор, окись азота, щелочной раствор пирогаллола и другие окисляющиеся вещества при обычных условиях в атмосфере газообразной закиси азота не окисляются.

Медленного окисления белого фосфора в атмосфере закиси азота не происходит. (См. опыт медленного окисления белого фосфора на воздухе.)

Если два одинаковых цилиндра, один наполненный газообразной закисью, второй окисью азота (оба газа бесцветны), соединить между собой несколько раз и перевернуть, внутри цилиндров не обнаруживается никаких изменений. Если же вместо закиси азота один цилиндр наполнить кислородом и повторить опыт, внутри цилиндров образуется NO_2 — красно-бурый газ.

Пропустив газообразную закись азота через промывную склянку со щелочным раствором пирогаллола, можно убедиться, что закись азота этим раствором не поглощается.

ОКИСЬ АЗОТА NO

Окись азота открыта в 1772 г. Пристли.

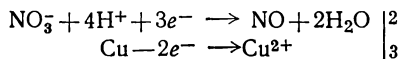
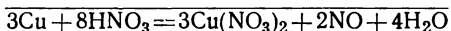
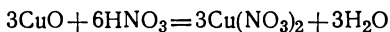
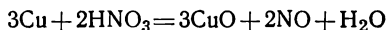
ПОЛУЧЕНИЕ

Окись азота получают в отсутствие воздуха, так как при соприкосновении с последним она превращается в двуокись азота. Окись азота ядовита, и поэтому прибор для ее получения устанавливают под сильной тягой.

Если смесь окиси и двуокиси азота пропускать через теплую воду, то при собирании газов по способу вытеснения воды в сосуде оказывается только окись азота, а двуокись азота в воде превращается в окись азота и азотную кислоту.

В разделе, посвященном свойствам азотной кислоты, описан опыт получения нитрата серебра и окиси азота действием азотной кислоты (уд. вес 1,2) на металлическое серебро. Если в этом опыте в качестве реакционного сосуда воспользоваться колбой с отводной трубкой, то выделяющуюся окись азота можно собрать, направив ее в кристаллизатор с водой.

Опыт. *Получение окиси азота восстановлением разбавленной азотной кислоты медными стружками на холоду.* Уравнение реакции:



Реакция может быть ускорена слабым нагреванием.

Прибором служит колба Вюрца емкостью 500 мл, закрытая резиновой пробкой со вставленной в нее капельной воронкой; боковую трубку колбы удлиняют стеклянной трубкой, служащей для отвода газообразных продуктов в кристаллизатор с водой. Вместо колбы Вюрца можно пользоваться двугорлой склянкой; в этом случае в одно горлышко вставляют капельную воронку, в другое — отводную трубку. Можно использовать также простую колбу с капельной воронкой и отводной трубкой или даже пробирку с отводной трубкой. Вместо капельной можно взять простую воронку с длинной шейкой, которая должна заканчиваться почти у дна реакционного сосуда.

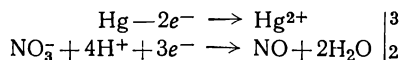
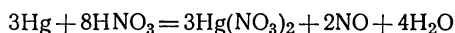
Для получения окиси азота к медным стружкам (или кусочкам проволоки) в колбу Вюрца приливают разбавленную азотную кислоту (уд. вес 1,32 или 32%-ную) или к стружкам с водой приливают концентрированную азотную кислоту.

Поскольку в реакционном сосуде присутствует воздух, образующаяся в начале опыта бесцветная окись азота окисляется до красно-бурой двуокиси азота. Окисление прекращается, как только окись азота свяжет весь находящийся в реакционном сосуде кислород.

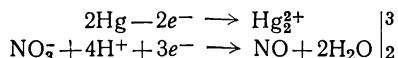
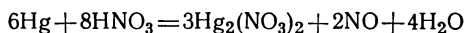
Окись азота собирают в различные сосуды, применяя способ вытеснения теплой воды.

Одновременно с выделением окиси азота образуется нитрат двухвалентной меди, и поэтому раствор в реакционном сосуде окрашивается в синий цвет.

Опыт. *Получение окиси азота восстановлением разбавленной азотной кислоты ртутью.* Уравнение реакции:



Так протекает реакция при избытке разбавленной азотной кислоты. В случае избытка ртути реакция протекает следующим образом:



При взаимодействии металлической ртути и концентрированной азотной кислоты первая реакция обычно протекает на холоду. Если берется разбавленная кислота (приблизительно 2 н.), реакция лучше идет при подогревании.

На 10 г ртути берут 76,5 мл 2 н. азотной кислоты (15%-ный избыток кислоты).

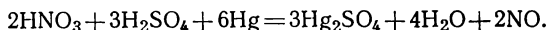
Для проведения опыта пользуются тем же прибором, что и в предыдущем опыте.

К концу опыта, когда в реакционном сосуде не останется ртути, полученный раствор выпаривают и получают белые кристаллы нитрата двухвалентной ртути $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В случае избытка ртути после выпаривания раствора получают белые кристаллы нитрата одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Выпаривание ведут в фарфоровой чашке под тягой. Если на стенках чашки образуется желтая, а не белая корка, это означает, что образовалась основная соль.

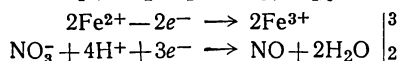
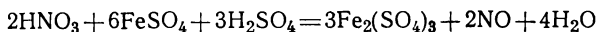
Опыт. *Получение чистой окиси азота при взбалтывании ртути со смесью концентрированных азотной и серной кислот.* Реакция протекает по уравнению



В этом случае ртуть окисляется до закисной серноокислой ртути, а высшие окислы азота или их соединения восстанавливаются количественно до окиси азота.

Пользуются тем же прибором, что и в предыдущих двух опытах.

Опыт. *Получение чистой окиси азота по способу Берто.* При действии азотной кислоты на горячий раствор закисного сернокислого железа и серной кислоты происходит реакция:

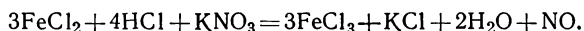


Раствор закисного серноокислого железа и серной кислоты наливают в колбу Вюрца; в капельную воронку, укрепленную при помощи пробки в горлышке колбы, наливают азотную кислоту. Выделяющуюся окись азота отводят в кристаллизатор и собирают над водой в различные сосуды. Нагревают колбу и, когда содержимое колбы закипает, начинают добавлять понемногу азотную кислоту из капельной воронки.

Выделяющаяся окись азота вначале полностью абсорбируется закисным серноокислым железом, которое, превращаясь в соединение $x\text{FeSO}_4 \cdot y\text{NO}$ или $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, окрашивается в бурый цвет.

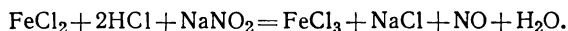
При дальнейшем нагревании это соединение разлагается с выделением окиси азота.

Опыт. *Получение окиси азота при слабом нагревании твердого нитрата калия (или натрия) с концентрированными растворами хлористого железа и соляной кислоты.* Уравнение реакции:

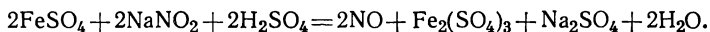


Пользуются прибором, описанным в опыте восстановления азотной кислоты металлической медью.

Опыт. *Получение окиси азота восстановлением нитритов солями двухвалентного железа в кислой среде.* К содержащимся в колбе Вюрца нагретым растворам хлористого железа и соляной кислоты приливают из капельной воронки концентрированный раствор нитрита натрия. Окись азота образуется по реакции

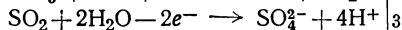
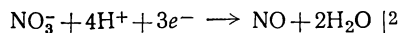
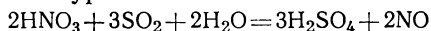


Вместо раствора хлористого железа и соляной кислоты можно воспользоваться раствором закисного серноокислого железа и серной кислоты; тогда протекает реакция:



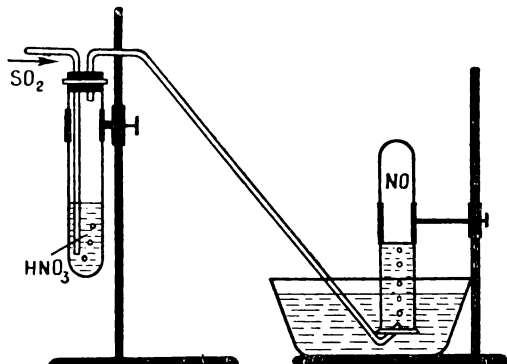
Если в пробирку со слегка подкисленным раствором нитрита натрия или калия прилить свежеприготовленный концентрированный раствор закисного серноокислого железа, на линии раздела обоих растворов появляется бурое кольцо из образовавшегося соединения $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$, которое, как упоминалось выше, разлагается при нагревании с освобождением окиси азота.

Опыт. *Получение окиси азота восстановлением азотной кислоты сернистым газом* по уравнению



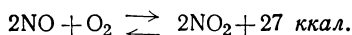
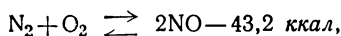
Окись азота получают пропусканием сернистого газа через нагретую азотную кислоту (уд. вес 1,15).

Для проведения опыта пользуются прибором, изображенным на рис. 177. Пробирку с азотной кислотой закрывают пробкой, через которую пропускают две стеклянные трубки. По одной из них в пробирку поступает газообразный сернистый газ, по второй в кристаллизатор с водой отводят выделяющуюся окись азота, которую собирают в различные сосуды.



Р и с. 177

Опыт. Получение окиси азота непосредственным синтезом ее из азота и кислорода воздуха. Уравнения реакций:



Этот способ получения окиси азота лежит в основе промышленного способа получения азотной кислоты.

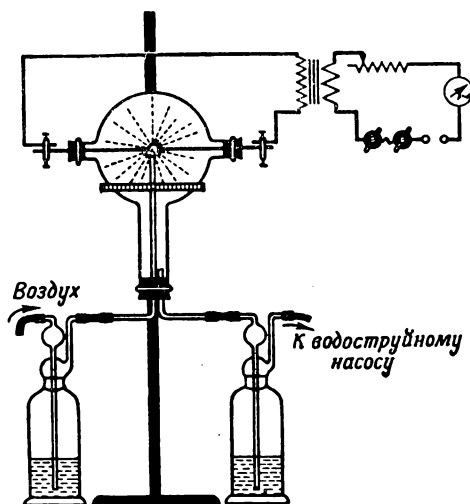
Реакция образования окиси азота протекает при температуре электрической дуги, но так как окись азота очень быстро разлагается на составляющие ее компоненты, газообразную смесь воздуха с окисью азота необходимо очень быстро охладить (скорость охлаждения должна превышать скорость разложения окиси азота).

Оптимальными условиями для этой реакции является нагревание тока воздуха до 3000—3200° и быстрое охлаждение газообразной смеси до 700°.

Прибор собирают в соответствии с рис. 178.

В качестве реакционного сосуда для получения окиси азота пользуются колбой емкостью 1—1,5 л. Через боковые отверстия на резиновых пробках вставляют два электрода из медных или железных проволок диаметром 1,5—2 мм. Снаружи электроды при помощи тщательно изолированного провода и выключателя соединяют с вторичными полюсами большого индуктора (способного

давать искру длиной 10 см). Внутри колбы электроды располагают один против другого таким образом, чтобы при действии индуктора между ними проскакивала возможно бóльшая искра. Расстояние между электродами зависит от мощности индуктора. Если последний может давать искры длиной 10 см, расстояние между электродами устанавливают в 1—1,5 см.



Р и с. 178

Регулировать расстояние между электродами можно только при выключенном электрическом токе. Надо помнить о высоком напряжении и во избежание тяжелых электротравм при прохождении тока ни в коем случае не приближать руку к электродам или контактам индуктора.

По окончании опыта следует немедленно выключить ток.

Колбу устанавливают отверстием вниз на обернутом асбестом кольце штатива.

Через пробку, закрывающую основное отверстие колбы, пропускают две трубки: по одной в колбу поступает воздух, по другой удаляется образовавшаяся газовая смесь.

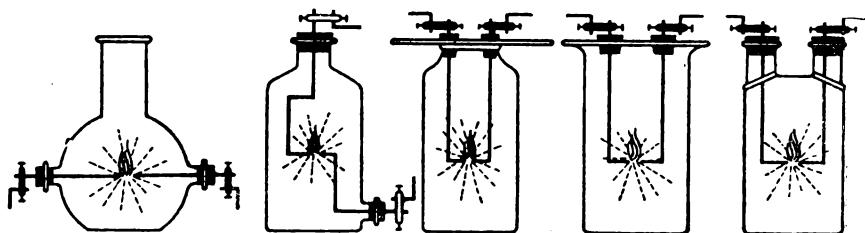
Оттянутый до диаметра 1 мм конец трубки, по которой поступает воздух, должен находиться на одинаковом расстоянии от обоих электродов.

Снаружи эту трубку соединяют с промывной склянкой, содержащей воду, и резиновой грушей (велосипедным насосом или газометром с воздухом). Можно поступить и иначе — трубку,

по которой из колбы удаляются газы, соединяют с промывной склянкой, содержащей воду, и водоструйным насосом.

Перед началом опыта позади прибора устанавливают белый экран.

Начав пропускание воздуха в колбу (при помощи резиновой груши или водоструйного насоса), включают электрический ток, между электродами проскакивает искра и появляется желтоватое пламя «горящего» в кислороде азота. В то же время колба наполняется окислами азота (это заметно по характерной для двуокиси азота бурой окраске).



Р и с. 179

Опыт рекомендуется проводить при дневном свете, так как при искусственном освещении труднее заметить красновато-бурую окраску двуокиси азота.

В том случае, когда индуктор дает короткие искры, опыт продолжается дольше.

После того как в колбе образовались окислы, выключают ток и убеждаются, что в промывной склянке, через которую проходят удаляющиеся из колбы газы, присутствуют азотная и азотистая кислоты (способы открытия указаны в разделе об этих кислотах).

Для «сжигания» азота в кислороде с помощью электрических разрядов можно пользоваться указанными на рис. 179 сосудами из прозрачного стекла емкостью 1—2,5 л.

При пользовании банками или цилиндрическими кристаллизаторами их покрывают сухим картоном, на котором с помощью резиновых пробок укрепляют электроды.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях окись азота — бесцветный газ, запах и вкус которого установить не удастся, так как при обычной температуре и давлении в соприкосновении с воздухом он окисляется до двуокиси азота.

Оксид азота — ядовитый газ. (При отравлении им рекомендуется молоко, вдыхание кислорода, уколы камфары и полный покой.)

Плотность окиси азота относительно воздуха 1,039 (собирать ее способом вытеснения воздуха и хранить в соприкосновении с воздухом нельзя).

Растворимость в воде относительно малая: при 0° С 1 л дистиллированной воды растворяет 0,07 л, а при 15° — 0,051 л газообразной окиси азота.

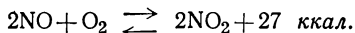
Оксид азота плохо растворяется в водном растворе поваренной соли. Поэтому ее собирают в различные сосуды способом вытеснения воды или раствора поваренной соли.

Свойствами кислотного ангидрида оксид азота не обладает. Ее водный раствор нейтрален. С гидратами окислов щелочных металлов оксид азота не реагирует. Оксид азота — трудно сжигающийся газ. Т. кип. —151°; т. пл. —163°.

Характерными для окиси азота являются реакции присоединения (получение и свойства одного из продуктов присоединения $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ были описаны в опыте получения окиси азота).

Оксид азота обладает как окислительными, так и восстановительными свойствами.

Опыт. Окисление окиси азота кислородом (воздухом). Процесс протекает в обычных условиях по уравнению

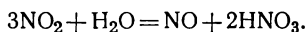


При соприкосновении с воздухом оксид азота окисляется до двуокиси азота — красно-бурого газа.

Чтобы сместить равновесие реакции влево, необходимо повысить температуру до 650°, так как при этой температуре оксид азота перестает соединяться с кислородом.

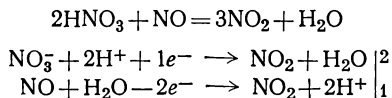
Наблюдать процесс окисления окиси азота кислородом (воздухом) до двуокиси азота можно двумя способами. Для этого открытый цилиндр с окисью азота следует держать отверстием вверх на воздухе при дневном свете или же в цилиндр с окисью азота, собранной в кристаллизаторе путем вытеснения воды, ввести кислород. В последнем случае наблюдают образование в сосуде красно-бурого газа двуокиси азота и поднятие воды в цилиндре вследствие растворения в воде двуокиси азота.

Растворяясь в воде, двуокись азота образует азотную кислоту и оксид азота; последняя, окисляясь кислородом, вновь превращается в двуокись азота:



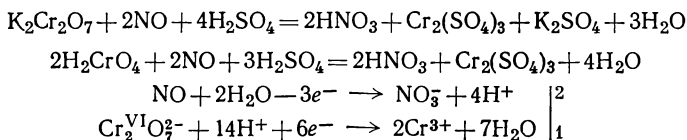
Если в чистую оксид азота вводить чистый кислород при непрерывном покачивании цилиндра, можно добиться того, что почти весь цилиндр будет заполнен водой.

Опыт. Окисление окиси азота азотной кислотой по уравнению



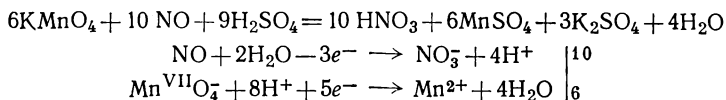
Ток окиси азота пропускают через промывную склянку с азотной кислотой; при этом наблюдают образование в склянке красноватого газа двуокиси азота и окрашивание азотной кислоты. Цвет, в который окрашивается азотная кислота при растворении в ней двуокиси азота, зависит от концентрации кислоты. Так, кислота уд. веса 1,13 остается бесцветной, уд. веса 1,32 окрашивается в зеленовато-синий цвет, 1,41 — в желтый и 1,51 — в бурый цвет.

Опыт. Окисление бихроматом калия (или хромовой кислотой) в присутствии серной кислоты окиси азота до азотной кислоты по уравнению



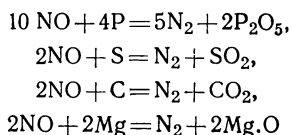
Опыт проводят в пробирке пропусканием окиси азота через подкисленный разбавленной серной кислотой раствор бихромата калия (хромовой кислоты). При этом наблюдают переход оранжевого (красного) цвета раствора, характерного для иона шестивалентного хрома, в зеленый, характерный для иона трехвалентного хрома.

Опыт. Окисление окиси азота до азотной кислоты перманганатом калия в кислой среде. Реакция протекает по уравнению



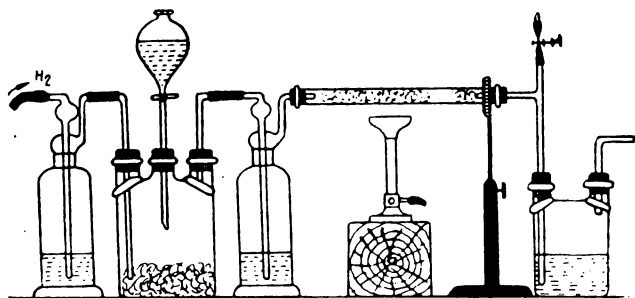
Окись азота пропускают через разбавленный раствор перманганата калия с разбавленной серной кислотой, при этом перманганат калия восстанавливается и характерная фиолетовая окраска исчезает.

Опыт. Восстановление окиси азота при горении в ней фосфора, серы, угля и магния. Уравнения реакций:



Если каждое из этих веществ поджечь и дать хорошо разгореться, а затем внести в сосуд с окисью азота, оно продолжает гореть более ярким пламенем, чем на воздухе, так как половину объема разлагающейся окиси азота составляет кислород.

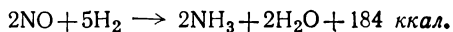
Сжигать все эти вещества можно как в сосуде с окисью азота, так и в токе газа. Красный или белый фосфор вносят хорошо разгоревшимся, магний — зажженным, серу — зажженной и уголь — раскаленным. Фосфор вносят в фарфоровом тигле, серу — в металлической ложечке, уголь прикрепляют на конце проволоки, а магний — при помощи металлических щипцов.



Р и с. 180

Зажженная лучинка, свеча, слабо горящие фосфор и сера при внесении в газообразную окись азота гаснут, так как температура их пламени ниже температуры разложения окиси азота.

Опыт. *Каталитическое восстановление водородом окиси азота до аммиака.* Восстановление протекает по уравнению



Прибор собирают в соответствии с рис. 180.

В промывную склянку слева наливают воду и соединяют с одной стороны с источником водорода (баллоном или аппаратом Киппа), а с другой стороны с трехгорлой склянкой, в которой получают окись азота взаимодействием азотной кислоты с медными стружками. В капельную воронку наливают азотной кислоты (уд. вес 1,20). Трехгорную склянку соединяют справа с промывной склянкой, содержащей концентрированную серную кислоту. Далее следует тугоплавкая стеклянная трубка длиной 20 см, посредине которой помещают катализатор. В качестве катализатора пользуются платинированным асбестом, окисью железа или двуокисью марганца (оба окисла тонко измельчают и посыпают ими стеклянную вату). В двугорлую склянку (справа) наливают воду, к которой добавляют несколько капель раствора фенолфталеина. Промыв-

ная склянка с водой служит указателем скорости поступления в прибор водорода, а промывная склянка с концентрированной серной кислотой — для сушки проходящих через прибор газов.

В начале опыта сильным током водорода удаляют из прибора воздух. Убедившись в чистоте проходящего через прибор водорода, приливают из капельной воронки к медным стружкам азотную кислоту и продолжают пропускать водород.

Когда в приборе полностью исчезнут бурые газы, горелкой Теклу с «ласточкинским хвостом» начинают нагревать катализатор. После того как катализатор раскалится, горелку убирают, так как сильно экзотермическая реакция между окисью азота и водородом не нуждается в дальнейшем подогревании. Водород должен поступать в прибор в большом избытке и выходящий из прибора газ не должен быть бурым.

При открывании зажима на тройнике наблюдается выделение паров воды. Если поднести к отверстию трубки стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой, полоску лакмусовой бумаги, а также бумагу, смоченную раствором закисной азотной кислоты ртути или щелочным раствором реактива Несслера, то можно убедиться в присутствии аммиака. Если закрыть зажим, газы начинают проходить через двугорлую склянку справа и вода в ней окрашивается в розовый цвет.

После окончания опыта полностью открывают зажим, прекращают ток водорода и в левую трехгорлую склянку через капельную воронку наливают воду до тех пор, пока не прекратится образование газа.

Непрореагировавшую медь тщательно промывают водой и сохраняют для других опытов.

ДВУОКИСЬ (NO_2) И ЧЕТЫРЕХОКИСЬ АЗОТА ИЛИ АЗОТНОВАТАЯ ОКИСЬ (N_2O_4)

ПОЛУЧЕНИЕ

Двуокись азота — ядовитый газ, поэтому все опыты с ней проводят под тягой.

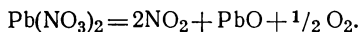
При рассмотрении способов получения окиси азота уже упоминалось, что в присутствии кислорода (воздуха) происходит образование двуокиси азота.

Двуокись азота образуется как побочный продукт при получении азотной кислоты каталитическим окислением аммиака (см. опыт получения азотной кислоты).

При описании опытов получения кислорода термическим разложением нитратов тяжелых (свинец, медь) и благородных (серебро)

металлов упоминалось, что получаемый этим способом кислород загрязнен двуокисью азота.

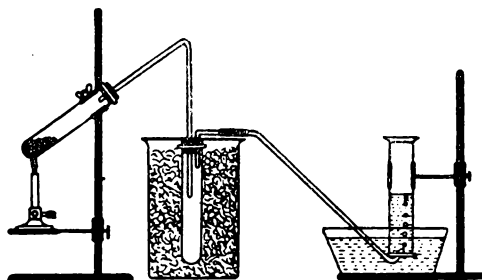
Опыт. *Получение двуокиси азота термическим разложением нитрата свинца.* Реакция протекает по уравнению



Выделяющийся при этой реакции кислород препятствует образованию низших окислов азота.

Прибором для опыта служит реторта, соединенная через U-образную трубку с отводной трубкой, конец которой опущен в кристаллизатор с водой.

В реторте происходит термическое разложение просушенного нитрата свинца, в U-образной трубке (опущенной в охлаждающую



Р и с. 181

смесь, приготовленную из льда и соли) конденсируется двуокись азота, а в кристаллизаторе с водой собирают кислород в различные сосуды (применяя способ вытеснения воды).

Вместо реторты можно пользоваться пробиркой из тугоплавкого стекла (рис. 181), а вместо U-образной трубки — пробиркой, закрытой пробкой, через которую должны быть пропущены две трубки: по одной, входящей в пробирку приблизительно на $\frac{2}{3}$ ее длины, поступают образовавшиеся при реакции газы, а по второй, начинающейся у нижнего обреза пробки, в кристаллизатор с водой отводится кислород.

В результате термического разложения в реторте или в тугоплавкой пробирке остается желтая окись свинца, в охлаждаемом извне сосуде — конденсированная двуокись азота, в кристаллизаторе с водой собирают выделившийся кислород.

Двуокись азота является жидкостью красновато-бурого цвета при $21,3^\circ$ и желтого цвета при 10° . Если в конденсационном сосуде образовалась зеленая жидкость, это значит, что в сосуд попало какое-то очень небольшое количество воды и поэтому

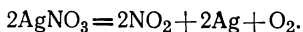
одновременно с желтой двуокисью азота образовался также синий азотистый ангидрид N_2O_3 .

Если необходимо получить чистую жидкую двуокись азота, то через жидкость, находящуюся в конденсационном сосуде (не вынимая его из охлаждающей смеси), пропускают чистый кислород до тех пор, пока цвет ее не станет желтым. Ток кислорода регулируют так, чтобы можно было считать пузырьки проходящего газа. При дальнейшем охлаждении конденсационного сосуда на его внутренних стенках появляются кристаллы состава N_2O_4 .

Для сушки кристаллического нитрата свинца его тщательно растирают в ступке, затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой нагревают до появления красновато-бурых паров.

Высушенный нитрат свинца хранят в плотно закупоренной банке.

Опыт. *Получение двуокиси азота термическим разложением нитрата серебра при 140° . Уравнение реакции:*



Для термического разложения нитрата серебра пользуются тем же прибором, что и в предыдущем опыте.

По окончании опыта в тугоплавкой пробирке (реторте) остается металлическое серебро.

Нитрат серебра — твердое белое вещество в виде пластинчатых кристаллов. В твердом состоянии или в растворе вызывает ожоги на коже и разрушает ткани, поэтому нельзя прикасаться к нитрату серебра рукой или допускать попадание его на одежду.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Двуокись азота — красновато-бурый, обладающий характерным запахом, очень ядовитый газ (сильно поражает слизистые оболочки дыхательных путей и вредно действует на мышцы сердца).

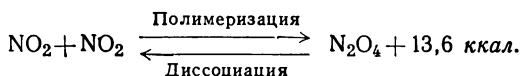
В случае отравления поступают так же, как и при отравлении окисью азота.

При охлаждении до $21,3^\circ$ очень легко сгущается в красновато-бурюю жидкость, которая при дальнейшем охлаждении до 10° становится желтой, а при $-10,2^\circ$ застывает в бесцветную кристаллическую массу.

При температуре выше 140° двуокись азота состоит только из молекул NO_2 , тогда как вблизи точки замерзания -11° она состоит исключительно из молекул N_2O_4 , а в интервале температур от 140 до -11° мы имеем дело со смесью молекул NO_2 и N_2O_4 .

Так как двуокись азота имеет красновато-бурый цвет, а четырехокись бесцветна, то по изменению цвета газовой смеси при ее нагре-

вании или охлаждении можно судить о смещении равновесия.



Опыт. Наблюдение за смещением равновесия между двуокисью и четырехокисью азота при изменении температуры. Две круглодонные колбы из прозрачного стекла наполняют двуокисью азота и соединяют между собой стеклянной трубкой.

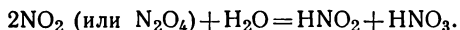
Одну из колб опускают на 5—6 минут в стакан с охлаждающей смесью, состоящей из льда и соли, а другую — в стакан с теплой водой, затем вынимают их из стаканов и отмечают изменение цвета газов в обеих колбах прибора.

Меняют местами стаканы, опускают прибор в стаканы и через 5—6 минут снова отмечают изменение цвета.

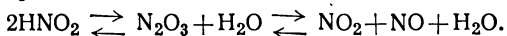
Двуокись азота тяжелее воздуха, и поэтому ее можно собирать в сосуды, расположенные отверстием вверх, применяя способ вытеснения воздуха. Можно наблюдать диффузию двуокиси азота в сосудах, наполненных воздухом или водородом, установив позади сосудов белый экран.

Опыт. Диффузия между двуокисью азота и водородом. Для опыта пользуются двумя одинаковыми по емкости толстостенными стеклянными цилиндрами одного и того же диаметра. Один из них, наполненный двуокисью азота, полученной термическим разложением нитрата свинца (в этой двуокиси азота содержится небольшое количество кислорода), ставят отверстием вверх и накрывают другим цилиндром, наполненным водородом. Чтобы можно было наблюдать за диффузией двуокиси азота в верхний цилиндр, позади обоих цилиндров, присоединенных отверстиями друг к другу, устанавливают белый экран. Когда газовая смесь в обоих цилиндрах станет одинаковой по цвету, убирают верхний цилиндр, а нижний обертывают мокрым полотенцем и подносят к пламени газовой горелки. Воспламенение газа свидетельствует о диффузии водорода из верхнего в нижний цилиндр.

Растворение двуокиси (или четырехокиси) азота в воде сопровождается образованием азотистой и азотной кислот:



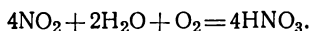
Но азотистая кислота очень неустойчива и быстро разлагается по обратимой реакции



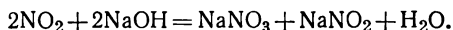
Поэтому растворение двуокиси азота в воде протекает по уравнению



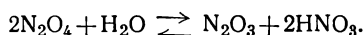
Если растворение двуокиси азота в воде вести в присутствии избытка кислорода (воздуха), то образуется азотная кислота по уравнению



При соединении со щелочами двуокись азота ведет себя как смешанный ангидрид азотной и азотистой кислот; в результате реакции образуются соли этих кислот:

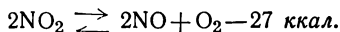


Опыт. *Растворение двуокиси (четыреохокиси) азота в воде.* Если в пробирку с жидкой и твердой двуокисью азота добавить немного снега (льда) или холодной воды, то жидкость из желтой становится темно-синей из-за образования азотистого ангидрида по уравнению



Если двуокись азота, образующуюся в результате нагревания четырехокиси, направить в пробирку с теплой водой, то в результате вытеснения воды в пробирке собирается окись азота, которая при соприкосновении с кислородом (воздухом) снова переходит в двуокись азота.

При нагревании двуокись азота разлагается на окись азота и кислород по уравнению

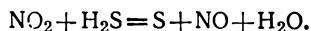


Разложение начинается при 150° и полностью завершается при 650° .

Двуокись азота — сильный окислитель.

Опыт. *Сжигание под тягой металлов и неметаллов в атмосфере двуокиси азота.* Сжигание ведут в толстостенных стеклянных цилиндрах, наполненных газообразной двуокисью азота. Магний, цинк и медь для сжигания предварительно нагревают до $200\text{—}300^\circ$; серу, фосфор и уголь вносят в атмосферу двуокиси азота подожженными. Калий в атмосфере двуокиси азота воспламеняется на холоду, а натрий — только будучи предварительно подогретым.

Опыт. *Окисление сероводорода двуокисью азота.* Если двуокись азота пропускать через сероводородную воду, раствор становится мутным из-за осаждающейся серы; одновременно образуется окись азота:



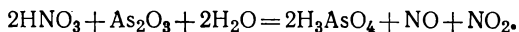
Действие двуокиси азота на сернистый газ было показано в опыте получения серной кислоты камерным способом.

АЗОТИСТЫЙ АНГИДРИД N_2O_3

ПОЛУЧЕНИЕ

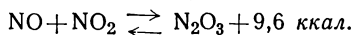
В ходе предшествующего изложения уже упоминалось о том, что при добавлении небольшого количества воды к жидкой и твердой двуокиси азота образуется азотистый ангидрид.

Опыт. *Получение азотистого ангидрида восстановлением азотной кислоты (уд. вес 1,2—1,35) мышьяковистым ангидридом* при нагревании.* Уравнение реакции:

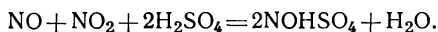


Катализатором этой реакции служит окисная азотнокислая ртуть при условии, что ее содержание в растворе не превышает 10^{-8} моль/л; при содержании ее более 10^{-8} моль/л катализ становится отрицательным, а при концентрации окисной азотнокислой ртути $7 \cdot 10^{-6}$ моль/л реакция прекращается, но она вновь начинается, если добавить несколько капель соляной кислоты.

Смесь азотной кислоты с мышьяковистым ангидридом можно нагревать в реторте на водяной бане, а образующиеся окислы пропускать через осушительный сосуд и направлять в приемник, опущенный в охлаждающую смесь. При охлаждении смеси окиси и двуокиси азота приблизительно до -30° образуется азотистый ангидрид (темно-синяя жидкость):



Газовая смесь окиси и двуокиси азота может также служить для получения нитрозилсерной кислоты по уравнению



Опыты проводят в колбе Вюрца с капельной воронкой. К боковой трубке колбы Вюрца присоединяют стеклянную трубку, кончик которой опускают на 1 см в концентрированную серную кислоту, налитую в коническую колбу. В колбу Вюрца насыпают 50 г мышьяковистого ангидрида и добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты (уд. вес 1,35); в капельную воронку наливают 50 мл той же кислоты, а в коническую колбу — 30 мл концентрированной серной кислоты.

При слабом нагревании колбы Вюрца выделяющийся азотистый ангидрид (смесь окиси и двуокиси азота) поглощается серной кислотой. Когда в колбе Вюрца перестают выделяться газы, добавляют из капельной воронки азотной кислоты. В конической колбе образуется белая кристаллическая масса нитрозилсерной кислоты.

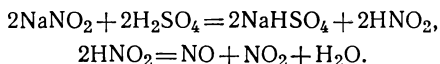
* При проведении опыта соблюдать осторожность: соединения мышьяка весьма ядовиты! — Прим. ред.

После полного окисления мышьяковистого ангидрида азотной кислотой содержимое колбы Вюрца переносят в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане под тягой. Затем содержимое чашки разбавляют водой и выпаривают раствор до тех пор, пока он не перестанет давать положительную реакцию на ион NO_3^- . Полученный сиропообразный раствор помещают для кристаллизации в эксикатор с концентрированной серной кислотой.

Мышьяковая кислота — твердое вещество с кристаллами в виде прозрачных ромбоэдрических призм, легко растворимое в воде.

При нагревании до 600° мышьяковая кислота превращается в мышьяковый ангидрид As_2O_5 — твердое белое вещество.

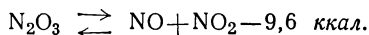
Опыт. *Получение азотистого ангидрида при подкислении раствора нитрита натрия серной кислотой.* Уравнение реакции:



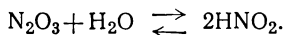
При добавлении к концентрированному раствору нитрита натрия разбавленной серной кислоты раствор окрашивается в зелено-вато-синий цвет из-за образования смеси окиси и двуокиси азота.

СВОЙСТВА

Азотистый ангидрид представляет собой темную сине-фиолетовую жидкость при -30° ; если ее охладить до -102° , она застывает, образуя кристаллы голубого цвета; нагревание до -10° приводит к разложению на окись и двуокись азота по уравнению

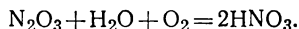


Раствор азотистого ангидрида в воде при 0°C окрашен в синий цвет; растворение сопровождается образованием азотистой кислоты:

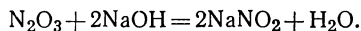


Нагревание азотистой кислоты приводит к распаду на окись азота и азотную кислоту.

Если азотистый ангидрид растворять в воде в присутствии кислорода, образуется азотная кислота:



Соединяясь со щелочами, азотистый ангидрид образует нитриты:



Из-за обратимости разложения азотистого ангидрида в большинстве реакций смесь равных объемов окиси и двуокиси азота ведет себя так же, как и азотистый ангидрид.

АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА HNO_2 И ЕЕ СОЛИ

ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ И НИТРИТОВ

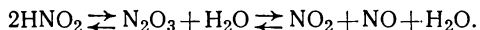
Ранее уже говорилось о получении азотистой кислоты при растворении в воде двуокиси азота и азотистого ангидрида и при действии на холодные растворы нитритов серной кислотой.

В опытах получения кислорода упоминалось об образовании нитритов щелочных металлов в процессе термического разложения нитратов щелочных металлов; в разделе, посвященном двуокиси азота, было сказано о получении нитритов и нитратов действием двуокиси азота на гидраты окисей щелочных металлов, а в разделе азотистого ангидрида — о получении нитритов при действии азотистого ангидрида (или смеси окиси и двуокиси азота) на гидраты окисей щелочных металлов.

СВОЙСТВА АЗОТИСТОЙ КИСЛОТЫ И НИТРИТОВ

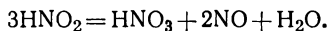
Азотистая кислота известна только в разбавленных охлажденных водных растворах. В то же время соли этой кислоты — нитриты или азотистокислые соли — очень устойчивы.

Азотистая кислота легко распадается по обратимой реакции



Характер распада определяется температурой, концентрацией кислоты и влиянием других факторов.

При разложении азотистой кислоты образуется азотная кислота и окись азота:



Азотистая кислота неустойчива и поэтому химически очень активна. Кислотные свойства ее выражены довольно слабо; по силе она лишь немного превышает уксусную кислоту.

Все соли азотистой кислоты ядовиты.

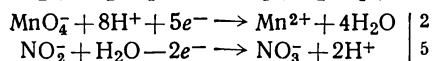
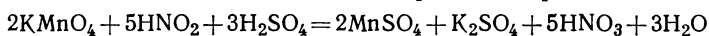
Большинство солей азотистой кислоты бесцветны и хорошо растворяются в воде; плохо растворяется AgNO_2 (эта соль образуется при реакции обмена между нитритом натрия и нитратом серебра). Без разложения плавятся лишь нитриты щелочных металлов. В водных растворах нитриты неустойчивы, так как окисляются кислородом воздуха до соответствующих нитратов.

Взаимодействуя с концентрированными кислотами, нитриты разлагаются; выделяющиеся при этом пары окрашены в бурый цвет.

Опыт. При слабом нагревании нескольких кристалликов нитрита натрия в пробирке с концентрированной серной кислотой появляются красно-бурые пары двуокиси азота.

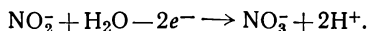
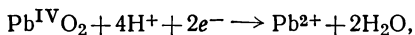
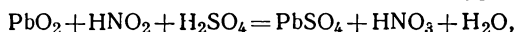
Азотистая кислота и ее соли обладают как восстановительными, так и окислительными свойствами.

Опыт. Восстановление перманганата калия в кислой среде азотистой кислотой или ее солями. Уравнение реакции:



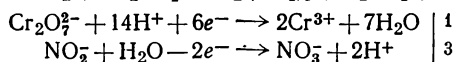
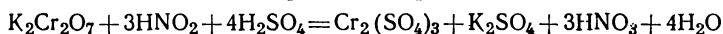
В пробирку с подкисленным серной кислотой разбавленным раствором перманганата калия добавляют раствора нитрита натрия или калия.

Опыт. Восстановление двуокиси свинца в кислой среде азотистой кислотой или ее солями. Реакция протекает по уравнению



При нагревании подкисленного разбавленной серной кислотой раствора нитрита натрия или калия с небольшим количеством твердой двуокиси свинца темно-бурый осадок PbO_2 превращается в белый осадок сульфата свинца.

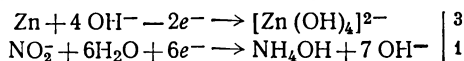
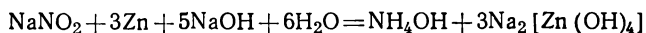
Опыт. Восстановление бихромата калия в кислой среде азотистой кислотой или ее солями. Уравнение реакции:



При нагревании разбавленного раствора бихромата калия, подкисленного разбавленной серной кислотой, с раствором нитрита натрия или калия происходит переход оранжевой окраски раствора в зеленую.

Опыт. Восстановление азотистой кислоты или ее солей в кислой среде водородом в момент выделения. При нагревании раствора нитрита натрия или калия (без примеси ионов аммония) с кусочками цинка (или порошком алюминия) в избытке гидрата окиси натрия ощущается запах аммиака.

Аммиак образуется в результате восстановления нитрита водородом в момент выделения:



Об окислении иодида калия в кислой среде азотистой кислотой или ее солями уже говорилось при описании опытов получения

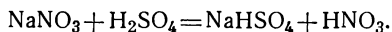
свободного иода. В опытах получения окиси азота было описано также окисление солей двухвалентного железа в кислой среде азотистой кислотой или ее солями.

При описании свойств сернистого газа уже говорилось об окислении сернистой кислоты азотистой кислотой или ее солями.

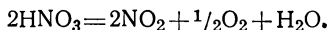
АЗОТНАЯ КИСЛОТА HNO_3

ПОЛУЧЕНИЕ

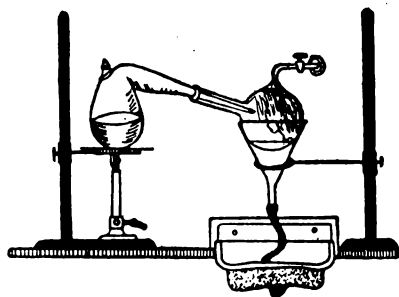
Опыт. *Получение азотной кислоты нагреванием смеси нитрата натрия или калия с концентрированной серной кислотой (уд. вес 1,84). Уравнение реакции:*



В данном случае второй ион водорода серной кислоты не принимает участия в реакции. Чтобы этот ион вступил в реакцию, необходима более высокая температура, но при ней азотная кислота энергично разлагается с образованием двуокиси азота и кислорода:



Предпочтительно пользуются нитратом натрия, который дешевле нитрата калия. Для перегонки смеси селитры с серной кислотой



Р и с. 182

пользуются ретортой с тубусом, конец которой вставляют в круглодонную колбу, охлаждаемую извне струей холодной воды (рис. 182). Колбу можно также охладить, поместив в кристаллизатор с холодной водой.

Если реторта невелика, то колбу можно заменить пробиркой.

Когда хотят получить большее количество азотной кислоты, шейку реторты на шлифе (или при помощи аллонжа) соединяют

с холодильником Либиха, к которому последовательно присоединяют три конденсационных сосуда (двугорлые склянки, колбы или банки). Первый конденсационный сосуд оставляют пустым, во второй наливают немного воды, третий наполняют водой до половины. Отводную соединительную трубку в последнем сосуде опускают ниже уровня воды. Наибольшее количество азотной кислоты скопится в первом конденсационном сосуде.

При монтаже прибора нежелательно пользоваться корковыми или резиновыми пробками и резиновыми трубками.

Чтобы получить азотную кислоту, следует нагреть реторту со смесью нитрата натрия и серной кислоты; при этом колбу, предназначенную для конденсации азотной кислоты, пробирку или холодильник Либиха охлаждают током холодной воды. Реторту нагревают на асбестовой сетке или на песчаной бане.

Смесь селитры и серной кислоты должна занимать приблизительно половину реторты. Когда начинает образовываться азотная кислота, в реакционном и конденсационных сосудах появляются бурые пары. Это происходит потому, что находящаяся в избытке концентрированная серная кислота отнимает воду от азотной кислоты и последняя превращается в азотный ангидрид, разлагающийся в свою очередь на двуокись азота и кислород.

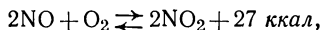
Когда смесь в реторте станет жидкой и однородной, происходит гидратация азотной кислоты и образование NaHSO_4 . Азотная кислота перегоняется и конденсируется в приемнике.

К концу опыта снова появляются бурые пары, поскольку разложение остатков нитрата происходит при сильном нагревании, вызывающем разложение азотной кислоты.

Этот способ позволяет получать чистую и концентрированную азотную кислоту.

При получении азотной кислоты в промышленности по способу Валентинера пользуются чугунной ретортой или котлом; в эти реакционные сосуды вводят нитрат натрия и наливают 80%-ную серную кислоту.

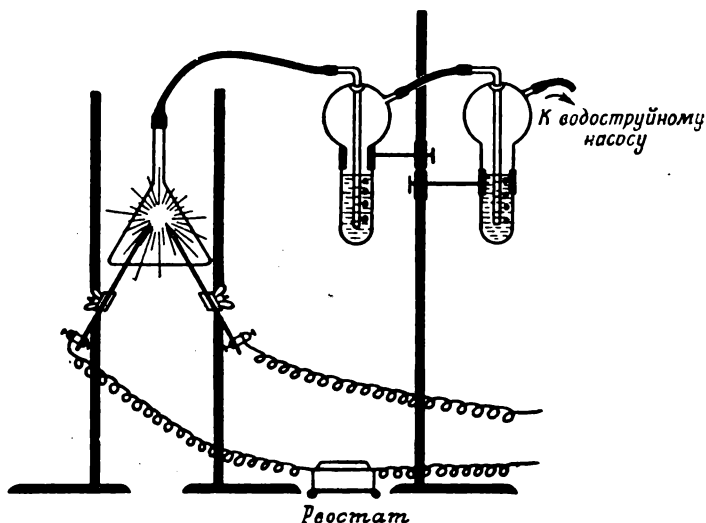
Опыт. *Получение азотной кислоты «сжиганием воздуха».* Этот способ основан на трех реакциях: синтезе окиси азота путем «сжигания воздуха», окислении кислородом воздуха окиси азота до двуокиси и растворении (абсорбции) двуокиси азота водой.



Синтез окиси азота из элементов (когда воздух нагревают до температуры электрической дуги и быстро охлаждают газовую

смесь до 700°) описан выше. При охлаждении окись азота соединяется с кислородом, образуя двуокись азота, из которой затем получают азотную кислоту.

Превращение окиси азота в азотную кислоту представляет значительные трудности из-за очень медленно протекающей реакции окисления окиси азота и уменьшения скорости растворения двуокиси азота по мере повышения концентрации азотной кислоты.



Р и с. 183

Крепость получаемой в обычных условиях азотной кислоты составляет около 50%.

Процессы окисления окиси азота и поглощения двуокиси азота ускоряются с повышением давления.

Этот способ требует большого расхода электрической энергии.

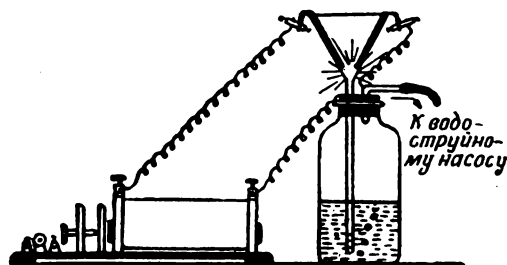
Для проведения опыта пользуются прибором, изображенным на рис. 183. Electroдами служат графитовые угли, по размерам и форме напоминающие заостренные карандаши длиной 12—25 см и диаметром 0,7—1,2 см, укрепленные с помощью эбонита (корковой или резиновой пробки) в зажиме штатива и соединенные через реостат со скользящим контактом с электрической сетью напряжением 220 в.

Для питания электрической дуги, создаваемой графитовыми электродами указанной выше формы, при расстоянии между ними 0,5—0,7 см пользуются переменным током со средним напряже-

нием 40—50 в; источником тока служит осветительная сеть, напряжение в которой составляет 220 в.

Над электродами укрепляют воронку в перевернутом положении, соединенную через две промывные склянки с водоструйным насосом. В первую склянку наливают воду, к которой добавляют 1—2 капли крепкого раствора NH_4OH и 2—3 капли раствора фенолфталеина, а во вторую — раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте.

После включения тока для получения электрической дуги регулируют электроды, приближая или удаляя их друг от друга,

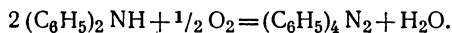


Р и с. 184

и включают водоструйный насос для просасывания через промывные склянки воздуха, находящегося над электродами.

При растворении в воде двуокиси азота образуется азотная кислота, нейтрализующая щелочной раствор в первой промывной склянке (заметно обесцвечивание розового раствора) и окисляющая раствор дифениламина в серной кислоте во второй склянке (бесцветный раствор окрашивается в синий цвет).

Окисление дифениламина протекает по уравнению



Изменение цвета растворов в обеих промывных склянках не является специфическим для азотной кислоты.

Вместо описанного выше прибора можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 184, в котором электроды, изготовленные из медной проволоки, соединяют со вторичными полюсами катушки Румкорфа, позволяющей получать искру длиной 10 см.

Первичные полюса катушки соединяют с двумя последовательно включенными аккумуляторами. В банку емкостью 250 мл наливают сильно разбавленный раствор NH_4OH , к которому добавляют 1—2 капли раствора фенолфталеина.

При пользовании этим прибором соблюдают все правила обращения с током высокого напряжения.

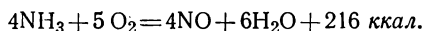
Банку в этом приборе можно заменить конической колбой или обычной пробиркой, а воронку — V-образной трубкой, в которую вставляют электроды.

На принципе «сжигания воздуха» основан промышленный способ производства азотной кислоты, разработанный Биркеландом и Эйде, в котором электрическая дуга, питаемая током 5000 в и 600—800 а, дает температуру 3000—3200°. Позднее появились новые способы, основанные на этом принципе (Шёнбер, Мосъицкий, Кильбурн, Скотт, Полинг).

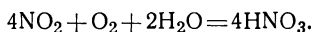
Опыт. *Получение азотной кислоты каталитическим окислением аммиака кислородом (воздухом).* На этом способе основано промышленное получение азотной кислоты. Распространению этого способа содействовало сильно выросшее производство дешевого аммиака.

Способ этот основан на окислении аммиака до окиси азота с последующим окислением ее до двуокиси азота и растворением последней в воде в присутствии кислорода.

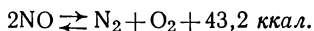
При пропускании смеси аммиака с избытком кислорода (воздуха) через катализатор, например через нагретую до 800° платину, образуется окись азота по уравнению



При охлаждении газов окись азота соединяется с кислородом и переходит в двуокись азота, которая, растворяясь в воде в присутствии кислорода, образует азотную кислоту:



Смесь аммиака с воздухом пропускают через катализатор. Скорость прохождения должна быть большой, чтобы быстрее вывести окись азота из горячей зоны, где при высокой температуре она находится в равновесии с азотом и кислородом:



В контакте с катализатором она находится всего лишь 0,001 секунды. Поэтому катализатор применяют в виде густой сетки.

Катализатором может служить платинированный асбест, губчатая платина, сетка из платиновой проволоки диаметром 0,05 мм (сетка, содержащая 3000 ячеек на 1 см²), сетка из сплава платины с родием или осмием (эти сплавы служат дольше платины), медная сетка, спираль от электроплитки, смесь окиси железа с окисью висмута и др.

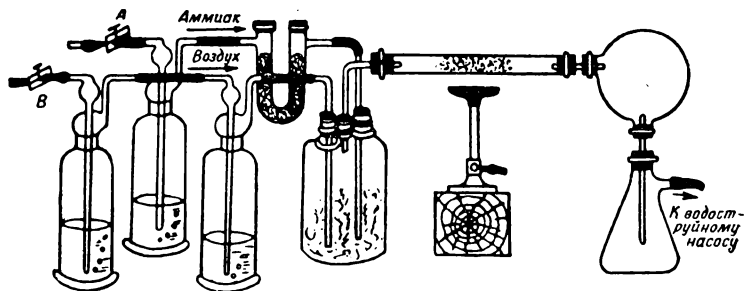
Платиновый катализатор активируется окисью углерода и отравляется следующими веществами: H₂S, H₃P, H₃As, Cl₂, Br₂, I₂, SO₂, C₂H₂.

Прибор собирают в соответствии с рис. 185.

Тугоплавкую трубку длиной 30 см и диаметром 1—1,5 см с катализатором (губчатой платиной или платинированным асбестом)

с одной стороны соединяют с водоструйным насосом через колбу с двумя тубусами и колбу Бунзена, с другой стороны ее соединяют с трехгорлой склянкой, в которой смешивается воздух с аммиаком.

Второе горлышко трехгорлой склянки соединяют с двумя промывными склянками с концентрированной серной кислотой, в которых просушивается поступающий в прибор воздух. Третье горлышко склянки через хлоркальцевую трубку соединяют с промывной



Р и с. 185

склянкой, содержащей концентрированный раствор NH_4OH ; хлоркальцевую трубку, которая служит для сушки газообразного аммиака, наполняют негашеной известью.

Изготовление платинированного асбеста описано в опытах контактного получения серной кислоты.

Для проведения опыта тугоплавкую трубку сильно нагревают горелкой Теклу с «ласточкинским хвостом», включают водоструйный насос и с помощью зажимов *А* и *В* регулируют ток воздуха таким образом, чтобы через сосуд с концентрированным раствором NH_4OH в минуту проходило около 100 пузырьков, а через сосуды с концентрированной серной кислотой — около 300 пузырьков.

Через некоторое время колба Бунзена наполняется нитрозными газами, которые, соединяясь с выделившейся при реакции водой, образуют азотную кислоту с примесью азотистой кислоты.

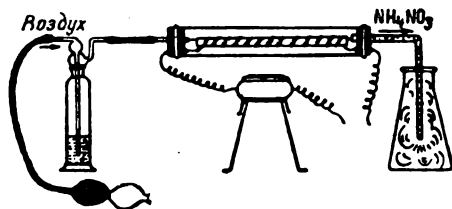
Присутствие азотной кислоты открывают с помощью раствора дифениламина в серной кислоте.

Катализатор нагревают только в начале реакции, так как выделяющегося при реакции тепла достаточно для поддержания его в дальнейшем в раскаленном состоянии.

Когда источником аммиака является газовый баллон, а воздуха — газометр, тугоплавкую трубку соединяют с ними при помощи тройника.

Вместо воздуха можно пользоваться кислородом из баллона, газометра или прибора, дающего непрерывный ток кислорода.

Когда хотят получить азотную кислоту окислением аммиака кислородом с применением в качестве катализатора медной сетки, в тугоплавкую трубку помещают два маленьких валика из медной сетки (можно пользоваться скомканной медной проволокой). Длина валика 5 см, диаметр — близкий к внутреннему диаметру тугоплавкой трубки. Один валик (который собственно и служит катализатором) помещают посередине тугоплавкой трубки, а второй — в тот конец трубки, который при помощи тройника соединен



Р и с. 186

с источниками аммиака и кислорода (этот валик служит для предупреждения взрыва в случае образования взрывчатой смеси, содержащей 16—25% аммиака в кислороде или воздухе).

Противоположный конец тугоплавкой трубки соединяют с колбой, содержащей небольшое количество воды.

При проведении опыта сильно нагревают тугоплавкую трубку посередине и пропускают через катализатор смесь аммиака с кислородом.

Окисление аммиака начинается, как только раскалится медный валик. В результате растворения двуокиси азота в воде в присутствии кислорода в колбе образуется азотная кислота.

Для получения азотной кислоты окислением аммиака воздухом с применением в качестве катализатора спирали от электроплитки пользуются прибором, изображенным на рис. 186.

Стеклообразную трубку длиной 30 см и диаметром 3—4 см соединяют с одной стороны через промывную склянку, содержащую концентрированный раствор NH_4OH , с резиновой грушей (или газометром, наполненным воздухом), а с другой стороны — с пустой конической колбой.

Оба конца широкой стеклянной трубки закрывают резиновыми пробками, через которые пропускают две стеклянные трубки: трубка слева служит для подачи газов, справа — для их отвода. В концы этих трубок вставляют толстую проволоку, на которую надевают фарфоровую трубку длиной 25 см с намотанной на нее спиралью от электроплитки, рассчитанной на напряжение 110—220 в.

Концы спирали выводят наружу через узенькие стеклянные трубочки (чтобы предотвратить загорание резиновых пробок, когда

раскалится спираль) и соединяют с электрической сетью через включенный последовательно реостат на 40—90 ом с подвижным контактом.

При проведении опыта устанавливают подвижной контакт реостата на максимальное сопротивление, включают ток и регулируют реостат так, чтобы спираль хорошо разогрелась.

При пропускании через стеклянную трубку смеси аммиака с воздухом спираль раскаляется еще сильнее за счет тепла, выделяемого при окислении аммиака, и в трубке появляется белый дым NH_4NO_3 , который проходит в пустую коническую колбу.

ОЧИСТКА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ

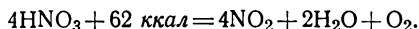
Азотная кислота, получаемая перегонкой из смеси нитрата натрия с серной кислотой, загрязнена соляной кислотой (образующейся из NaCl , содержащегося в небольшом количестве в NaNO_3) и серной кислотой (увлекаемой при перегонке).

Для очистки азотную кислоту подвергают перегонке под уменьшенным давлением. Примеси отделяются с первыми и последними фракциями дистиллята. Вначале удаляются NO_2 и Cl_2 (выделяющиеся из азотной и соляной кислот), а серная кислота остается в дистилляционном сосуде. Для удаления нитрозных паров, которые окрашивают азотную кислоту в желтый цвет, через нагретую приблизительно до 80° азотную кислоту продувают воздух или добавляют к ней небольшое количество мочевины.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Безводная азотная кислота — бесцветная, дымящая жидкость. Т. пл. -41° и т. кип. 86° .

При обычной температуре азотная кислота под действием солнечного света частично разлагается:



Растворяясь в азотной кислоте, двуокись азота окрашивает ее в желтый или красный цвет. Чтобы избежать этого частичного разложения, азотную кислоту хранят в склянках из коричневого стекла в темном месте.

Азотная кислота, более разбавленная, чем моногидрат, на свету не разлагается.

По приведенному выше уравнению азотная кислота разлагается и при кипячении; чем концентрированнее азотная кислота и чем выше температура нагревания, тем быстрее идет ее разложение.

Чтобы избежать разложения азотной кислоты при нагревании, перегонку ее проводят под уменьшенным давлением.

Опыт. Разложение азотной кислоты при нагревании. Пробирку с концентрированной азотной кислотой (уд. вес 1,4—1,5) закрывают корковой пробкой с пропущенной через нее кварцевой трубкой, к которой при помощи кусочка резиновой трубки присоединяют трубку, отводящую газообразные продукты в кристаллизатор с водой. Длина кварцевой трубки 25 см, диаметр 5 мм и толщина стенок 0,5 мм. Кварцевую трубку сильно нагревают, затем доводят до кипения азотную кислоту и наблюдают разложение ее паров по вышеприведенному уравнению.

По отводной трубке в кристаллизатор с водой поступают кислород, двуокись азота и пары воды. Применение способа вытеснения воды позволяет собрать в сосуды только кислород.

Двуокись азота, взаимодействуя с водой, образует азотную кислоту и окись азота; последняя, соединяясь с кислородом, превращается в двуокись азота, которая вновь взаимодействует с водой.

Азеотропная смесь азотной кислоты имеет концентрацию 69,2% и т. кип. 121,8°. Азотную кислоту такой концентрации можно получить при упаривании как более разбавленной, так и более концентрированной кислоты.

Приводимая ниже таблица иллюстрирует переход азотной кислоты различной концентрации (с различными точками кипения) к азеотропной смеси.

Таблица 15

Уд. вес	1,50	1,48	1,42	1,41	1,40	1,30	1,20	1,15
Вес. % HNO_3	98,2	89,0	71,6	69,2	67,0	48,4	32,9	25,5
Т. кип., °C	86	100,6	121,2	121,8	121,7	115,5	108,8	106,8
→ ←								

Зная удельный вес азотной кислоты, по данным таблицы можно определить весовое процентное содержание HNO_3 в растворе.

С водой азотная кислота смешивается в любых отношениях.

Концентрированная азотная кислота содержит 65% HNO_3 , имеет уд. вес 1,32 и средний состав $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дымящей называют концентрированную азотную кислоту с большим содержанием NO_2 .

С химической точки зрения азотная кислота является сильной кислотой и энергичным окислителем. Она окисляет все вещества, окислительный потенциал которых не превышает +0,95 в.

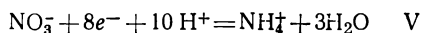
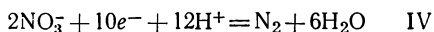
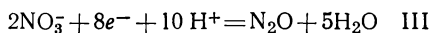
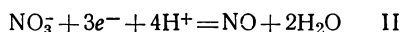
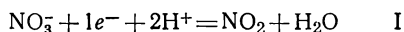
По мере разбавления азотной кислоты ее окислительные свойства ослабевают, а кислотные — усиливаются. Поэтому реакции

многих металлов с разбавленной азотной кислотой протекают с вытеснением водорода, который расходуется на дальнейшее восстановление избытка азотной кислоты до смеси различных продуктов ее восстановления.

Степень восстановления азотной кислоты зависит от ее концентрации и активности восстановителя.

Конечным продуктом восстановления разбавленной азотной кислоты обычно является окись азота, а концентрированной — двуокись азота.

Положительно заряженный пятивалентный атом азота, который входит в состав аниона NO_3^- , может принять в зависимости от концентрации кислоты и природы восстановителя от одного до восьми электронов по следующим схемам:



Чем сильнее разбавлена азотная кислота, тем далее идет ее восстановление.

Металлы, находящиеся в ряду напряжений позади водорода, восстанавливают концентрированную HNO_3 по схеме I, а разбавленную — по схеме II. Двуокись азота образуется в результате двух реакций — сначала по схеме II образуется окись азота, которая затем восстанавливает азотную кислоту до двуокиси азота.

Более активные металлы (Zn, Mg, Ca и др.) восстанавливают азотную кислоту по схеме III; сильно разбавленная кислота восстанавливается ими до аммиака, который с избытком кислоты образует соли аммония.

Металлы средней активности (Fe, Ni, Co, Sn и др.) взаимодействуют с разбавленной HNO_3 по схеме II, а с очень разбавленной — по схеме V; исключение составляет кобальт, который взаимодействует по схеме IV.

Такие металлы, как Au, Pt, Ir, Rh, Nb, Ta, W, с азотной кислотой не реагируют.

Чистое железо, алюминий и хром не растворяются в концентрированной HNO_3 из-за пассивирования (образования на поверхности металла тонкой защитной пленки окиси).

При окислении металлов концентрированной HNO_3 образуются окислы соответствующих металлов или соответствующие нитраты (в том случае, когда окислы растворимы в азотной кислоте).

Большинство неметаллов восстанавливают кислоту по схеме II.

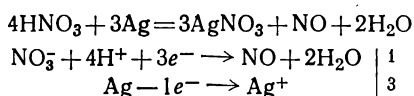
Восстановление азотной кислоты в общем протекает очень сложно, с одновременным образованием различных продуктов восстановления. Приведенные выше схемы иллюстрируют лишь отдельные процессы восстановления азотной кислоты.

В опытах получения окиси азота было показано действие азотной кислоты на медь, ртуть и сернистый газ.

При рассмотрении иодистых соединений было описано получение иодноватой кислоты окислением иода азотной кислотой.

В разделе, посвященном сере, говорилось об окислении азотной кислотой сероводорода до свободной серы, а также серы и сернистого газа до серной кислоты.

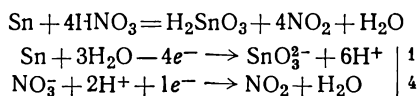
Опыт. *Получение нитрата серебра действием азотной кислоты на серебро.* Уравнение реакций:



В фарфоровой чашке под тягой нагревают 2—3 г металлического серебра с азотной кислотой (уд. вес 1,2). Наблюдают растворение серебра и выделение двуокиси азота, образующейся в результате окисления окиси азота кислородом воздуха.

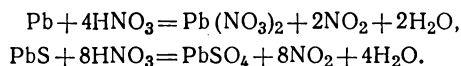
При выпаривании полученного раствора образуются пластинчатые кристаллы нитрата серебра. Если кристаллы подвергнуть перекристаллизации из дистиллированной воды, лишенной ионов Cl^- , можно получить чистый нитрат серебра, с которым необходимо обращаться осторожно, так как он вызывает на коже ожоги и разрушает ткани.

Опыт. *Получение оловянной кислоты действием HNO_3 (уд. вес 1,2) на металлическое олово.* Реакция протекает по уравнению



В установленную перед белым экраном под тягой рюмку (пробирку или колбочку) с оловянной фольгой или мелкими кусочками олова приливают азотную кислоту и наблюдают выделение бурых паров двуокиси азота и выпадение белого осадка оловянной кислоты.

Опыт. *Окисление свинца и черного сульфида свинца концентрированной HNO_3 при нагревании.* Реакция протекает по уравнениям:

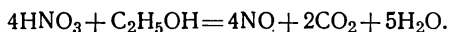


Опыт проводят в пробирке под тягой.

Опыт. *Действие азотной кислоты на железо.* В разбавленную азотную кислоту [1 объем HNO_3 (уд. вес 1,5) + 2 объема воды] погружают тщательно очищенную наждачной бумагой железную пластинку (или гвоздь). Наблюдают почернение, затем растворение пластинки с выделением бурых паров NO_2 . Железо, погруженное в дымящую азотную кислоту (уд. вес 1,5), пассивируется на поверхности металла (образуется тонкая пленка окиси) и сохраняет металлический блеск.

В результате пассивирования окислительный потенциал резко возрастает и металл меняет свое место в ряду напряжений. Пассивированная железная пластинка (или гвоздь) уже не растворяется ни в разбавленной HNO_3 , ни в разбавленной H_2SO_4 . При замене концентрированной HNO_3 разбавленной кислотой не следует прикасаться к пластинке, чтобы не нарушить пассивный слой на поверхности железа, так как в этом случае пластинка или гвоздь вновь начнут подвергаться действию разбавленной HNO_3 . Для удаления защитной пленки пассивированную пластинку промывают водой, вытирают досуха и тщательно протирают наждачной бумагой. Вместо железа можно пассивировать алюминий, никель и кобальт.

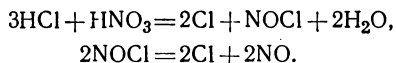
Если имеющаяся в лаборатории концентрированная HNO_3 бесцветна (не содержит двуокиси азота), то перед опытом к ней предварительно добавляют несколько капель спирта, который реагирует с азотной кислотой следующим образом:



Азотной кислотой, имеющей удельный вес 1,4, не пользуются, так как с ней опыт удастся хуже.

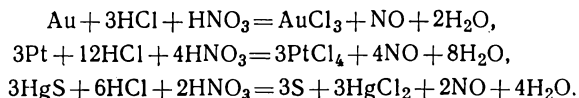
Опыт. *Растворение золота, платины и сернистой ртути в царской водке.* Смесь трех объемов концентрированной HCl (уд. вес 1,19) с одним объемом концентрированной HNO_3 (уд. вес 1,4 или больше) действует значительно энергичнее, чем каждая из этих кислот в отдельности. Такую смесь называют «царской водкой».

Активным фактором царской водки является, с одной стороны, хлор в момент выделения, а с другой — хлор, выделяемый хлористым нитрозилом.



Хлористый нитрозил является промежуточным продуктом, обладающим окислительными свойствами.

Растворение золота, платины и сернистой ртути проводят в пробирках под тягой. При этом имеют место следующие реакции:

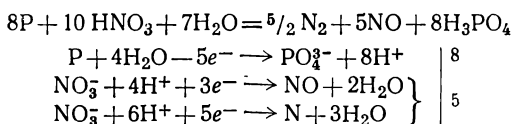


Смесь соляной и азотной кислот называли «царской водкой» потому, что она растворяет золото, которое алхимики считали «царем металлов».

Одновременно можно показать, что концентрированная HNO_3 и концентрированная HCl , взятые отдельно, не растворяют ни золото, ни платину, ни сернистую ртуть.

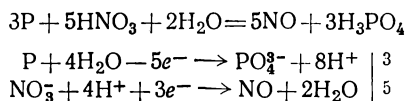
Опыт. *Действие азотной кислоты на фосфор.* При окислении фосфора до ортофосфорной кислоты азотная кислота может восстанавливаться до азота, его окиси, двуокиси или их смеси. Поскольку фосфор может восстанавливать азотную кислоту с образованием тех или иных продуктов, между фосфором и азотной кислотой возможны различные окислительно-восстановительные реакции.

Концентрированная азотная кислота реагирует с белым фосфором очень бурно (даже со взрывом); при этом протекает реакция:



Опыт проводят под тягой. Пустую банку закрывают пробкой, в которую вставляют пробирку приблизительно на две трети ее длины. В пробирку наливают немного концентрированной HNO_3 и бросают в нее небольшой кусочек белого фосфора.

При нагревании разбавленной HNO_3 с белым или красным фосфором ортофосфорную кислоту получают по уравнению



Прибором для опыта служит реторта емкостью 500 мл с тубусом. Шейку реторты вставляют в колбу, охлаждаемую извне струей холодной воды.

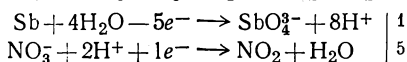
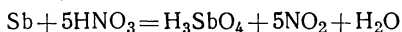
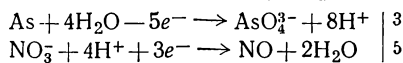
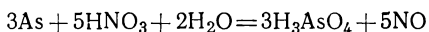
В реторту помещают 10 г фосфора и наливают 150 мл разбавленной HNO_3 (уд. вес 1,16). При нагревании получают ортофосфорную кислоту и окись азота.

Ортофосфорная кислота остается в реторте, а выделяющаяся окись азота увлекает с собой азотную кислоту, конденсирующуюся в охлаждаемой извне колбе. После того как весь фосфор прореагирует с азотной кислотой, содержимое реторты выпаривают, чтобы удалить азотную кислоту. При этом реторту нагревают до температуры не выше 200° , так как при более высокой температуре ортофосфорная кислота частично переходит в пирофосфорную кислоту.

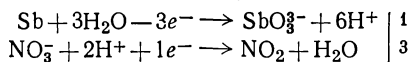
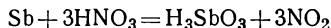
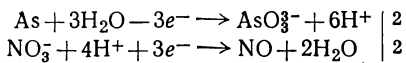
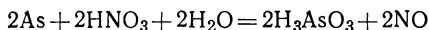
Когда не преследуют цель улавливания азотной кислоты, ортофосфорную кислоту получают в фарфоровой чашке под тягой. В этом

случае красный фосфор с разбавленной HNO_3 нагревают на небольшом пламени при непрерывном помешивании; азотную кислоту добавляют небольшими порциями. После прибавления последней порции кислоты продолжают нагревание на небольшом пламени до полного растворения фосфора и прекращения выделения бурых паров двуокиси азота.

Опыт. Действие азотной кислоты на мышьяк и сурьму. При нагревании азотная кислота окисляет мышьяк и сурьму до мышьяковой и сурьмяной кислот по уравнениям:

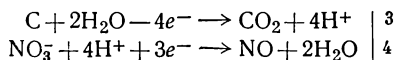


Разбавленная азотная кислота при нагревании окисляет мышьяк и сурьму до мышьяковистой и сурьмянистой кислот по уравнениям:



Опыты проводят в пробирках с отводными трубками, по которым газообразные продукты отводятся в кристаллизатор с водой.

Опыт. Горение раскаленного угля в нагретой до кипения дымящей HNO_3 . Уравнение реакции:



В нагретую до кипения дымящую HNO_3 вносят раскаленный уголь (применяемый для рисования). Наблюдается яркое горение угля с выделением бурых паров двуокиси азота.

Дымящую азотную кислоту (уд. вес 1,50) нагревают до кипения в стакане или пробирке над чашкой с песком. Удаляют горелку и вносят раскаленный уголь так, чтобы не задеть им стенки сосуда, в котором находится азотная кислота.

За неимением угля для рисования пользуются заостренным на конце продолговатым древесным углем. Можно также ограничиться бросанием мелких раскаленных угольков в нагретую до кипения дымящую HNO_3 .

Опыт. Горение скипидара в азотной кислоте. В смесь разных объемов концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) и дымящей HNO_3 (уд. вес 1,50) пускают по каплям свежеперегранный скипидар. Каждая капля, попадая в кислоту, воспламеняется и сгорает с выделением большого количества копоти. Воспламенение сопровождается небольшим взрывом.

Серная кислота в этом случае действует как обезвоживающее вещество (она отнимает воду от концентрированной азотной кислоты).

Смесь азотной и серной кислот наливают в небольшую фарфоровую чашку, которую ставят на дно большого стакана, помещаемого на слой песка. Скипидар капают пипеткой.

Опыт. Действие азотной кислоты на древесину. В пробирку с горячей дымящей HNO_3 бросают спичечную соломку. Через некоторое время наблюдают полное разрушение древесины без изменения цвета кислоты.

Действие азотной кислоты на корковую пробку и резину можно наблюдать в опытах получения азотной кислоты, в которых для сборки прибора пользуются корковыми и резиновыми пробками и резиновыми трубками.

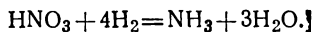
Опыт. Действие азотной кислоты на кожу, шерстяные и шелковые ткани. При попадании азотной кислоты на кожу, шерсть или шелк в этом месте вскоре образуется желтое пятно. Большие количества азотной кислоты полностью разрушают шерстяные и шелковые ткани.

Пожелтение кожи является результатом ксантопротеиновой реакции между кислотой и белками кожи. Азотная кислота вызывает болезненные, трудно заживающие ожоги кожи.

Опыт. Обесцвечивание индиго и лакмуса концентрированной HNO_3 . В пробирку с не очень крепким раствором индиго или лакмуса приливают концентрированную HNO_3 (уд. вес 1,4—1,5). В том и другом случае растворы становятся светло-желтыми.

Об окрашивании в синий цвет бесцветного раствора дифенилами-на в концентрированной серной кислоте уже говорилось при описании опытов получения азотной кислоты.

Опыт. Восстановление азотной кислоты молекулярным и атомарным водородом. При пропускании смеси молекулярного водорода с парами азотной кислоты через слегка нагретую губчатую платину азотная кислота восстанавливается до аммиака по уравнению



Смесь получают пропусканием молекулярного водорода через промывную склянку с концентрированной HNO_3 .

Восстановление проводят в тиглоплавкой стеклянной трубке только убедившись в том, что полученная смесь не взрывает.

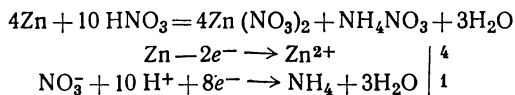
Способы обнаружения аммиака описаны в опытах получения аммиака.

Атомарный водород восстанавливает азотную кислоту даже при обычной температуре.

Если в сосуд, в котором действием серной кислоты на цинк получают водород, добавить некоторое количество концентрированной HNO_3 , выделение водорода на некоторое время прекращается и возобновляется только после того, как восстановится вся азотная кислота. Образующийся в этом случае аммиак связывается серной кислотой в сульфат аммония, остающийся в растворе.

Для проведения опыта в пробирку с разбавленной H_2SO_4 бросают несколько кусочков цинка и добавляют 1—2 капли концентрированной HNO_3 .

Сильно разбавленная азотная кислота реагирует с цинком по следующему уравнению:



СОЛИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ (НИТРАТЫ ИЛИ АЗОТНОКИСЛЫЕ СОЛИ)

ПОЛУЧЕНИЕ

Нитраты или азотнокислые соли можно получать в результате взаимодействия металлов (Cu, Ag, Hg), металлических окислов (PbO , CuO), сульфидов (BaS) или карбонатов (CaCO_3) с азотной кислотой при слабом подогревании.

СВОЙСТВА

Нитраты — хорошо кристаллизующиеся соли; большинство их бесцветны (за исключением нитратов меди, никеля, кобальта и др.); в обычных условиях они очень устойчивы как в твердом состоянии, так и в растворах.

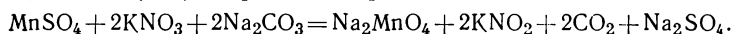
Средние нитраты растворимы в воде, основные, как правило, трудно растворимы.

Одни нитраты могут образовывать кристаллогидраты с различным количеством молекул воды [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при низкой температуре, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — при обычной и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — при более высокой температуре], другие кристаллизуются в форме безводных солей (KNO_3 , AgNO_3). Некоторые нитраты (например, NaNO_3 , NH_4NO_3) обладают гигроскопичностью.

Поведение нитратов при нагревании было описано в опытах получения кислорода. Нитраты легко отдают кислород при высокой температуре и являются сильными окислителями. Смеси нитратов с горючими веществами сгорают чрезвычайно быстро.

Горение угля и серы в расплавленном нитрате калия протекает так же, как и горение этих веществ в расплавленной бертолетовой соли (см. соответствующий опыт).

Опыт. *Окисление сульфата двухвалентного марганца нитратом калия (или натрия).* Уравнение реакции:



На крышке тигля сплавляют 1 ч. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с 1 ч. KNO_3 (или 1 ч. Na_2CO_3 с 2 ч. KNO_3). В образованный щелочной окислительный расплав вносят очень маленький кристаллик сульфата двухвалентного марганца. Ввиду окисления иона двухвалентного марганца в шестивалентный марганец расплав становится зеленым.

При небольшом количестве щелочного окислительного расплава ион двухвалентного марганца окисляется только до четырехвалентного марганца; в этом случае расплав окрашивается в бурый цвет.

Опыт. *Горение черного пороха на воздухе.* Черный порох представляет собою смесь 75% нитрата калия, 10% серы и 15% угля (процентный состав дается по весу). Горение черного пороха протекает по уравнению $2\text{KNO}_3 + 3\text{C} + \text{S} = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{K}_2\text{S} + 169 \text{ ккал}$.

Кроме приведенных в уравнении веществ, образуются также CO , K_2CO_3 , K_2SO_4 , K_2S_2 и H_2S , поскольку присутствует влага.

На листке бумаги смешивают мелко растертые 7,5 г KNO_3 , 1 г серы и 1,5 г угля. Порошки смешивают осторожно, без нажима, деревянным (костяным) шпателем или покачиванием листка со смесью.

Полученный порох высыпают на металлический или асбестовый лист и поджигают длинной полоской нитратной бумаги (или длинной тлеющей лучинкой). Порох воспламеняется со взрывом и быстро сгорает с выделением большого количества дыма.

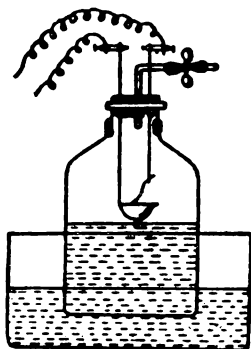
Опыт. *Горение черного пороха в атмосфере углекислого газа.* Этот опыт показывает, что горение черного пороха происходит за счет кислорода, выделяющегося при разложении нитрата калия, а не за счет кислорода воздуха.

В большой стакан, установленный на металлическом или асбестовом листе, насыпают немного черного пороха, затем при помощи опущенной до дна стакана отводной трубки наполняют стакан углекислым газом из аппарата Киппа.

Опуская в стакан горящую лучинку, убеждаются, что он заполнен углекислым газом. Затем нагретой проволокой или стеклянной палочкой прикасаются к черному пороху, который со взрывом воспламеняется и сгорает в атмосфере углекислого газа.

Опыт. *Горение черного пороха в ограниченном объеме воздуха.* Опыт показывает, что при взрыве черного пороха образуется большое количество газов. Прибор собирают в соответствии с рис. 187.

Взрыв пороха проводят в толстостенном стеклянном колоколе, укрепленном в зажиме штатива в кристаллизаторе с водой. Горлышко колокола закрывают резиновой пробкой, через которую пропущены стеклянная трубка, металлическая ложечка и толстая



Р и с. 187

проволока. Стеклянная трубка внутри колокола должна заканчиваться у нижнего обреза пробки, а снаружи на нее надевают резиновую трубку с зажимом. При помощи этой трубки в колокол всасывают из кристаллизатора воду. В металлическую ложечку, опущенную на 7—8 см внутрь колокола, насыпают немного черного пороха. Толстую проволоку соединяют с металлической ложечкой тонкой медной или железной проволочкой, пропущенной через порох. Ложечка и толстая проволока могут быть медными или железными.

Для проведения опыта наливают в кристаллизатор воды, укрепляют колокол в зажиме штатива таким образом, чтобы расстояние между краем колокола и дном кристаллизатора составляло 2—3 см. Закрывают колокол пробкой, насыпав предварительно в ложечку пороха, затем через резиновую трубку всасывают в колокол воду, пока ее уровень не приблизится к ложечке, и закрывают зажим. Этикеткой или карандашом для надписей на стекле отмечают уровень воды в колоколе.

Для поджигания пороха ложечку и толстую проволоку при помощи изолированного провода соединяют со штепсельной вилкой. При включении штепсельной вилки в осветительную сеть раздается глухой взрыв, и образовавшиеся газы вытесняют воду из-под колокола. После охлаждения газов уровень воды под колоколом вновь немного поднимается.

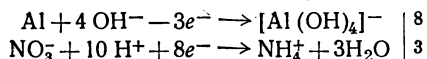
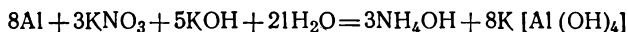
При воспламенении (взрыве) черного пороха никто не должен находиться вблизи прибора; наблюдение за взрывом ведут на расстоянии. Чтобы разница между уровнем воды под колоколом до и после сгорания пороха была более заметной, рекомендуется пользоваться высоким и узким колоколом.

РЕЦЕПТЫ ДЛЯ ФЕЙЕРВЕРКОВ

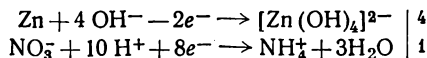
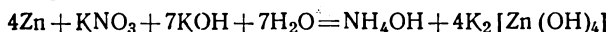
Желтое пламя: 300 г NaNO_3 , 100 г серы, 20 г сернистой сурьмы и 7 г тонкого угольного порошка. Бездымное красное пламя: 83 г нитрата стронция, 17 г камеди. Бездымное зеленое пламя: 83 г нитрата бария, 17 г камеди. Для получения смесей пользуются сухими и мелко измельченными порошками.

Нитраты в водных растворах окислительными свойствами не обладают; они могут восстанавливаться только энергичными восстановителями.

Опыт. Восстановление нитрата калия до аммиака. При нагревании в пробирке 1 мл раствора KNO_3 и 3 мл 30%-ного раствора KOH , к которым на кончике шпателя добавили немного порошка алюминия, ощущается запах аммиака, который образуется в результате следующей реакции:



Если вместо алюминия воспользоваться порошком цинка, восстановление нитрата калия протекает следующим образом:



Серная и фосфорная кислоты при нагревании вытесняют азотную кислоту из нитратов.

Опыт. При нагревании нитратов с концентрированной H_2SO_4 или H_3PO_4 наблюдают выделение бурых паров двуокиси азота, образующихся в результате разложения азотной кислоты, вытесненной из нитратов.

ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Азотная кислота применяется в производстве серной, фосфорной и щавелевой кислот, для растворения металлов, извлечения благородных металлов, для производства нитратов, азотистых удобрений, целлулоида, бездымного пороха, гремучей ртути, а также взрывчатых веществ (пироксилина, нитроглицерина, динамита, тротила, пикриновой кислоты). Азотная кислота применяется также в производстве красителей и искусственного шелка.

Ф О С Ф О Р

К	L		M		
s	s	p	s	p	d
2	2	6	2	3	—

Химический знак	P
Атомный номер	15
Атомный вес	30,9738
Валентность	I, III, IV, V
Зарядность	—3, +1, +3, +4, +5

Фосфор был открыт впервые гамбургским алхимиком Брандом в 1669 г. Сначала этот элемент называли «холодным пламенем», а затем дали название «фосфор», что означает «светоносный».

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание фосфора в земной коре составляет около 0,12%. В свободном состоянии вследствие большого сродства к кислороду он не встречается.

Важнейшими соединениями фосфора являются:

Апатит	— $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$ и
Фосфориты	— смеси гидроксиапатита с карбонат-апатитом: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Они образовались вследствие разложения апатита под влиянием воды и углекислого газа. Основным компонентом апатита является ортофосфорнокислый кальций. Источником образования фосфоритов могут быть залежи «гуано», являющиеся органическими остатками птичьих экскрементов (известны залежи на островах Тихого океана, расположенных вблизи побережья Перу). Гуано содержит фосфат кальция, фосфат магния и щавелевую кислоту. Известны залежи фосфатов, образованных скоплениями отбросов и трупов животных прежних эпох.

Существуют также следующие природные фосфаты:

Вивинанит	— $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Вавеллит	— $4\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Монацит	— CePO_4 (в смеси с фосфатами других элементов группы церия),
Пироморфит	— $3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$
Фосфаты меди, марганца, вольфрама и др.	

Фосфор входит в состав некоторых белков, тканей мозга и нервов, ядер клеток, молока и крови, мышц и костей.

Фосфор содержится также в тканях животного организма в составе веществ, близких к жирам (лецитины, кефалины и др.), и нуклеотидов — соединений, входящих в состав ядра клеток.

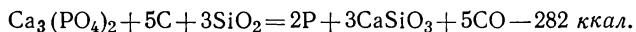
В растениях фосфор содержится в виде простых фосфатов и входит в состав сложных соединений (жиров).

К практическим работам готовят возможно большее количество фосфорсодержащих минералов.

ПОЛУЧЕНИЕ

При проведении опытов необходимо учитывать, что белый фосфор и его пары ядовиты; при соприкосновении с кожей он оставляет болезненные и долго не заживающие раны (см. правила обращения с белым фосфором).

Опыт. *Получение фосфора в результате взаимодействия ортофосфата кальция, угля и двуокиси кремния.* Реакция протекает по уравнению



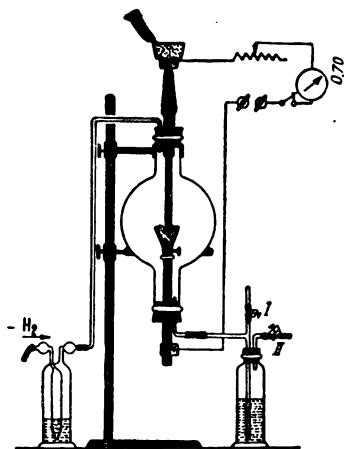
Этот опыт позволяет получить белый и красный фосфор и наблюдать его холодное пламя.

Реакционной камерой служит колба из огнеупорного стекла емкостью 2 л с двумя тубусами. Диаметр колбы 150 мм, длина тубусов около 50 мм, внутренний диаметр 40 мм.

При сборке прибора колбу устанавливают, как показано на рис. 188, на обернутое асбестом кольцо штатива и укрепляют сверху в зажиме штатива. Оба тубуса закрывают резиновыми пробками, в середине которых имеется по одному отверстию для угольных электродов и сбоку по одному отверстию для впуска и удаления газа. Нижний электрод диаметром около 12 мм вставляют так, чтобы конец его не доходил до середины колбы. На введенном в колбу конце электрода укрепляют небольшую железную муфту, которая должна быть опорой для керамического тигля с отверстием внизу. Применяемая муфта должна иметь винтовую резьбу и латунный винтик; диаметр муфты около 9 мм. Муфту привинчивают так, чтобы одна ее сторона была выше конца электрода. На муфту устанавливают керамический тигель (с верхним диаметром менее 40 мм), в отверстие дна которого вводят кончик электрода. На нижний конец электрода укрепляют медную муфту, служащую для соединения электрода с электрическим проводом.

В пробку верхнего тубуса вставляют толстостенную стеклянную тугоплавкую трубку длиной около 100 мм с таким расчетом, чтобы

она примерно на 10 мм входила в колбу. Через эту трубку должен легко проходить верхний угольный электрод, который может быть тоньше нижнего. На верхний конец стеклянной трубки (с оплавленными краями) и проходящий через нее электрод надевают кусочек резиновой трубки длиной 50 мм. Верхний электрод укрепляют таким образом, чтобы его заостренный конец находился на расстоянии 8—10 мм от верхнего конца нижнего электрода. На верхнем конце верхнего электрода в качестве изолированной ручки укрепляют корковую пробку с отверстием посередине. Под пробкой укрепляют медную муфту, к которой присоединяют электрический провод.



Р и с. 188

Применяемый в приборе электрический провод должен быть тщательно изолирован. Медные муфты и концы проводов обвертывают изоляционной лентой.

При легком нажатии на пробковую ручку верхний электрод должен прикасаться к нижнему и по прекращении нажима должен вернуться в первоначальное положение. Промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 соединяют с баллоном водорода.

Отводную трубку, проходящую через нижнюю пробку реакционной камеры, соединяют с тройником. Нижнее колено тройника доходит почти до дна склянки, наполовину наполненной водой. К верхнему колену при помощи резиновой трубки с надетым на нее винтовым зажимом I присоединяют короткую латунную трубку, в нижний конец которой вставляют рыхлый тампон стеклянной ваты. Отводную трубку склянки с водой при помощи резиновой трубки с зажимом II соединяют с короткой стеклянной трубкой.

Реакционную смесь готовят растиранием в ступке 6 г ортофосфата кальция, 4 г кварцевого песка и 3 г кокса или древесного угля. После прокаливании на сильном огне в закрытом тигле смесь охлаждают в эксикаторе.

Перед опытом смесь высыпают в тигель электрода и прижимают ее к стенкам таким образом, чтобы посередине смеси, вплоть до нижнего электрода, оставалось пустое пространство в виде конуса.

Вместо колбы с двумя тубусами можно воспользоваться тугоплавкой стеклянной трубкой диаметром около 50 мм. За отсутствием тигля реакционную смесь можно поместить в выемку конической формы глубиной 15 мм, сделанную в верхнем конце нижнего электрода; угольный электрод в этом случае должен иметь диаметр 20 мм. В качестве верхнего электрода пользуются угольным электродом диаметром 5 мм, применяемым для электрической дуги. Опыт проводят в темноте. Закрывают зажим II, открывают зажим I и пропускают через прибор сильный ток водорода. Убедившись в чистоте выходящего из прибора водорода, зажигают его у конца латунной трубки и регулируют ток таким образом, чтобы пламя было спокойным и не очень большим. Включают ток и нажимом на верхний электрод создают электрическую дугу (10—15 а). Через некоторое время пламя водорода окрашивается в изумрудно-зеленый цвет (чтобы заметнее было изменение цвета, в пламя вносят фарфоровую чашку).

Пары образовавшегося в реакционном сосуде белого фосфора уносятся с газами в склянку с водой и здесь конденсируются в виде мелких шариков. Если открыть зажим II и закрыть зажим I, то у конца газоотводной трубки, выходящей из склянки с водой, можно наблюдать холодное пламя фосфора.

Круговыми движениями верхнего электрода в вольтову дугу вносят новые порции реакционной смеси.

Для получения красного фосфора уменьшают ток водорода, чтобы пары фосфора не так быстро выходили из реакционной камеры.

Если выключить дугу, то на внутренних стенках колбы можно заметить налет красного, а на холодных частях стенки — белого фосфора.

Холодное свечение или холодное пламя фосфора наблюдается в течение всего опыта.

После некоторого охлаждения тигля отключают конденсационную склянку, не прекращая тока водорода.

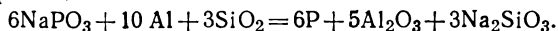
По окончании опыта и полного охлаждения прибора в токе водорода удаляют электроды, а колбу оставляют на некоторое время во влажном воздухе под тягой. Чтобы отмыть колбу, пользуются водой с песком или концентрированной H_2SO_4 .

Вместо водорода в опыте можно пользоваться углекислым газом, но образование фосфора в этом случае не так эффективно. Холодное

свечение или холодное пламя фосфора в этом случае также имеет зеленый цвет.

Мелкие шарики сконденсировавшегося белого фосфора помещают в склянку с холодной водой и хранят для следующих опытов.

Опыт. *Получение белого фосфора восстановлением метафосфата натрия порошком алюминия в присутствии двуокиси кремния.*
Уравнение реакции:



Восстановление ведут при нагревании в тугоплавкой трубке длиной 25 см и диаметром 1—1,5 см, соединенной с одной стороны с источником чистого водорода (баллоном или аппаратом Киппа), а с другой стороны с трубкой, по которой газообразные продукты отводятся в кристаллизатор с водой.

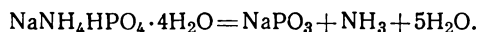
В тугоплавкую трубку насыпают смесь, состоящую из 1 вес. ч. NaPO_3 , 3 вес. ч. SiO_2 и 0,5 вес. ч. алюминиевых опилок. При помощи асбестовых пробок трубку соединяют с одной стороны через промывную склянку, содержащую концентрированную H_2SO_4 , с источником водорода, а с другой — с отводной трубкой.

Удалив из прибора воздух сильным током водорода и убедившись в чистоте выходящего водорода накаливают тугоплавкую трубку при помощи горелки Теклу с «ласточкиным хвостом». Фосфор, образующийся по приведенной выше реакции, перегоняется и конденсируется в виде мелких шариков в кристаллизаторе с водой. В темноте можно заметить зеленое свечение фосфора в трубке.

По окончании опыта прибор разбирают только после полного его охлаждения в токе водорода.

Полученный фосфор помещают для хранения в банку с холодной водой.

Метафосфат натрия можно получить прокаливанием гидрата гидроортофосфата натрия-аммония; уравнение реакции:



Опыт. *Получение небольшого количества белого фосфора из красного.* Опыт проводят в пробирке длиной 17—20 см и диаметром 1,5 см в атмосфере углекислого газа.

В пробирку, которую держат в вертикальном положении, вносят 0,3—0,5 г сухого красного фосфора таким образом, чтобы стенки пробирки оставались чистыми.

Пробирку неплотно закрывают резиновой пробкой с доходящей почти до дна стеклянной трубкой, по которой в пробирку поступает слабый ток углекислого газа. После наполнения пробирки углекислым газом стеклянную трубку выдвигают так, чтобы оставшийся в пробирке кончик трубки был не длиннее 5—6 см. Пробирку у самого отверстия закрепляют в зажиме штатива в горизонтальном поло-

жении и слегка нагревают ту ее часть, где находится фосфор. При этом наблюдают испарение красного фосфора и осаждение капелек белого фосфора на холодных стенках пробирки.

Осаждение белого фосфора в темноте хорошо заметно благодаря свечению из-за медленного окисления. В темноте же наблюдают и образование холодного пламени (свечения) фосфора у отверстия пробирки. Если опыт проводить при свете, свежеприготовленный белый фосфор частично переходит в красный.

На дне пробирки остаются только содержащиеся в фосфоре примеси.

По окончании опыта пробирку охлаждают в токе углекислого газа и время от времени постукивают по ней, чтобы облегчить застывание переохлажденного белого фосфора. После охлаждения пробирку с белым фосфором помещают в стакан с водой и нагревают до 50° , чтобы расплавить весь фосфор и собрать его на дне пробирки. После того как белый фосфор застынет, его извлекают охлаждением пробирки струей холодной воды. При получении очень малого количества фосфора его удаляют из пробирки сжиганием или нагреванием с концентрированным раствором щелочи.

Для удаления следов фосфора с трубки, по которой поступал углекислый газ, и резиновой пробки пользуются раствором KMnO_4 или AgNO_3 .

ОЧИСТКА БЕЛОГО ФОСФОРА

Белый фосфор можно очищать перегонкой с парами воды в атмосфере углекислого газа, фильтрованием в безвоздушном пространстве расплавленного в воде фосфора через замшу, обработкой хромовой смесью или гипобромитом натрия с последующим промыванием дистиллированной водой.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕЛОГО ФОСФОРА

Фосфор известен в нескольких аллотропических модификациях: белый, красный, фиолетовый и черный. В лабораторной практике приходится встречаться с белой и красной модификациями.

Белый фосфор — твердое вещество. В обычных условиях он желтоватый, мягкий и по внешнему виду похож на воск. Он легко окисляется и воспламеняется. Белый фосфор ядовит — на коже оставляет болезненные ожоги. В продажу белый фосфор поступает в виде палочек разной длины диаметром 0,5—2 см.

Белый фосфор легко окисляется, и поэтому его хранят под водой в тщательно закупоренных сосудах из темного стекла в мало освещенных и не очень холодных помещениях (во избежание растрески-

вания банок из-за замерзания воды). Количество кислорода, содержащееся в воде и окисляющее фосфор, очень невелико; оно составляет 7—14 мг на литр воды.

Под воздействием света белый фосфор переходит в красный.

При медленном окислении наблюдается свечение белого фосфора, а при энергичном окислении происходит его воспламенение.

Белый фосфор берут пинцетом или металлическими щипцами; ни в коем случае нельзя дотрагиваться до него руками.

При ожоге белым фосфором промывают обожженное место раствором AgNO_3 (1 : 1) или KMnO_4 (1 : 10) и накладывают мокрую повязку, пропитанную теми же растворами или 5%-ным раствором сульфата меди, затем рану промывают водой и после разглаживания эпидермиса накладывают вазелиновую повязку с метиловым фиолетовым. При тяжелых ожогах обращаются к врачу.

Растворы нитрата серебра, перманганата калия и сульфата меди окисляют белый фосфор и тем прекращают его поражающее действие.

При отравлении белым фосфором принимают внутрь по чайной ложке 2%-ного раствора сульфата меди до появления рвоты. Затем при помощи пробы Митчерлиха на основе свечения устанавливают присутствие фосфора. Для этого к рвоте отравленного добавляют воды, подкисленной серной кислотой, и перегоняют в темноте; при содержании фосфора наблюдают свечение паров. В качестве прибора пользуются колбой Вюрца, к боковой трубке которой присоединяют холодильник Либиха, откуда перегоняемые продукты поступают в приемник. Если пары фосфора направлять в раствор нитрата серебра, то выпадает черный осадок металлического серебра, образующийся по уравнению, приведенному в опыте восстановления солей серебра белым фосфором.

Уже 0,1 г белого фосфора является смертельной дозой для взрослого человека.

Режут белый фосфор ножом или ножницами в фарфоровой ступке под водой. При пользовании водой комнатной температуры фосфор крошится. Поэтому лучше пользоваться теплой водой, но не выше 25—30°. После разрезания фосфора в теплой воде его переносят в холодную воду или охлаждают струей холодной воды.

Белый фосфор — очень огнеопасное вещество. Он воспламеняется при температуре 36—60° в зависимости от концентрации кислорода в воздухе. Поэтому при проведении опытов во избежание несчастного случая необходимо учитывать каждую его крупинку.

Высушивание белого фосфора производят быстрым прикладыванием к нему тонкой асбестовой или фильтровальной бумаги, избегая трения или надавливания.

При воспламенении фосфора его гасят песком, мокрым полотенцем или водой. Если горящий фосфор находится на листе бумаги

(или асбеста), этот лист запрещается трогать, так как расплавленный горящий фосфор можно легко разлить.

Белый фосфор плавится при 44° , кипит при 281° . Плавят белый фосфор под водой, так как в соприкосновении с воздухом расплавленный фосфор воспламеняется. Сплавлением и последующим охлаждением белый фосфор можно легко извлечь из отходов. Для этого отходы белого фосфора от различных опытов, собранные в фарфоровом тигле с водой, нагревают на водяной бане. Если на поверхности расплавленного фосфора заметно образование корки, добавляют немного HNO_3 или хромовой смеси. Корка окисляется, мелкие крупинки сливаются в общую массу и после охлаждения струей холодной воды получают один кусок белого фосфора.

Остатки фосфора ни в коем случае нельзя бросать в раковину, так как, скопясь в изгибах колена сточных труб, он может причинить ожоги ремонтным рабочим.

Опыт. Плавление и переохлаждение расплавленного белого фосфора. В пробирку с водой кладут кусочек белого фосфора величиной с горошину. Пробирку помещают в стакан, почти доверху наполненный водой, и укрепляют в вертикальном положении в зажиме штатива. Стакан слегка нагревают и при помощи термометра определяют температуру воды в пробирке, при которой плавится фосфор. После окончания плавления пробирку переносят в стакан с холодной водой и наблюдают застывание фосфора. Если пробирка находится в неподвижном состоянии, то при температуре ниже 44° (вплоть до 30°) белый фосфор остается в жидком состоянии.

Жидкое состояние белого фосфора, охлажденного ниже температуры его плавления, представляет собой состояние переохлаждения.

После окончания опыта, чтобы легче извлечь фосфор, его снова расплавляют и погружают пробирку отверстием вверх в наклонном положении в сосуд с холодной водой.

Опыт. Прикрепление кусочка белого фосфора к концу проволоки. Для плавления и застывания белого фосфора пользуются маленьким фарфоровым тиглем с фосфором и водой; его помещают в стакан с теплой, а затем с холодной водой. Проволоку для этой цели берут железную или медную длиной 25—30 см и диаметром 0,1—0,3 см. При погружении проволоки в застывающий фосфор он легко прикрепляется к ней. В отсутствие тигля пользуются пробиркой. Однако из-за недостаточно ровной поверхности пробирки иногда приходится ее разбивать, чтобы извлечь фосфор.

Для удаления белого фосфора с проволоки ее погружают в стакан с теплой водой.

Опыт. Определение удельного веса фосфора. При 10° удельный вес фосфора равен 1,83. Опыт позволяет убедиться, что белый фосфор тяжелее воды и легче концентрированной H_2SO_4 .

При введении небольшого кусочка белого фосфора в пробирку с водой и концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84) наблюдают, что фосфор в воде тонет, но плавает на поверхности кислоты, расплавляясь за счет тепла, выделяемого при растворении концентрированной H_2SO_4 в воде.

Для наливания концентрированной H_2SO_4 в пробирку с водой пользуются воронкой с длинной и узкой шейкой, доходящей до конца пробирки. Наливать кислоту и вынимать воронку из пробирки следует осторожно, чтобы не вызвать перемешивания жидкостей.

По окончании опыта содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и охлаждают извне струей холодной воды до тех пор, пока не застынет фосфор, чтобы можно было его извлечь из пробирки.

При пользовании красным фосфором наблюдают, что он тонет не только в воде, но и в концентрированной H_2SO_4 , так как его удельный вес (2,35) больше удельного веса как воды, так и концентрированной серной кислоты.

СВЕЧЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА

Из-за медленного окисления, протекающего даже при обычной температуре, белый фосфор светится в темноте (отсюда и название «светоносный»). Вокруг кусочка фосфора в темноте появляется зеленоватое светящееся облачко, которое при колебании фосфора приводится в волнообразное движение.

Фосфоресценция (свечение фосфора) объясняется медленным окислением кислородом воздуха паров фосфора до фосфористого и фосфорного ангидрида с выделением света, но без выделения тепла. При этом выделяется озон, а воздух вокруг ионизируется (см. опыт, показывающий медленное горение белого фосфора).

Фосфоресценция зависит от температуры и концентрации кислорода. При 10° и нормальном давлении фосфоресценция протекает слабо, а в отсутствие воздуха не происходит вовсе.

Вещества, реагирующие с озоном (H_2S , SO_2 , Cl_2 , NH_3 , C_2H_4 , скипидарное масло), ослабляют или вовсе прекращают фосфоресценцию.

Преобразование химической энергии в световую называется «хемилюминесценцией».

Опыт. *Наблюдение свечения белого фосфора.* Если наблюдать в темноте за кусочком белого фосфора, находящегося в стакане и не полностью покрытого водой, то заметно зеленоватое свечение. В этом случае влажный фосфор медленно окисляется, но не воспламеняется, так как температура воды ниже точки воспламенения белого фосфора.

Свечение белого фосфора можно наблюдать после того, как кусочек белого фосфора непродолжительное время побудет на воздухе. Если в колбу на стеклянную вату положить несколько кусочков белого фосфора и наполнить колбу углекислым газом, опустив конец отводной трубки на дно колбы под стеклянную вату, а затем колбу слегка нагреть, опустив ее в сосуд с теплой водой, то в темноте можно наблюдать образование холодного бледного зеленоватого пламени (можно безопасно внести в него руку).

Образование холодного пламени объясняется тем, что выходящий из колбы углекислый газ увлекает пары фосфора, которые начинают окисляться при соприкосновении с воздухом у отверстия колбы. В колбе белый фосфор не воспламеняется, ибо находится в атмосфере углекислого газа. По окончании опыта колбу наполняют водой.

При описании опыта получения белого фосфора в атмосфере водорода или углекислого газа уже упоминалось, что проведение этих опытов в темноте позволяет наблюдать свечение белого фосфора.

Если фосфорным мелом сделать надпись на стене, листе картона или бумаги, то благодаря фосфоресценции надпись длительное время остается заметной в темноте.

Такую надпись нельзя делать на классной доске, так как после этого к ней не пристаёт обыкновенный мел и доску приходится мыть бензином или другим растворителем стеарина.

Фосфорный мел получают растворением жидкого белого фосфора в расплавленном стеарине или парафине. Для этого в пробирку к одной весовой части сухого белого фосфора добавляют приблизительно две весовые части стеарина (кусочков свечи) или парафина, закрывают пробирку ватой, чтобы предохранить от поступления кислорода, и нагревают при непрерывном взбалтывании. После окончания плавления пробирку охлаждают струей холодной воды, затем разбивают пробирку и извлекают застывшую массу.

Фосфорный мел хранят под водой. При пользовании кусочек такого мела обертывают мокрой бумагой.

Фосфорный мел можно также получить внесением небольших кусочков просушенного белого фосфора в расплавленный в фарфоровой чашке парафин (стеарин). Если при внесении фосфора парафин воспламенится, его гасят, накрывая чашку куском картона или асбеста.

После некоторого охлаждения раствор фосфора в парафине разливают в сухие и чистые пробирки и охлаждают струей холодной воды до тех пор, пока он не застынет в твердую массу.

После этого разбивают пробирки, извлекают мел и хранят его под водой.

РАСТВОРИМОСТЬ БЕЛОГО ФОСФОРА

В воде белый фосфор труднорастворим, слабо растворяется в спирте, эфире, бензоле, ксилоле, иодистом метиле и глицерине; хорошо растворяется в сероуглероде, хлористой сере, треххлористом и трехбромистом фосфоре, четыреххлористом углеороде.

Опыт. *Растворение белого фосфора в сероуглероде.* Сероуглерод — бесцветная, очень летучая, легко воспламеняющаяся, ядовитая жидкость. Поэтому при работе с ней избегают вдыхать ее пары и выключают все газовые горелки.

Три-четыре кусочка белого фосфора величиной с горошину растворяют при легком взбалтывании в стакане с 10—15 мл сероуглерода.

Если небольшой листок фильтровальной бумаги смочить этим раствором и подержать на воздухе, бумага через некоторое время воспламеняется. Это происходит потому, что сероуглерод быстро испаряется, а оставшийся на бумаге тонко измельченный белый фосфор быстро окисляется при обычной температуре и воспламеняется вследствие выделяющегося при окислении тепла. (Известно, что температура воспламенения различных веществ зависит от степени их измельчения.) Бывает, что бумага не воспламеняется, а только обугливается. Бумагу, смоченную раствором фосфора в сероуглероде, держат на воздухе при помощи металлических щипцов.

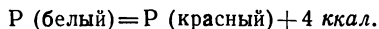
Опыт проводят осторожно, чтобы капли раствора фосфора в сероуглероде не попали на пол, на стол, на одежду или на руки.

При попадании раствора на руку ее быстро моют водой с мылом, а затем раствором KMnO_4 (чтобы окислить попавшие на руки частицы белого фосфора).

Оставшийся после опытов раствор фосфора в сероуглероде в лаборатории не хранят, так как он легко может воспламениться.

ПРЕВРАЩЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА В КРАСНЫЙ

Белый фосфор превращается в красный по уравнению



Процесс превращения белого фосфора в красный значительно ускоряется при нагревании, под действием света и в присутствии следов иода (1 г иода на 400 г белого фосфора). Иод, соединяясь с фосфором, образует иодистый фосфор, в котором белый фосфор растворяется и быстро превращается в красный с выделением тепла.

Красный фосфор получают при длительном нагревании белого фосфора в замкнутом сосуде в присутствии следов иода до 280—340°.

При длительном хранении белого фосфора на свету он постепенно превращается в красный.

Опыт. *Получение небольшого количества красного фосфора из белого.* В закрытую на одном конце стеклянную трубку длиной 10—12 см и диаметром 0,6—0,8 см вводят кусочек белого фосфора величиной с пшеничное зерно и очень маленький кристаллик иода. Трубку запаивают и подвешивают в воздушной бане над подносом с песком, затем нагревают до 280—340° и наблюдают превращение белого фосфора в красный.

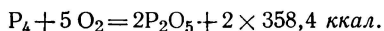
Частичное превращение белого фосфора в красный можно также наблюдать при слабом нагревании пробирки с небольшим кусочком белого фосфора и очень маленьким кристалликом иода. Перед началом нагревания пробирку закрывают тампоном из стеклянной (асбестовой или обычной) ваты и подставляют под пробирку поднос с песком. Пробирку нагревают в течение 10—15 минут (не доводя фосфор до кипения) и наблюдают превращение белого фосфора в красный.

Оставшийся в пробирке белый фосфор можно удалить нагреванием с концентрированным раствором щелочи или сжиганием.

Превращение белого фосфора в красный можно также наблюдать при нагревании в пробирке небольшого кусочка фосфора в атмосфере углекислого газа до температуры ниже кипения.

ГОРЕНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА

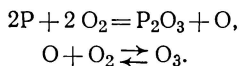
При горении белого фосфора образуется фосфорный ангидрид:



Можно наблюдать горение фосфора на воздухе (медленное и быстрое) и под водой.

Опыт. *Медленное горение белого фосфора и состав воздуха.* Этот опыт не был описан как способ получения азота, так как он не позволяет полностью связать кислород, содержащийся в воздухе.

Медленное окисление белого фосфора кислородом воздуха происходит в две стадии; на первой стадии образуются фосфористый ангидрид и озон по уравнениям:



Во второй стадии фосфористый ангидрид окисляется до фосфорного ангидрида.

Медленное окисление белого фосфора сопровождается свечением и ионизацией окружающего воздуха.

Опыт, показывающий медленное горение белого фосфора, должен продолжаться не менее трех часов. Необходимый для опыта прибор изображен на рис. 189.

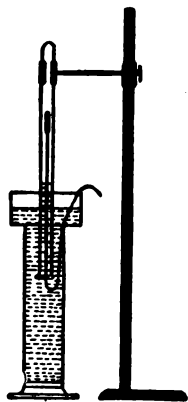
В расширенный у отверстия цилиндр, почти наполненный водой, опускают в перевернутом положении градуированную трубку с закрытым концом, содержащую около 10 мл воды. Длина трубки 70 см, диаметр 1,5—2 см. После опускания градуированной трубки отводят от отверстия трубки палец, приводят воду в трубке и цилиндре к одинаковому уровню и отмечают объем воздуха, содержащегося в трубке. Не поднимая трубки выше уровня воды в цилиндре (чтобы не впустить дополнительное количество воздуха), вводят в воздушное пространство трубки закрепленный на конце проволоки кусочек белого фосфора.

Через три-четыре часа или даже через два-три дня отмечают поднятие воды в трубке.

По окончании опыта вынимают из трубки проволоку с фосфором (не поднимая трубки выше уровня воды в цилиндре), приводят воду в трубке и цилиндре к одинаковому уровню и отмечают объем воздуха, оставшийся после медленного окисления белого фосфора.

Опыт показывает, что в результате связывания фосфором кислорода объем воздуха уменьшился на одну пятую, что соответствует содержанию кислорода в воздухе.

Чтобы сохранить фосфор, вынутую из трубки проволоку с фосфором сразу же опускают в сосуд с водой.



Р и с. 189

Опыт. Быстрое горение белого фосфора. Ввиду того что при реакции соединения фосфора с кислородом выделяется большое количество тепла, на воздухе белый фосфор самовоспламеняется и сгорает ярким желтовато-белым пламенем, образуя фосфорный ангидрид — твердое белое вещество, очень энергично соединяющееся с водой.

Ранее уже упоминалось о том, что белый фосфор воспламеняется при 36—60°. Чтобы наблюдать за его самовоспламенением и сгоранием, кусочек белого фосфора кладут на лист асбеста и прикрывают стеклянным колоколом или большой воронкой, на шейку которой надевают пробирку.

Фосфор легко можно поджечь стеклянной палочкой, нагретой в горячей воде.

Горение белого и красного фосфора в ограниченном объеме воздуха было описано в опытах получения азота; в опытах по изучению свойств кислорода было показано горение белого фосфора в атмосфере кислорода, а при изучении свойств двуокиси хлора — горение белого фосфора под водой.

Опыт. *Сравнение температур воспламенения белого и красного фосфора.* На один конец медной пластинки (длиной 25 см, шириной 2,5 см и толщиной 1 мм) кладут небольшой кусочек просушенного белого фосфора, на другой конец насыпают небольшую кучку красного фосфора. Пластинку кладут на треножник и одновременно к обоим концам пластинки подносят приблизительно одинаково горящие газовые горелки.

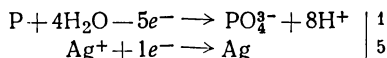
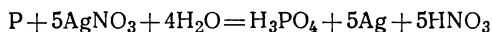
Белый фосфор воспламеняется немедленно, а красный только тогда, когда его температура достигнет приблизительно 240°.

Опыт. *Воспламенение белого фосфора под водой.* Пробирку с водой, в которой находится несколько небольших кусочков белого фосфора, опускают в стакан с горячей водой. Когда вода в пробирке нагреется до 30—50°, в нее по трубке начинают пропускать ток кислорода. Фосфор воспламеняется и сгорает, разбрасывая яркие искры.

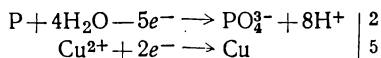
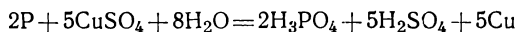
Если опыт проводится в самом стакане (без пробирки), стакан помещают на треножник, установленный на подносе с песком.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ СОЛЕЙ СЕРЕБРА И МЕДИ БЕЛЫМ ФОСФОРОМ

Опыт. При внесении кусочка белого фосфора в пробирку с раствором нитрата серебра наблюдают выпадение осадка металлического серебра (белый фосфор является энергичным восстановителем):



Если белый фосфор внести в пробирку с раствором сульфата меди, то выпадает металлическая медь:



Взаимодействие белого фосфора с галогенами, кислородом и азотной кислотой было показано при изучении свойств последних.

КРАСНЫЙ ФОСФОР

Способы получения красного фосфора из белого описаны выше.

ПРИМЕСИ

Красный фосфор содержит следы белого фосфора, фосфорной и пиропосфорной кислот. Присутствие фосфорной кислоты объясняется соединением фосфорного ангидрида с влагой воздуха, а образова-

ние фосфорного ангидрида — медленным окислением следов белого фосфора. При окислении влажного фосфора кислородом кроме фосфористого и фосфорного ангидридов образуется также и фосфорноватистая кислота.

ОЧИСТКА И ХРАНЕНИЕ КРАСНОГО ФОСФОРА

Красный фосфор очищают кипячением с разбавленным раствором NaOH, после чего тщательно промывают декантацией, а затем на фильтре дистиллированной водой.

Промытый фосфор сушат фильтровальной бумагой, кладут на часовое стекло и выдерживают в сушильном шкафу при 105°.

Во время сушки влажный фосфор рекомендуется перемешивать костяным или деревянным шпателем, чтобы не образовалось комков.

Хранят его в банках, закрытых парафинированной пробкой.

СВОЙСТВА

Красный фосфор представляет собой порошок (уд. вес 2,35), нерастворимый в воде и сероуглероде, возгоняющийся при 416° и воспламеняющийся при 240°. В отличие от белого красный фосфор не ядовит.

Температуру возгонки красного фосфора определяют в атмосфере углекислого газа. Пары красного фосфора, сгущаясь, дают белый фосфор.

Красный фосфор химически менее активен, чем белый. Он не светится на воздухе и в кислороде, но светится в атмосфере озона; не вытесняет металлов (меди, серебра и др.) из их солей; безразличен к щелочам; с галогенами, кислородом и серой реагирует при более высокой температуре, чем белый фосфор.

Опыт. *Взрыв смеси красного фосфора с бертолетовой солью.* При набирании порошка красного фосфора нужно быть осторожным, так как от трения он может воспламениться.

Для проведения опыта небольшое количество смеси красного фосфора и бертолетовой соли насыпают на наковальню, кусок рельса или камень и ударяют молотком.

Во избежание травм ни в коем случае нельзя брать большого количества смеси.

Порошки смешивают осторожно, простым покачиванием листа. На одну часть сухого порошка красного фосфора берут не менее двух частей порошка бертолетовой соли. При проведении опыта обращают особое внимание на состав смеси, ее количество, чтобы взрыв не был очень сильным, а также чтобы смесь не взорвалась неожиданно в руках экспериментатора.

Избыток красного фосфора приводит к тому, что во время опыта фосфор просто воспламеняется; с влажным фосфором опыт не удается.

Опыт. *Взрыв смеси красного фосфора, бертолетовой соли и серы.* На листке бумаги осторожно смешивают 0,2—0,3 г сухого порошка красного фосфора, 2—3 г сухого порошка бертолетовой соли и 0,5 г порошка серы.

При смешивании листок бумаги держат двумя руками, попеременно несколько перемещая их вверх и вниз. Полученную однородную смесь делят на 5—6 частей.

Одну часть смеси высыпают на листок бумаги 10×10 см, кладут в нее дробинку, складывают углы бумаги и слегка скручивают их вместе.

Полученный узелок бросают на что-либо твердое (камень или цементный пол) — происходит сильный взрыв.

Если хотя бы одно из исходных веществ было влажным, опыт не удастся.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОСФОРА

Белый фосфор применяется для производства фосфористого водорода, фосфидов, фосфорной кислоты, некоторых фармацевтических препаратов, анилиновых красителей, дымообразующих и зажигательных жидкостей, для образования дымовых завес и как яд против крыс.

Прежде белый фосфор применялся в спичечном производстве; в настоящее время для этой цели им не пользуются, ибо он ядовит и легко воспламеняется.

В настоящее время в спичечном производстве пользуются красным фосфором. Для спичечной головки готовят смесь следующего состава (в вес. %):

Бертолетова соль	46,5	Сурик или мумия	15,3
Хромпик	1,5	Молотое стекло	17,2
Сера	4,2	Клей костяной	11,5
Цинковые белила	3,8		

В состав намазки спичечной коробки входит 30,8 вес. % красного фосфора.

Для лучшего воспламенения спички ее пропитывают парафином, а для того чтобы после гашения она не тлела — фосфатом натрия.

Красный фосфор применяется для производства бромистого и иодистого водорода, соединений фосфора с галогенами, органических красителей, для получения фосфористых бронз (обладающих большой вязкостью) и наполнения зажигательных снарядов.

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД PH_3 (ФОСФИН)

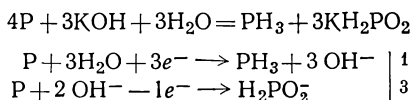
РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Фосфористый водород образуется при разложении содержащих фосфор органических веществ.

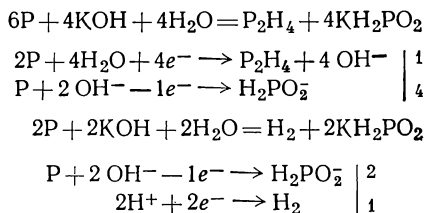
ПОЛУЧЕНИЕ

Фосфористый водород — очень ядовитый газ, поэтому все опыты с ним проводят под тягой.

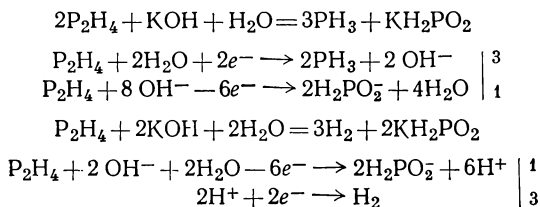
Опыт. *Получение фосфористого водорода нагреванием белого фосфора с 30—50%-ным раствором КОН. Уравнение реакции:*



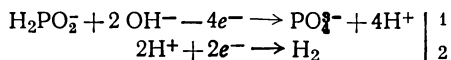
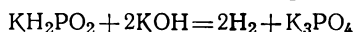
При этом способе получения кроме газообразного фосфористого водорода образуется также жидкий фосфористый водород, газообразный водород и кислый гипофосфит калия по уравнениям:



Жидкий фосфористый водород, взаимодействуя с гидратом окиси калия в водной среде, образует газообразный фосфористый водород, водород и кислый гипофосфит калия по уравнениям:

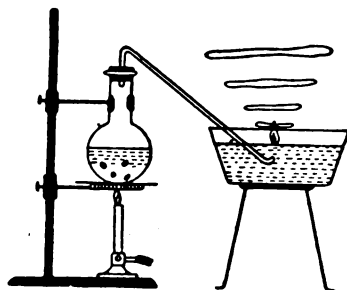


Кислый гипофосфит калия в щелочной среде превращается в ортофосфат калия с освобождением водорода:



Согласно приведенным уравнениям реакций, при нагревании белого фосфора с гидратом окиси калия образуются газообразный фосфористый водород, водород и ортофосфат калия.

Получаемый этим способом фосфористый водород самопроизвольно воспламеняется. Это происходит потому, что он содержит некоторое количество паров самовоспламеняющегося жидкого фосфористого водорода и водород.



Р и с. 190

Вместо гидрата окиси калия можно пользоваться гидратами окиси натрия, кальция или бария. Реакции с ними протекают аналогично.

Прибором служит круглодонная колба емкостью 100—250 мл, плотно закрытая резиновой пробкой, через которую должна быть пропущена трубка, направляющая газообразные продукты в кристаллизатор с водой.

Колбу на 3/4 ее объема заполняют 30—50 %-ным раствором КОН, в который бросают 2—3 кусочка белого фосфора величиной с горошину. Колбу укрепляют в зажиме штатива и при помощи отводной трубки соединяют с кристаллизатором, наполненным водой (рис. 190).

При нагревании колбы гидрат окиси калия реагирует с белым фосфором согласно приведенным выше уравнениям реакций.

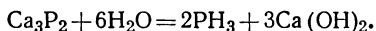
Жидкий фосфористый водород, достигнув поверхности жидкости в колбе, сразу же воспламеняется и сгорает в виде искр; это происходит до тех пор, пока не будет израсходован оставшийся в колбе кислород.

При сильном нагревании колбы жидкий фосфористый водород перегоняется и над водой воспламеняет газообразный фосфористый водород и водород. Фосфористый водород сгорает желтым пламенем, образуя фосфорный ангидрид в виде белых колец дыма.

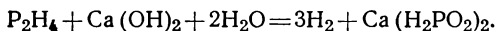
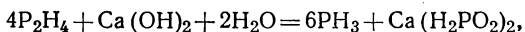
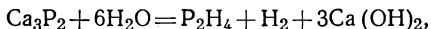
По окончании опыта уменьшают пламя под колбой, вынимают пробку с отводной трубкой, прекращают нагревание и оставляют прибор под тягой до полного его охлаждения.

Неизрасходованный фосфор тщательно промывают водой и сохраняют для следующих опытов.

Опыт. *Получение (самопроизвольно воспламеняющегося) газообразного фосфористого водорода разложением фосфида кальция водой.* Реакция протекает по уравнению



Одновременно протекают также и следующие реакции:



В качестве прибора служит небольшая колба с прямой отводной трубкой и большой стакан.

Для утяжеления в колбу емкостью 100 мл насыпают свинцовой дробь, затем добавляют небольшое количество сухого фосфида кальция и несколько капель эфира. Колбу закрывают резиновой пробкой, через которую пропускают прямую стеклянную трубку длиной 7—8 см и диаметром 3—5 мм, начинающуюся у нижнего обреза пробки. Надев на шейку колбы несколько свинцовых колец, к ней привязывают веревочку. Подержав некоторое время колбу на ладони для испарения эфира, ее погружают на веревочке в большой стакан (емкостью около 3 л) с водой. Сначала из колбы выделяются пузырьки воздуха и паров эфира, затем, когда давление газов в колбе уменьшится, в колбу поступает небольшое количество воды и начинается разложение фосфида кальция.

Образующиеся в результате разложения фосфида кальция газообразные продукты препятствуют непрерывному поступлению воды в колбу.

По мере выхода образовавшихся газов на поверхность воды они всплывают и, сгорая, образуют фосфорный ангидрид в виде колец белого дыма.

Вода поступает в колбу небольшими порциями в момент уменьшения газового давления и образует фосфористый водород до полного израсходования фосфида кальция.

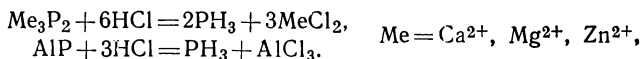
Свинцовые дробь и кольца служат для погружения колбы в стакан с водой.

Этот опыт можно провести и по-иному. В рюмку с водой бросают несколько кусочков фосфида кальция. Выделяющиеся при разложении фосфида кальция пузырьки газа при выходе из воды воспламеняются. При сгорании фосфористого водорода образуется фосфорный ангидрид, который и в этом случае поднимается над рюмкой в виде колец белого дыма.

Фосфид кальция берут пинцетом или щипцами.

Получение чистого (самопроизвольно не загорающегося) фосфористого водорода описано в разделе о свойствах дифосфина.

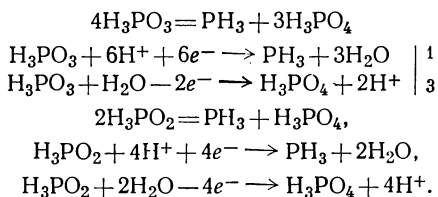
Опыт. *Получение фосфористого водорода действием на фосфиды кальция, цинка, магния и алюминия разбавленными HCl и H₂SO₄ (или водой, подкисленной одной из этих кислот).* Уравнения реакций:



В этом опыте наряду с газообразным фосфористым водородом образуется жидкий фосфористый водород и газообразный водород.

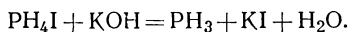
В стакан с разбавленной HCl (уд. вес 1,12) или разбавленной H₂SO₄ вносят один из перечисленных выше фосфидов. Наблюдают выделение фосфористого водорода, самопроизвольно воспламеняющегося над раствором в стакане.

Опыт. *Получение чистого фосфористого водорода PH₃ при разложении фосфористой и фосфорноватистой кислот.* При нагревании протекают следующие реакции:



Концентрированные растворы кислот нагревают в небольших стеклянных колбах. Выделяющиеся газообразные продукты по трубке направляют в кристаллизатор с водой.

Опыт. *Получение чистого газообразного фосфористого водорода действием разбавленного раствора гидрата окиси калия на иодистый фосфоний.* Уравнение реакции:



Для получения фосфористого водорода в колбу Вюрца с мелкими стеклянными трубочками и сухим PH₄I добавляют из капельной воронки раствор КОН.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ИОДИСТОГО ФОСФОНИЯ

В сероуглероде растворяют 50 г белого фосфора. В полученный раствор постепенно добавляют 65 г иода.

После удаления сероуглерода выпариванием остаются кристаллы иодида фосфора P_2I_4 ; их помещают в колбу Вюрца с широкой боковой трубкой. Через колбу Вюрца пропускают слабый ток CO_2 , а затем из капельной воронки приливают воду.

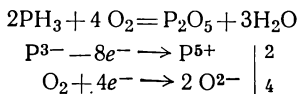
В результате в колбе Вюрца образуется фосфористая кислота, небольшое количество свободного иодистого водорода и иодистый фосфоний. При нагревании до 80° последний возгоняется и может быть собран в охлаждаемой извне широкой трубке. Полученный иодистый фосфоний представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, разлагающееся водой.

С образованием иодистого фосфония мы уже встречались в опытах получения иодистого водорода.

СВОЙСТВА ГАЗООБРАЗНОГО ФОСФОРИСТОГО ВОДОРОДА

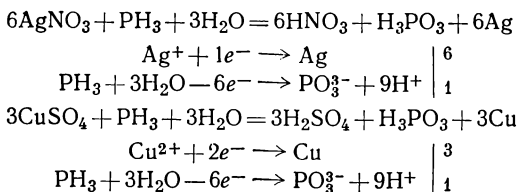
В обычных условиях газообразный фосфористый водород представляет собой бесцветный, весьма ядовитый газ с неприятным запахом гнилой рыбы (или чеснока). Он хорошо растворим в воде (в обычных условиях в 5 л воды растворяется 1 л PH_3), но химически с ней не взаимодействует. В спирте и эфире растворяется плохо. При охлаждении сгущается в жидкость, которая кипит при $-87,4^\circ$ и затвердевает в кристаллическую массу при $-132,5^\circ$. Критическая температура фосфористого водорода $52,8^\circ$, критическое давление 64 атм.

Фосфористый водород является очень сильным восстановителем; на воздухе воспламеняется при 150° и сгорает желтым пламенем с образованием фосфорного ангидрида по уравнению

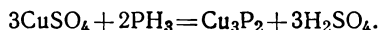


О горении газообразного фосфористого водорода уже говорилось в опытах по его получению.

Опыт. Восстановление газообразным фосфористым водородом водных растворов солей серебра и меди. Уравнения реакций:



Опыт проводят в пробирках. В результате реакции не только выделяются серебро и медь, но и образуются также соответствующие фосфиды, например



Медные соли (CuSO_4 и Cu_2Cl_2) поглощают газообразный фосфористый водород, и этим пользуются для разделения газообразной смеси фосфористого водорода и водорода — ее пропускают через промывные сосуды с медными солями.

Газообразный фосфористый водород восстанавливает также азотную, серную и сернистую кислоты, соли золота и другие соединения.

О взаимодействии газообразного фосфористого водорода с хлором уже говорилось при описании опытов по изучению свойств хлора.

Газообразный фосфористый водород соединяется непосредственно с галогеноводородными кислотами, образуя соли фосфония (получение иодистого фосфония описано выше). Равные объемы иодистого и фосфористого водорода соединяются между собой с образованием бесцветных кубических кристаллов иодистого фосфония.

ФОСФИД КАЛЬЦИЯ

Опыт. *Получение и свойства фосфида кальция.* Фосфид кальция получают из мелких стружек кальция и красного фосфора под тягой. Белым фосфором для этой цели не пользуются, так как реакция с ним протекает слишком бурно.

Прибором служит стеклянная трубка длиной 10—12 см и диаметром 0,5 см, укрепленная за один конец в зажиме штатива горизонтально. Посередине трубки помещают смесь 1 г мелких стружек кальция и 1 г сухого красного фосфора. При нагревании трубки происходит бурное соединение обоих веществ с образованием Ca_3P_2 — твердого вещества светло-коричневого цвета. После охлаждения трубку разбивают пестиком в большой ступке. Фосфид кальция выбирают из ступки шпателем, пинцетом или металлическими щипцами и помещают для хранения в сухую банку. Банку плотно закрывают и заливают парафином, чтобы предупредить разложение фосфида кальция под влиянием атмосферной влаги.

Тщательно убирают также все осколки трубки, загрязненные фосфидом кальция, так как при разложении последнего образуются ядовитые продукты.

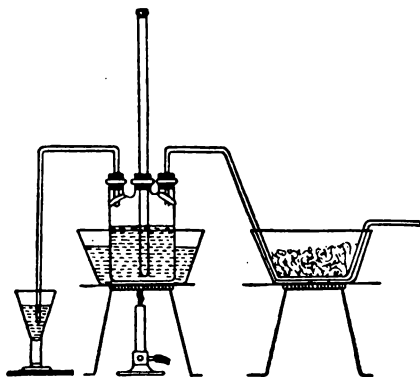
Взаимодействие фосфида кальция с водой и разбавленными кислотами рассматривалось в опытах получения газообразного фосфористого водорода.

ЖИДКИЙ ФОСФОРИСТЫЙ ВОДОРОД P_2H_4 (ДИФОСФИН)

Обычно дифосфин образуется как побочный продукт при получении фосфина, в частности это происходит при разложении фосфидов водой. Но благодаря большой разнице между точками кипения и плавления фосфина и дифосфина их можно легко разделить, если пропустить газовую смесь через охлажденную до 0° трубку.

Получение дифосфина ведет в темном помещении, так как под действием света он разлагается.

Опыт. Получение и свойства дифосфина. Прибор собирают в соответствии с рис. 191. Трехгорлую склянку соединяют с одной



Р и с. 191

стороны с длинной отводной трубкой, проходящей через охлаждающую смесь льда и поваренной соли, а с другой стороны — с предохранительной трубкой, конец которой должен быть опущен в сосуд с водой. Трехгорлую склянку на $\frac{2}{3}$ ее объема наполняют водой и помещают в водяную баню, при помощи которой температура воды в склянке поддерживается на уровне около 50° . В среднее горлышко трехгорлой склянки вставляют широкую прямую трубку, верхний конец которой закрывают резиновой пробкой.

Перед началом опыта предохранительную трубку соединяют с источником CO_2 для вытеснения воздуха из прибора. Это делается для того, чтобы предупредить взрыв, который может произойти во время опыта, если в склянке будет воздух.

После удаления из прибора воздуха свободный конец отводной трубки закрывают резиновой пробкой, отсоединяют источник CO_2 , а конец предохранительной трубки опускают в сосуд с водой.

Через среднюю трубку вводят в склянку несколько кусочков фосфида кальция и закрывают трубку резиновой пробкой.

Фосфористый водород, образующийся при разложении фосфида кальция, вытесняет через предохранительную трубку углекислый газ из склянки.

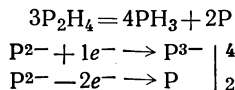
После удаления из склянки углекислого газа вынимают пробку из отводной трубки. Теперь пары жидкого фосфористого водорода с увлекаемыми ими парами воды устремляются в отводную трубку и конденсируются в той ее части, которая погружена в охлаждающую смесь. Когда эта часть трубки закупорится конденсировавшимися парами фосфористого водорода и воды, газы снова устремляются в предохранительную трубку.

Свободный конец отводной трубки с застывшим дифосфином запаивают при помощи газовой горелки, затем отключают трубку от прибора и запаивают другой конец.

Дифосфин в обычных условиях представляет собой бесцветную, не смешивающуюся с водой жидкость, кипящую при $51,7^\circ$ и затвердевающую при -99° . Эта жидкость самовоспламеняется и сгорает очень ярким пламенем, поэтому хранят ее в отсутствие воздуха.

Дифосфин сильно преломляет свет и не смачивает стеклянных стенок.

Под воздействием распыленных твердых веществ, скипидара, тепла (30°), света и концентрированной HCl дифосфин распадается на фосфин и фосфор по уравнению



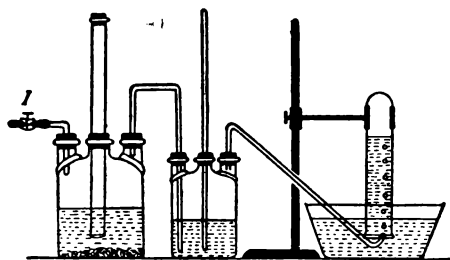
Фосфор поглощает часть фосфина, образуя соединение, которое называют твердым фосфористым водородом.

Пользуясь тем, что дифосфин распадается в присутствии концентрированной HCl , можно получать газообразный самопроизвольно не воспламеняющийся фосфористый водород. Для этого смесь газообразного фосфористого водорода с парами жидкого фосфористого водорода пропускают через промывную склянку с концентрированной HCl . В промывной склянке в этом случае остается твердый фосфористый водород — светло-желтое вещество, разлагающееся под влиянием света на водород и красный фосфор.

Опыт. *Получение чистого, самопроизвольно не воспламеняющегося фосфористого водорода.* Прибор собирают согласно рис. 192. Первую трехгорлую склянку на $2/3$ заполняют разбавленной HCl , во вторую наливают концентрированную HCl , а в кристаллизатор — воду. Собирают прибор и удаляют из него воздух при помощи углекислого газа, который поступает в первую трехгорлую склянку. После удаления воздуха закрывают зажим I на резиновой трубке.

После внесения через среднюю трубку в первую трехгорлую склянку фосфида кальция образуется смесь фосфина и дифосфина.

Проходя через концентрированную HCl , дифосфин распадается, и в кристаллизатор с водой поступает чистый газообразный фосфористый водород, который собирают в различные сосуды по способу вытеснения воды.



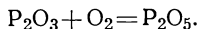
Р и с. 192

КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА

Опыт. *Получение и свойства фосфористого ангидрида (трехокиси фосфора).* Фосфористый ангидрид получают пропусканием сухого воздуха через нагретый красный фосфор. В качестве прибора служат шлифованные друг к другу три стеклянные трубки. Первая трубка, укрепленная в зажиме штатива горизонтально, служит для нагревания красного фосфора. Во вторую трубку, укрепленную также в горизонтальном положении, нагреваемую приблизительно до 50° , помещают тампон стеклянной ваты для задерживания попадающих фосфора и фосфорного ангидрида из первой трубки. Третья трубка изогнутая, конец ее опускают почти до дна охлаждаемой извне небольшой склянки, в которой конденсируется фосфористый ангидрид.

Фосфористый ангидрид — белое, кристаллическое, похожее на воск весьма ядовитое вещество, плавящееся при $23,8^\circ$ и кипящее при $173,1^\circ$. (Температуру кипения можно установить, нагревая фосфористый ангидрид в атмосфере азота.)

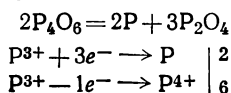
Фосфористый ангидрид обладает восстановительными свойствами. Нагретый до 70° , он воспламеняется и сгорает, превращаясь в фосфорный ангидрид по уравнению



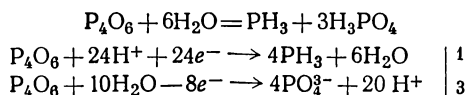
Постепенно это окисление, сопровождаемое свечением, начинает идти уже при обычной температуре.

Фосфористый ангидрид образует димеризованные молекулы P_4O_6 .

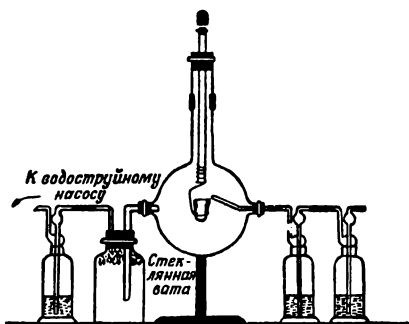
При нагревании выше 210° или под воздействием света фосфористый ангидрид распадается:



С холодной водой фосфористый ангидрид соединяется очень медленно, образуя фосфористую кислоту H_3PO_3 . С горячей водой реагирует бурно, образуя фосфин и фосфорную кислоту по уравнению



Опыт. *Получение и свойства фосфорного ангидрида P_2O_5 (пятиокиси фосфора).* Для получения фосфорного ангидрида сжиганием фосфора пользуются прибором, изображенным на рис. 193.



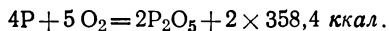
Р и с. 193

В горлышко колбы вставляют на резиновой пробке широкую прямую стеклянную трубку, к концу которой проволочкой привязывают небольшой фарфоровый тигель. Трубка служит для внесения в тигель фосфора и поджигания его при помощи нагретой проволоки. Через один из боковых тубусов в колбу поступает воздух, который для очистки предварительно проходит через промывные склянки с концентрированными растворами NaOH и H_2SO_4 . Через второй тубус из колбы выходит лишенный кислорода воздух, уносящий с собой фосфорный ангидрид, конденсирующийся в сухой и холодной склянке. Последняя через промывную склянку с водой соединена с водоструйным насосом.

Для проведения опыта включают водоструйный насос, вносят в тигель кусочки фосфора и поджигают их. После поджигания

фосфора удаляют нагретую проволоку и закрывают верхний конец широкой стеклянной трубки резиновой пробкой.

Все трубки и пробки в приборе должны соединяться плотно. Фосфор сгорает по уравнению



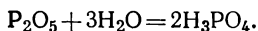
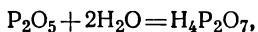
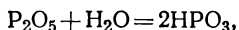
Образующийся фосфорный ангидрид конденсируется в холодной склянке в виде хлопьев, напоминающих снег.

О получении фосфорного ангидрида уже говорилось при изучении свойств кислорода и фосфора.

Фосфорный ангидрид очищают от примесей низших окислов фосфора возгонкой в токе кислорода в присутствии губчатой платины. Хранят фосфорный ангидрид в сухих, плотно закрытых и залитых парафином банках.

Фосфорный ангидрид имеет вид белого кристаллического снегообразного вещества, но может быть аморфным и стеклообразным.

В зависимости от числа молекул воды, присоединяющихся к молекуле фосфорного ангидрида, образуются мета-, пиро- и ортофосфорная кислоты:



Фосфорный ангидрид является самым сильным обезвоживающим средством для газов, поэтому им заполняют осушительные колонки и башни, нанося его на асбестовую или стеклянную вату. В некоторых случаях он может отнимать элементы воды от других соединений, поэтому им пользуются при получении азотного, серного ангидрида и других соединений. На воздухе фосфорный ангидрид, притягивая влагу, быстро расплывается (хранить его следует в отсутствие влаги).

При соприкосновении фосфорного ангидрида с водой происходит бурная реакция гидратации, сопровождаемая сильным шумом, напоминающим свист. С небольшим количеством холодной воды он дает метафосфорную, а с большим количеством теплой воды образует ортофосфорную кислоту.

Нагретый до 250° фосфорный ангидрид возгоняется и оседает на холодных стенках сосуда в виде моноклинных кристаллов. При нагревании в закрытом приборе до 440° полимеризуется и переходит в порошкообразную форму, а при 600° приобретает стекловидную форму. В результате конденсации паров образуется кристаллическая форма. Плавится фосфорный ангидрид при 563°.

Опыт. *Получение и свойства метафосфорной кислоты HPO_3 .* В небольшой стакан, содержащий 50 мл воды, добавляют 1—2 ложки фосфорного ангидрида. Вода мутнеет из-за образования мета-

фосфорной кислоты. Раствор становится светлым, если дать ему постоять, взболтать или слегка подогреть.

При выпаривании раствора выделяется метафосфорная кислота в виде прозрачной, похожей на лед, бесцветной стекловидной массы.

Хранят метафосфорную кислоту в банках, закрытых парафинированной пробкой; в присутствии воздуха она покрывается белым налетом, который можно удалить промывкой.

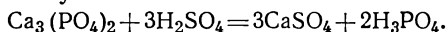
Одноосновная метафосфорная кислота относится к кислотам средней силы. Она растворима в воде. При избытке воды переходит в пиро- и ортофосфорную кислоты.

Метафосфорная кислота или раствор метафосфата с добавкой уксусной кислоты свертывают альбумин. Можно провести в пробирке опыт, показывающий свертывание яичного белка.

Опыт. *Получение и свойства ортофосфорной кислоты.* О получении чистой ортофосфорной кислоты путем окисления фосфора азотной кислотой говорилось при изучении свойств азотной кислоты.

Ортофосфорную кислоту можно также получить нагреванием или длительным хранением метафосфорной кислоты, нагреванием фосфористой кислоты, действием воды на пятихлористый фосфор, оксихлорид фосфора или фосфорный ангидрид, а также действием концентрированной серной кислоты на ортофосфат кальция.

Ортофосфорная кислота образуется при действии серной кислоты на костяную золу:



В фарфоровой чашке в течение 4—5 минут нагревают 5 г костяной золы, 5 мл воды и 5 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84). Затем содержимое чашки переносят в стакан и после охлаждения разбавляют равным объемом холодной воды.

После отфильтрования осадка сульфата кальция и выпаривания прозрачного раствора (нагреванием до 150°) он сгущается, приобретает консистенцию густого сиропа.

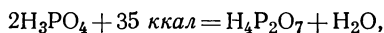
Если часть отфильтрованного раствора нейтрализовать в присутствии лакмуса аммиаком (добавив его в небольшом избытке), а затем добавить нитрата серебра, выпадает желтый осадок ортофосфата серебра Ag_3PO_4 .

Ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные, прозрачные и твердые кристаллы ромбической формы, расплывающиеся на воздухе. Она является трехосновной кислотой средней силы. Очень легко растворяется в воде с выделением небольшого количества тепла. В продажу поступает в виде 40—95 %-ного водного раствора.

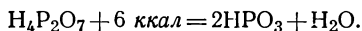
В результате замещения одного, двух или трех ионов водорода металлами ортофосфорная кислота образует три ряда солей (NaH_2PO_4 — первичный фосфат натрия, Na_2HPO_4 — вторичный фосфат натрия и Na_3PO_4 — третичный фосфат натрия).

Более слабая, но менее летучая фосфорная кислота может вытеснять азотную и серную кислоты из их соединений.

При нагревании ортофосфорной кислоты до 215° получается пирофосфорная кислота в виде стекловидной массы. Реакция протекает по уравнению



а при нагревании выше 300° пирофосфорная кислота переходит в метафосфорную:

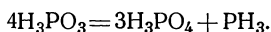


Опыт. *Получение и свойства фосфористой кислоты.* Получение фосфористой кислоты гидролизом трехбромистого, трехиодистого и треххлористого фосфора было описано в опытах получения бромистого и иодистого водорода и будет затронуто дальше в опытах по исследованию свойств треххлористого фосфора.

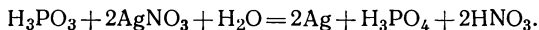
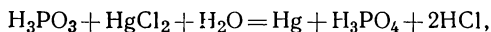
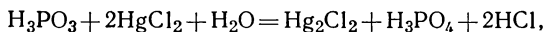
Фосфористая кислота является двухосновной кислотой средней силы; она образует два ряда солей, например NaH_2PO_3 — кислый фосфит натрия и Na_2HPO_3 — средний фосфит натрия.

В свободном состоянии H_3PO_3 представляет собой бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе и легко растворимые в воде.

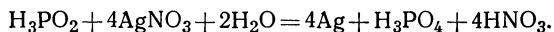
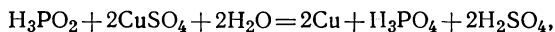
При нагревании фосфористая кислота распадается на ортофосфорную кислоту и фосфин по уравнению



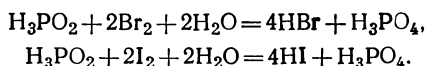
Фосфористая кислота является сильным восстановителем; при нагревании она восстанавливает раствор хлорной ртути до хлористой и даже до металлической ртути, а из раствора нитрата серебра выделяет металлическое серебро:



Опыт. *Восстановительный характер фосфорноватистой кислоты* H_3PO_2 . Фосфорноватистая кислота и ее соли (гипофосфиты) восстанавливают соли меди, серебра, ртути, золота и висмута до соответствующих металлов. Например, если к раствору сульфата меди или нитрата серебра прибавить раствор фосфорноватистой кислоты, выделяется металлическая медь, металлическое серебро и образуется ортофосфорная кислота по уравнениям:



Фосфорноватистая кислота восстанавливает бром и иод в водных растворах до бромистого и иодистого водорода по уравнениям:



Получение гипофосфитов нагреванием белого фосфора с сильными основаниями было описано в опыте получения фосфористого водорода.

При действии на гипофосфит бария серной кислотой в результате реакции обмена получается фосфорноватистая кислота.

СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА С ГАЛОГЕНАМИ

Получение иодида фосфора P_2I_4 было описано в опыте получения фосфористого водорода действием разбавленного раствора КОН на иодистый фосфоний.

Опыт. *Получение и свойства треххлористого фосфора.* Треххлористый фосфор получают сжиганием под тягой белого фосфора в токе хлора; при этом протекает реакция:



Прибор собирают в соответствии с рис. 194. Широкогорлую колбу Вюрца емкостью 300 мл закрывают парафинированной пробкой, через которую пропускают две стеклянные трубки. Одна из трубок вне колбы согнута под прямым углом, а внутри колбы заканчивается ниже середины колбы; по этой трубке в колбу поступает углекислый газ. Вторая трубка более широкая, прямая и короткая; по ней в колбу вводят белый фосфор и хлор. Хлор в колбу поступает по более узкой трубке, которую при помощи резинового кольца укрепляют в широкой трубке.

Колбу устанавливают в железной чашке на асбестовую бумагу. Боковую трубку колбы Вюрца через холодильник Либиха и аллонж соединяют с колбой (или большой пробиркой с боковой трубкой), которая служит для конденсации треххлористого фосфора.

Широкогорлую конденсационную колбу емкостью 250 мл помещают в охлаждающую смесь. Избыток хлора из этой колбы проходит через хлоркальциевую трубку с безводным CaCl_2 в вытяжную трубу или в промывную склянку с концентрированным раствором щелочи.

При помощи углекислого газа удаляют из прибора воздух, вводят в колбу около 20 г слегка просушенного фильтровальной бумагой белого фосфора, прекращают пропускание углекислого газа и впускают через колбу ток сухого хлора.

Слегка нагретый белый фосфор воспламеняется и сгорает желтым пламенем. Образующийся при горении треххлористый фосфор сгущается в холодильнике в бесцветную жидкость и собирается в приемнике.

В присутствии избытка хлора треххлористый фосфор получается с примесью пятихлористого фосфора. Когда почти весь фосфор прореагировал, прекращают пропускание хлора и, прежде чем разобрать прибор, из него удаляют хлор путем пропускания тока углекислого газа.

Вместо колбы Вюрца можно воспользоваться ретортой такой же емкости, в которую углекислый газ и хлор пропускают по трубкам, проходящим через тубус реторты.

Холодильник Либиха, аллонж и колбу, служащую приемником, можно заменить двугорлой колбой, охлаждаемой струей холодной воды. Через одно горло колбу соединяют с реакционным сосудом, через другое — с вытяжной трубой или промывной склянкой с концентрированным раствором щелочи.

Полученный треххлористый фосфор очищают дробной перегонкой. Прибором для перегонки служит круглодонная колба, в горлышке которой на резиновой пробке укрепляют колонку Рашига (дефлегматор) с термометром, а к боковой трубке дефлегматора — холодильник Либиха, соединенный с колбой Бунзена («сосалкой»). Боковую трубку колбы Бунзена соединяют с вытяжной трубой.

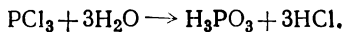
Перед началом перегонки проверяют герметичность прибора, затем для восстановления пятихлористого фосфора, который может быть растворенным в треххлористом фосфоре, в колбу с треххлористым фосфором добавляют около 0,5 г белого фосфора.

При перегонке собирают отдельно фракцию до 72°, затем основную фракцию от 72 до 75° и хвостовую фракцию до 78°. Первую и последнюю фракции подвергают повторной перегонке и дистиллят добавляют к основной фракции.

Затем прибор разбирают и закупоривают сосуд с треххлористым фосфором.

Треххлористый фосфор представляет собой бесцветную, подвижную жидкость (уд. вес 1,5), кипящую при 74°; во влажном воздухе сильно дымит, обладает удушливым запахом и вызывает слезотечение.

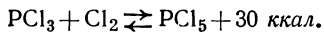
Если в пробирку с 5—6 мл воды добавить из капельной воронки несколько капель треххлористого фосфора, то в результате реакции гидролиза образуются фосфористая и соляная кислоты:



При пропускании хлора через треххлористый фосфор образуется пятихлористый фосфор в виде твердой желтоватой массы.

Треххлористый фосфор растворяет фосфор и сам растворяется в сероуглероде.

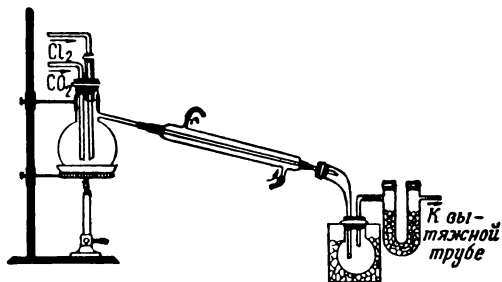
Опыт. *Получение и свойства пятихлористого фосфора.* Пятихлористый фосфор получают под тягой действием хлора на треххлористый фосфор по уравнению



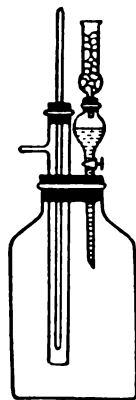
В нормальных условиях равновесие реакции полностью смещено вправо, а выше 300° — влево.

Для проведения опыта пользуются прибором, указанным на рис. 195.

Горлышко склянки закрывают парафинированной пробкой, в которую вставляют капельную воронку и прямую широкую трубку



Р и с. 194



Р и с. 195

с боковой трубкой в верхней ее части. В широкую трубку при помощи парафинированной пробки вставляют более узкую трубку, по которой в склянку поступает ток сухого хлора.

После наливания в капельную воронку треххлористого фосфора в горлышко воронки при помощи парафинированной пробки укрепляют хлоркальциевую трубку, наполненную безводным CaCl_2 для предупреждения от действия атмосферной влаги.

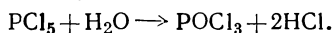
При проведении опыта впускают в склянку хлор, боковую трубку широкой трубки соединяют с вытяжной трубкой и начинают впускать в склянку по каплям треххлористый фосфор с таким расчетом, чтобы на каждую каплю треххлористого фосфора приходился большой избыток хлора. Избыток хлора из склянки удаляется по боковой трубке в вытяжную трубу.

По окончании опыта закрывают кран капельной воронки и через 4—5 минут прекращают подачу хлора. Удаляют пробку с трубкой

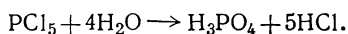
и капельной воронкой и заменяют ее парафинированной корковой (резиновой) или слегка смазанной вазелином стеклянной пробкой. Вместо склянки, изображенной на рисунке, можно пользоваться двугорлой склянкой.

Пятихлористый фосфор представляет собой твердое вещество с ромбоэдрическими кристаллами желтоватого цвета, возгоняющимися при 100° . При более высокой температуре, как указывалось выше, он разлагается на треххлористый фосфор и хлор.

При поглощении атмосферной влаги PCl_5 разлагается с образованием хлорокиси фосфора и соляной кислоты по уравнению



В присутствии большего количества воды образуются ортофосфорная и соляная кислоты по уравнению



МЫШЬЯК

K		L			M			N			
s	s	p	s	p	d	s	p	d	f		
2	2	6	2	6	10	2	3	—	—		

Химический знак	As
Атомный номер	33
Атомный вес	74,9216
Валентность	III, V
Зарядность	—3, +3, +5

Сульфиды мышьяка были известны еще в древние времена. В эпоху ятрохимии Парацельс вводит применение мышьяка в медицине. Мышьяк и мышьяковистый ангидрид были известны алхимикам; в чистом виде мышьяк был получен в 1733 г. Брандом.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание мышьяка в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-4} \%$.

В свободном состоянии он встречается очень редко и в небольших количествах. Распространены следующие соединения с металлами и серой:

- As₂S₂ (или As₄S₄) — реальгар, красного цвета
- As₂S₃ — аурипигмент, желтого цвета
- CoAs₂ — смальтин
- Ni₂As₂ — никелин
- FeAsS — арсенопирит
- CoAsS — кобальтин
- FeAs₂ — лёллингит
- NiAs₂ — хлоантит
- NiAsS — никелевый блеск
- Ag₃AsS₃ — прустит

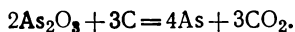
В виде примесей мышьяк встречается также в железных колчеданах, минеральных водах, первичных породах, морской воде, водорослях и тканях животных (вилочковая железа, мозг, щитовидная железа, волосы, ногти и рога). Соединения мышьяка содержатся также в птичьих яйцах.

ПОЛУЧЕНИЕ

Свободный мышьяк получают путем восстановления соединений, в которых мышьяк имеет положительную валентность, или путем окисления соединений, в которых он отрицательно валентен.

Так как пары мышьяка ядовиты, опыты по его получению ведут под тягой.

Опыт. *Получение свободного мышьяка восстановлением мышьяковистого ангидрида углем.* Уравнение реакции:



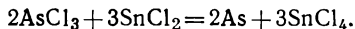
Мышьяковистый ангидрид получают прокаливанием сульфидов мышьяка и мышьяковистых руд.

В стеклянную трубочку диаметром 3—5 мм с запаянным концом насыпают сначала немного мышьяковистого ангидрида, а затем угольного порошка. Газовой горелкой нагревают сначала ту часть трубки, где находится уголь, затем мышьяковистый ангидрид. Пары мышьяковистого ангидрида, проходя через раскаленный уголь, восстанавливаются, и на холодных стенках трубки образуется налет металлического мышьяка в виде блестящего черного зеркала.

Под действием воздуха черный налет металлического мышьяка постепенно превращается в мелкие кристаллы мышьяковистого ангидрида.

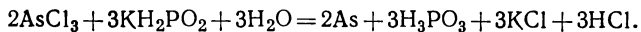
Трубку при проведении опыта держат лабораторными металлическими щипцами.

Опыт. *Получение свободного мышьяка восстановлением треххлористого мышьяка хлористым оловом.* Уравнение реакции:



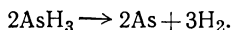
При нагревании в пробирке сильно подкисленного соляной кислотой раствора AsCl_3 и SnCl_2 выделяется свободный мышьяк и раствор окрашивается в бурый цвет.

Опыт. *Получение свободного мышьяка восстановлением хлорида мышьяка гипофосфитом калия.* Уравнение реакции:



Опыт состоит в смешивании растворов в пробирке. Полученный свободный мышьяк имеет бурый цвет.

Получение свободного мышьяка при термическом разложении мышьяковистого водорода. Реакция протекает по уравнению



Опыт описан при рассмотрении термической диссоциации мышьяковистого водорода.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мышьяк известен в двух отличающихся между собой по структуре и свойствам аллотропических модификациях — серый (гексагональный) и желтый (моноклинный).

Серый мышьяк обладает металлическим блеском; эта форма устойчива при всех температурах. Иногда свободный мышьяк покрывается темным налетом и теряет блеск. При нагревании налет исчезает и блеск восстанавливается.

Эта модификация мышьяка проводит электрический ток; ее удельный вес 5,73; твердость по шкале Мооса 3—4.

Мышьяк очень хрупок. От легкого удара молотком легко раскалывается, его можно также растереть в ступке. В этом случае все его кусочки и порошок убирают (ни в коем случае не вдыхать пыль, так как мышьяк весьма ядовит!).

В отсутствие воздуха при 610° мышьяк возгоняется (в присутствии воздуха в этом случае он окисляется до мышьяковистого ангидрида).

Опыт. *Возгонка мышьяка.* В обычную пробирку помещают небольшой кусочек свободного мышьяка, закрывают тампоном ваты и нагревают под тягой. На холодных стенках пробирки сначала из-за окисления мышьяка находящимся в пробирке кислородом воздуха образуется в небольшом количестве белый налет мышьяковистого ангидрида, а затем черный налет свободного мышьяка. После охлаждения сублимат мышьяка переносят в чистую пробирку.

Мышьяк плавится при 810° (под давлением 36 атм). Пары мышьяка состоят из молекул состава As_4 .

Разновидностями серого мышьяка является черный и бурый мышьяк, отличающийся степенью дисперсности.

Известно, что величина дисперсности обусловлена химической реакцией, при которой образуется вещество, а также носителем, на котором оно осаждается.

Серый мышьяк получают при прокаливании сернистых руд в отсутствие воздуха.

Получение черного мышьяка описано в опыте по термической диссоциации мышьяковистого водорода. При нагревании до 360° черный мышьяк переходит в серую форму.

Получение бурого мышьяка описано в опыте получения свободного мышьяка.

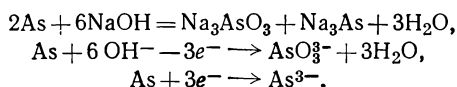
Желтый мышьяк получают при очень быстром охлаждении паров мышьяка жидким воздухом. Эта аллотропическая модификация (уд. вес 2) представляет собой мелкие прозрачные, мягкие, как воск, растворимые в сероуглероде моноклинные кристаллы; является плохим проводником тепла и электричества. Желтый мышьяк — мало устойчивая форма. Под воздействием ультрафиолетовых лучей быстро переходит в обычную (серую) модификацию.

Опыт. *Превращение желтого мышьяка в серый.* Фильтровальную бумагу, смоченную раствором мышьяка в сероуглероде, подвергают облучению ультрафиолетовыми лучами; наблюдают переход мышьяка в серую форму.

Мышьяк непосредственно соединяется при обычной температуре с фтором и хлором, образуя бесцветные жидкости состава AsF_3 и AsCl_3 . При нагревании он соединяется также с бромом и иодом, образуя бесцветные кристаллы AsBr_3 и красно-бурые кристаллы AsI_3 .

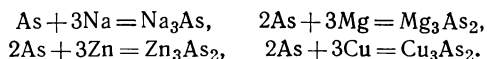
На воздухе при обычной температуре мышьяк окисляется очень медленно. Горение мышьяка на воздухе описано в опыте получения мышьяковистого ангидрида.

При сплавлении мышьяка со щелочами образуется смесь арсенидов и арсенидов по уравнению



Опыт проводят в тигле под тягой.

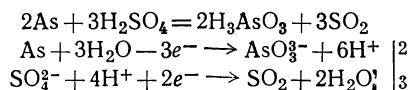
Арсениды можно также получать при сплавлении мышьяка с натрием, цинком, магнием, медью и другими металлами. Реакции при этом протекают по уравнениям:



Опыты проводят в тиглях и обязательно под тягой.

Взаимодействие мышьяка с азотной кислотой описано в разделе, посвященном свойствам азотной кислоты.

При нагревании с концентрированной H_2SO_4 мышьяк взаимодействует следующим образом:



Опыт проводят в пробирке с отводной трубкой.

СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Опыт. *Получение и свойства* треххлористого мышьяка. Треххлористый мышьяк получают действием сухого хлористого водорода на нагретый до 180—200° мышьяковистый ангидрид. Реакция протекает по уравнению $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

В укрепленную одним концом в зажиме штатива тугоплавкую стеклянную трубку длиной 20—30 см и диаметром 1,5—2 см помещают около 30 г As_2O_3 . Тугоплавкую трубку с одной стороны через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 соединяют с источником хлористого водорода, а с другой — через смонтированный в наклонном положении водяной холодильник с колбой Бунзена («сосалкой»). Боковую трубку колбы Бунзена соединяют с вытяжной трубой.

Тугоплавкую трубку нагревают паяльной горелкой (за неимением ее — несколькими газовыми горелками) или при помощи электричества. При нагревании электричеством тугоплавкую трубку обвертывают асбестовой бумагой, на которую наматывают 10 м нихромовой проволоки диаметром 0,5 мм. Через амперметр (позволяющий измерять силу тока до 3 а) и реостат (на 100 ом) со скользящим контактом концы проволоки присоединяют к осветительной сети напряжением 220 в. Силу тока регулируют таким образом, чтобы температура нагрева трубки (указываемая термометром) составляла 180—200°.

После сборки прибора под тягой нагревают тугоплавкую трубку, включают холодильник и начинают пропускать ток сухого хлористого водорода через нагретый до 180—200° мышьяковистый ангидрид. Опыт длится около трех часов.

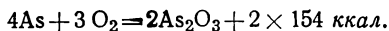
В колбе Бунзена собирается два слоя жидкости (треххлористый мышьяк в нижнем слое). Рекомендуется по возможности быстрее при помощи делительной воронки отделить AsCl_3 от верхнего слоя воды. Очистку треххлористого мышьяка осуществляют при помощи дробной перегонки. Треххлористый мышьяк (т. кип. 130°) представляет собой бесцветную, дымящую на воздухе и разлагаемую водой жидкость; он является очень хорошим растворителем для серы, фосфора и органических веществ.

Образование треххлористого мышьяка при горении белым пламенем порошка мышьяка в хлоре рассматривалось в разделе, посвященном химическим свойствам хлора.

Опыт. *Получение трихлористого мышьяка* AsI_3 . К теплomu раствору мышьяковистого ангидрида в концентрированном соляной кислоте добавляют концентрированный раствор иодистого калия; наблюдают выпадение красно-бурых кристаллов трихлористого мышьяка. Опыт проводят в пробирке.

Удельный вес трихлористого мышьяка 4,89, т. кип. 142°.

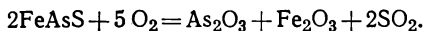
Опыт. *Получение, свойства и применение мышьяковистого ангидрида* As_2O_3 . При нагревании на воздухе мышьяк сгорает бледно-голубым пламенем с образованием мышьяковистого ангидрида в виде белого дыма:



Мышьяк нагревают на железном листе до его воспламенения. Поскольку в результате горения образуются ядовитые продукты, опыт проводят осторожно под сильной тягой.

Мышьяковистый ангидрид можно также получить как продукт полного сгорания мышьяковистого водорода. Этот способ описывается ниже при рассмотрении свойств мышьяковистого водорода.

В промышленности мышьяковистый ангидрид получают при прокаливании мышьяковистого колчедана и арсенидов. Один из таких процессов основан на реакции



Прокаливание ведут в реторте. Образующийся мышьяковистый ангидрид собирают в охлаждаемые извне трубы.

Мышьяковистый ангидрид (называемый обыкновенно «белым мышьяком») представляет собой белое вещество, которое может быть кристаллическим (кубическая и моноклинная модификации) или аморфным, в виде стекловидной массы. Мышьяковистый ангидрид не обладает запахом, очень ядовит (0,2 г вызывает смерть); противоядием является MgO , дающий с As_2O_3 труднорастворимую соль. As_2O_3 находит применение как средство борьбы с мелкими грызунами.

Мышьяковистый ангидрид возгоняется (этим способом его можно легко очистить), довольно плохо растворяется в воде, со щелочами образует арсениды.

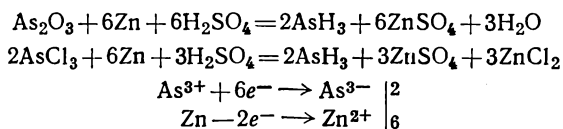
Водород в момент выделения (как указывается в опыте получения мышьяковистого водорода) восстанавливает As_2O_3 до AsH_3 .

Уголь при нагревании восстанавливает As_2O_3 до свободного мышьяка (с этим мы также встречались в опыте получения свободного мышьяка).

Азотная кислота, царская водка, галогены и другие окислители окисляют мышьяковистый ангидрид до мышьяковой кислоты (см. опыт получения азотистого ангидрида нагреванием As_2O_3 с HNO_3 , уд. вес 1,2—1,35).

Мышьяковистый ангидрид применяется в медицине (в небольших дозах), в стекольной промышленности (для обеспечивания стекла), в производстве красителей (зелень Шееле и швейнфуртская зелень), для консервирования шкур животных, а также при изготовлении зоологических препаратов.

Опыт. *Получение и свойства мышьяковистого водорода (арсина).* Газообразный мышьяковистый водород получают восстановлением соединений мышьяка водородом в момент выделения. В качестве примера можно провести следующие реакции:

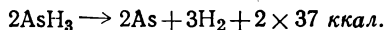


Вместо мышьяковистого ангидрида или треххлористого мышьяка можно пользоваться мышьяковистой кислотой H_3AsO_3 или швейнфуртской зеленью $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Для получения водорода в момент выделения пользуются раствором H_2SO_4 (1 : 5) или HCl (1 : 1) и гранулированным цинком. Выделение водорода усиливается при добавлении в раствор нескольких капель раствора CuSO_4 .

Мышьяковистый водород в обычных условиях является бесцветным, очень ядовитым газом с чесночным запахом. Его нельзя нюхать и все опыты с ним следует проводить под тягой.

При нагревании мышьяковистого водорода он легко разлагается с выделением большого количества тепла:



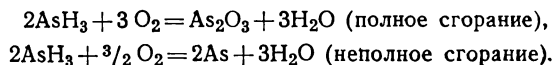
Разложение становится заметным уже при 300° .

Если через тонкостенную стеклянную трубку пропускать ток мышьяковистого водорода и нагревать ее в одной точке, на стенках трубки образуется блестящий черный налет свободного мышьяка.

Этой способностью мышьяковистого водорода разлагаться при нагревании пользуются для открытия мышьяка в различных веществах. Метод получил широкое применение при различных анализах в судебной и санитарной медицине (так называемый метод Марша — Либиха). В этом случае как растворы кислот, так и цинк не должны содержать примеси мышьяка.

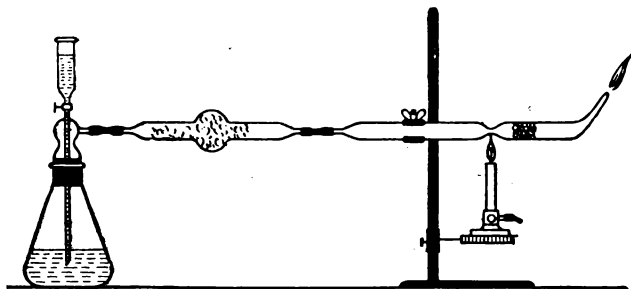
Мышьяковистый водород горит бледно-голубым пламенем. При полном его сгорании образуется мышьяковистый ангидрид в виде белого дыма, а при неполном — черный свободный мышьяк. Неполное сгорание происходит в том случае, когда вблизи пламени мышьяковистого водорода находится холодный предмет, например холодная фарфоровая чашка; мышьяк при этом отлагается в виде черных пятен.

При горении мышьяковистого водорода имеют место следующие реакции:



Для проведения опыта получения мышьяковистого водорода, его термической диссоциации и горения пользуются изображенным на рис. 196 прибором, который собирают под тягой.

В конической колбе при помощи шлифа укрепляют капельную воронку с боковой трубкой. Последнюю через хлоркальциевую трубку соединяют с тугоплавкой трубкой длиной 20—25 см и диаметром 7—8 мм с вытянутым и загнутым кверху концом и с перетяжкой



Р и с. 196

посередине. В колбу помещают несколько зерен цинка, капельную воронку наливают разбавленной H_2SO_4 , а хлоркальциевую трубку наполняют безводным CaCl_2 .

При поступлении в колбу разбавленной H_2SO_4 начинает выделяться водород. Чтобы легче было наливать в колбу кислоту, конец воронки должен доходить почти до дна колбы.

После того как весь воздух будет вытеснен из прибора, зажигают водород у вытянутого конца трубки, затем через воронку в коническую колбу вливают немного раствора какого-либо мышьяковистого соединения (при этом следить, чтобы не впустить в колбу воздух). Пламя у конца вытянутой трубки становится голубоватым и выделяется белый дым мышьяковистого ангидрида. Мышьяковистый водород поджигают только после того, как убедились, что в нем нет примеси воздуха.

При нагревании суженного места трубки наблюдают образование на ее холодных стенках черного зеркала мышьяка; на холодных стенках фарфоровой чашки, внесенной в пламя горящего мышьяковистого водорода, образуются темные пятна. После окончания опыта через капельную воронку наполняют колбу доверху водой и оставляют прибор под тягой.

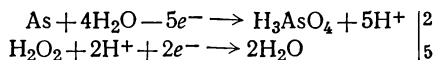
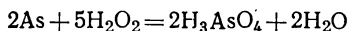
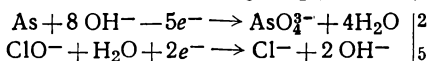
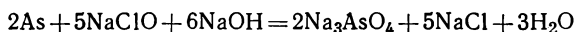
Для удаления образовавшегося налета мышьяка после разборки прибора нагревают трубку газовой горелкой, пропускают через нее при помощи резиновой груши ток воздуха и выгоняют образующуюся As_2O_3 .

Вместо конической колбы можно пользоваться банкой, колбой с капельной воронкой и отводной трубкой или колбой Бунзена с капельной воронкой.

Наиболее простым прибором для получения мышьяковистого водорода может служить пробирка с изогнутой под прямым углом отводной трубкой с оттянутым концом.

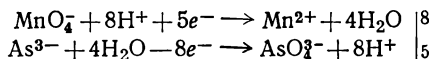
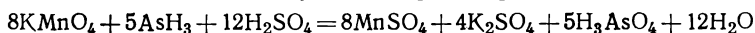
Черное зеркало мышьяка появляется даже тогда, когда исследуемый раствор содержит только следы мышьяка.

Для удаления мышьяковистого зеркала пользуются также гипохлоритом натрия с гидратом окиси натрия либо подщелоченной перекисью водорода; в этом случае имеют место следующие реакции:

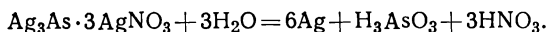
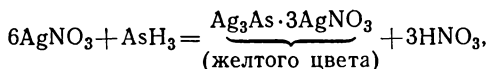


Мышьяковистый водород восстанавливает перманганат калия и нитрат серебра.

Если через пробирку с подкисленным разбавленным раствором KMnO_4 пропускать мышьяковистый водород, то в результате окислительно-восстановительной реакции раствор обесцвечивается:



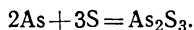
Полоска фильтровальной бумаги, смоченная раствором AgNO_3 , в токе мышьяковистого водорода сначала желтеет, затем чернеет; это объясняется следующими реакциями:



Мышьяковистый водород плохо растворим в воде, поэтому его можно собирать над водой.

Мышьяковистый водород можно также получать под тягой действием воды или разбавленных кислот на арсениды таким же способом, как получают фосфористый водород из фосфидов.

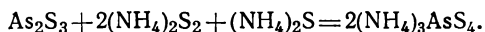
Опыт. *Получение и свойства сернистого мышьяка As_2S_3 .* Сернистый мышьяк в виде красной аморфной массы получают сухим способом при сплавлении в тигле мышьяка и серы; реакция идет по уравнению



При растирании в ступке полученная аморфная масса превращается в желтый порошок. Опыт проводят под тягой.

Мокрый способ получения сернистого мышьяка был описан в опытах по исследованию свойств сероводорода.

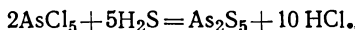
Сернистый мышьяк представляет собой вещество желтого цвета, трудно растворимое в воде и растворяющееся в щелочах, аммиаке, карбонате аммония, сульфидах щелочных металлов и полисульфидах аммония. Растворение протекает без окисления с образованием арсенидов и тиоарсенидов по уравнениям:



При действии кислот на желтые растворы тиоарсенидов в осадок выпадает сернистый мышьяк:



Опыт. *Получение и свойства пентасульфида мышьяка As_2S_5 .* Если через нагретый и сильно подкисленный соляной кислотой раствор, содержащий ионы мышьяка, пропускать сильный ток сероводорода, то весь содержащийся в растворе мышьяк выпадает в виде желтого пентасульфида мышьяка. Реакция протекает по уравнению



Опыт проводят в пробирке или небольшой колбе.

На холоду в слабо подкисленном растворе выпадает осадок состоящий из серы и трисульфида мышьяка.

Тщательно промытый посредством декантации дистиллированной водой пентасульфид мышьяка просушивают в сушильном шкафу при 105° .

Пентасульфид, так же как и трисульфид, является веществом желтого цвета, трудно растворимым в воде и растворимым в щелочах, карбонате аммония и щелочных сульфидах с образованием сульфоарсенатов. Он растворяется в азотной кислоте с образованием мышьяковой и серной кислот.

СУРЬМА

K		L			M			N				O		
s		s	p		s	p	d	s	p	d	f	s	p	d
2		2	6		2	6	10	2	6	10	—	2	3	

Химический знак	Sb
Атомный номер	51
Атомный вес	121,75
Валентность	III, (IV), V
Зарядность	-3, +3, +5

Соединения сурьмы известны с древности. Название «стибиум» идет от римлян, а «антимоний» — от алхимиков.

Методика получения сурьмы подробно описана Василием Валентином в 1470 г.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание сурьмы в земной коре составляет $5 \cdot 10^{-6} \%$.

В самородном состоянии сурьма встречается весьма редко и в небольших количествах.

В природе она встречается главным образом в соединении с металлами и серой, а также в виде окислов.

Sb_2S_3 — сурьмяный блеск (или антимонит), важнейшее природное соединение сурьмы, встречающееся в виде призматических, игольчатых кристаллов, со стальным блеском или в виде серой кристаллической массы.

Ag_3SbS_3 — пираргирит

$CuPbSbS_3$ — бурнонит

$NiSbS$ — ульманит

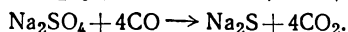
$NiSb$ — брейтхауптит

Ag_3Sb — дискразит

Природная смесь Sb_2O_3 и Sb_2O_4 носит название «сурьмяной охры».

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Получение сурьмы взаимодействием антимонита и железа.
Уравнение реакции:



Тщательно растирают в ступке 25 г стибнита, 11 г мелких железных опилок, 2,5 г безводного сульфата натрия и 0,5 г древесного угля. После тщательной просушки при 100° смесь помещают в тигель с крышкой и нагревают в печи до плавления.

Опыт продолжается 15—20 минут. После охлаждения разбивают тигель молотком, помещают слиток сурьмы на керамическую плитку и удаляют с него шлак.

Опыт. *Получение сурьмы восстановлением ее соединений цинком или железом.* В пробирку (или чашку) с прозрачным раствором треххлористой сурьмы бросают несколько зерен цинка или железных гвоздиков; через некоторое время в растворе появляются черные хлопья металлической сурьмы. Уравнение реакции:



Прозрачный раствор треххлористой сурьмы получают растворением ее в дистиллированной воде, подкисленной несколькими каплями концентрированной HCl. (Соляная кислота препятствует образованию продуктов гидролиза и не мешает получению элементарной сурьмы.) В случае разбавленного раствора на цинке (или железе) появляются черные пятна не растворяющейся в соляной кислоте металлической сурьмы.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Сурьма имеет следующие аллотропические модификации: желтая, черная, взрывчатая и серая.

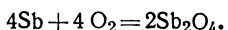
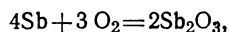
Желтая сурьма растворяется в сероуглероде; очень неустойчива, легко переходит в черную.

Черная сурьма (уд. вес 5,3) получается из желтой или при быстрой конденсации паров сурьмы; при нагревании она легко переходит в серую форму.

Серая сурьма (металлическая) является устойчивой модификацией. Внешне похожа на серебристо-белый металл с голубоватым отливом, кристаллы ромбоэдрические. Отличается хрупкостью: ее можно легко разбить на куски молотком, растереть в фарфоровой ступке. Сурьма лучше проводит электричество, чем мышьяк; твердость ее 3, уд. вес 6,6, т. пл. 630,5°, т. кип. 1635°.

Опыт. *Плавление и горение сурьмы.* На асбестовую пластинку под тягой кладут кусок древесного угля с углублением, в которое помещают около 1 г металлической сурьмы. При нагревании сурьмы пламенем паяльной трубки наблюдают плавление и сгорание сурьмы голубым пламенем с образованием окислов в виде белого дыма (менее ядовитых, чем мышьяковистый ангидрид).

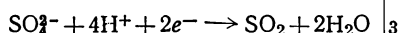
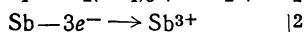
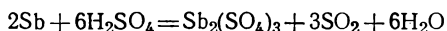
На воздухе сурьма воспламеняется при 700—800° и при избытке кислорода сгорает, образуя окислы Sb_2O_3 и Sb_2O_4 :



Горение сурьмы в хлоре было описано при изучении свойств хлора.

Нормальный потенциал сурьмы по отношению к водороду +0,2 в, поэтому она растворяется только кислотами, обладающими окислительными свойствами.

Концентрированная серная кислота при нагревании растворяет металлическую сурьму по уравнению

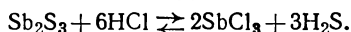


Опыт проводят под тягой в пробирке (или чашке).

Взаимодействие сурьмы с азотной кислотой было описано в разделе, посвященном свойствам последней. Если на порошок сурьмы действовать при нагревании концентрированной HNO_3 (или царской водкой с избытком HNO_3), то в осадок выпадает желтый порошок сурьмяного ангидрида Sb_2O_5 .

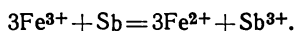
СОЕДИНЕНИЯ СУРЬМЫ

Опыт. *Получение и свойства треххлористой сурьмы.* Треххлористую сурьму получают нагреванием антимонита с концентрированной HCl . Реакция протекает по уравнению



25 г тонкого порошка антимонита растворяют при нагревании в 150 мл концентрированной HCl под тягой. При этом от минерала остаются нерастворенными кремневая кислота и хлористый свинец.

Для очистки содержимое чашки фильтруют через пористый стеклянный или керамиковый фильтр. Если фильтрат имеет желтый цвет, это значит, что в нем содержится FeCl_3 . В этом случае к желтому раствору добавляют еще 2 г порошка металлической сурьмы. В результате летучее соединение FeCl_3 переходит в нелетучее соединение FeCl_2 по уравнению

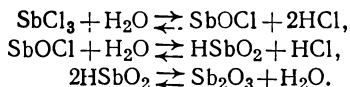


Из полученного раствора фракционированием извлекают треххлористую сурьму, которая под давлением 760 мм рт. ст. кипит при 223°.

Дробную перегонку ведут в колбе Вюрца с термометром и трубкой длиной 90—100 см, которая служит воздушным холодильником.

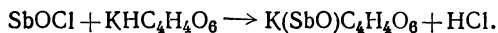
Треххлористая сурьма — прозрачное, мягкое, белое кристаллическое вещество, жадно соединяющееся с водой; т. пл. 73,2°.

При взаимодействии с водой треххлористая сурьма подвергается гидролизу по уравнениям:

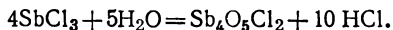


Хлорокись сурьмы (или хлорид антимоила) SbOCl и продукт частичного обезвоживания гидрата окиси сурьмы HSbO_2 выпадают в виде белых осадков.

При взаимодействии хлорокиси сурьмы с кислым виннокислым калием образуется смешанная виннокислая соль антимоила и калия («рвотный камень») по уравнению

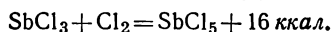


При взаимодействии треххлористой сурьмы с водой образуется так называемый алгаротов порошок состава $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ по уравнению



Треххлористую сурьму можно вынимать из банки только шпателем, так как при соприкосновении с кожей она причиняет ожоги.

Если через расплавленную треххлористую сурьму пропускать хлор, образуется пятихлористая сурьма по уравнению



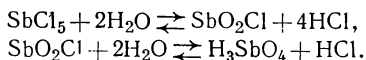
Опыт. Получение и свойства пятихлористой сурьмы. Получение пятихлористой сурьмы уже описано в опытах по изучению свойств хлора (она образуется при внесении в атмосферу хлора порошка сурьмы).

Пятихлористую сурьму можно также получать при пропускании сильного тока сухого хлора через порошок сурьмы, находящийся в реторте с тубусом.

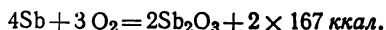
Конец реторты опускают в колбу, охлаждаемую извне струей холодной воды. Эта колба служит для конденсации пятихлористой сурьмы.

Пятихлористая сурьма представляет собой бесцветную жидкость (т. пл. 4°, т. кип. 140°, при кипении происходит частичное отщепление хлора).

В результате гидролиза пятихлористой сурьмы образуются окисоли или сурьмяная кислота по уравнениям:



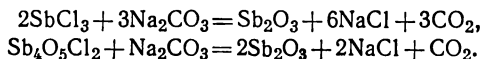
Опыт. *Получение и свойства сурьмянистого ангидрида Sb_2O_3 (трехокиси сурьмы).* Сурьмянистый ангидрид образуется при сжигании сурьмы на воздухе. Уравнение реакции:



Сжигание ведут на железном листе под тягой.

Получение сурьмянистого ангидрида при полном сгорании сурьмянистого водорода рассматривается в следующем опыте получения сурьмянистого водорода.

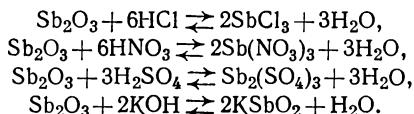
Сурьмянистый ангидрид можно также получить, если в горячий раствор карбоната натрия постепенно, малыми дозами, вводить треххлористую сурьму или алгаротов порошок:



Сурьмянистый ангидрид представляет собой порошок белого цвета, трудно растворимый в воде, желтеющий и очень летучий при нагревании. Длительное нагревание на воздухе приводит к образованию нелетучей четырехокиси сурьмы Sb_2O_4 ; при нагревании в кислороде этот процесс протекает быстрее.

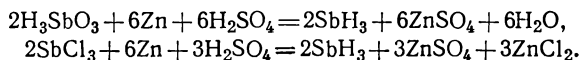
Трехокись сурьмы восстанавливается углем и окисью углерода.

Сурьмянистый ангидрид растворяется в соляной, винной, концентрированных азотной и серной кислотах и в щелочах:



Опыты по растворению проводят в пробирке.

Опыт. *Получение и свойства сурьмянистого водорода SbH_3 (стибина).* Сурьмянистый водород получают путем восстановления водородом в момент выделения соединений сурьмы (сурьмянистой кислоты, треххлористой сурьмы, тартрата антимиона и калия и др.):



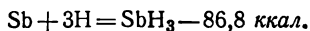
Опыт проводят под тягой, пользуясь прибором для получения мышьяковистого водорода, путем восстановления соединений мышьяка водородом в момент выделения.

Перед началом опыта проверяют герметичность прибора (нельзя дышать сурьмянистым водородом, так как он ядовит!).

При нагревании трубки у сужения происходит термическое разложение сурьмянистого водорода и на стенках трубки появляется сурьмяное зеркало. Но в отличие от мышьякового зеркала оно при сильном нагревании не исчезает и не растворяется смесью едкого

натра и перекиси водорода. Сурьмяное зеркало удаляют с трубки хлорной водой и концентрированной HNO_3 .

Сурьмянистый водород можно также получить восстановлением свободной сурьмы (или трехоксида сурьмы) водородом в момент выделения; уравнение реакции:

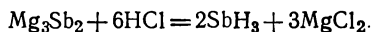


В установленный под тягой химический стакан с раствором сульфата натрия погружают два электрода, вставленных в картонный кружок. Анодом служит угольный стержень диаметром 6—8 мм, а катодом — стержень из металлической сурьмы диаметром 5—6 мм, укрепленный при помощи резиновой пробки в широкой стеклянной трубке, длина которой должна быть не меньше длины самого стержня.

Кроме стержня из металлической сурьмы, через резиновую пробку должна проходить согнутая под прямым углом узкая стеклянная трубка, служащая для отвода выделяющегося сурьмянистого водорода. Чтобы получить стержень, расплавленную сурьму вливают в стеклянную трубку (внутренний диаметр 5—6 мм), вставленную в песок. За отсутствием металлической сурьмы пользуются железным или угольным электродом, вставленным в полотняный мешочек с трехокисью сурьмы.

При пропускании электрического тока от двух последовательно включенных аккумуляторов на катode образуется атомарный водород, который восстанавливает металлическую сурьму (или трехокись сурьмы) до сурьмянистого водорода; последний выделяется из прибора по узкой стеклянной трубке. Опыт позволяет также наблюдать как термическое разложение сурьмянистого водорода с образованием сурьмяного зеркала, так и горение водорода.

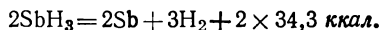
Сурьмянистый водород можно получать действием на холодную разбавленную HCl на сплав магния и сурьмы по реакции



Опыт проводят в пробирке под тягой.

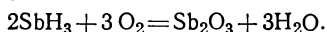
Mg_3Sb_2 получают сплавлением в тигле стехиометрических количеств сурьмы и магния.

Сурьмянистый водород представляет собой бесцветный газ с неприятным запахом, менее ядовитый, чем AsH_3 . В воде он растворяется плохо; лучше растворяется в спирте и сероуглероде. При -18° сжижается, а при $-88,5^\circ$ затвердевает в белую кристаллическую массу. Сурьмянистый водород менее устойчив, чем AsH_3 ; он легко разлагается даже при обычной температуре:

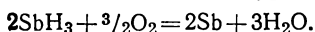


При нагревании разложение ускоряется.

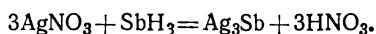
Сурьмянистый водород горит бледным зеленоватым пламенем, выделяя белый дым трехокси сурьмы:



Если к пламени горящего сурьмянистого водорода поднести холодный предмет, то сгорание происходит неполное и на стенках предмета образуется налет металлической сурьмы:



При пропускании сурьмянистого водорода через водный раствор азотнокислого серебра выпадает черный осадок антимонида серебра Ag_3Sb :

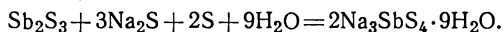
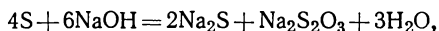
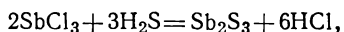


Опыт. *Получение и свойства трехсернистой и пятисернистой сурьмы* (Sb_2S_3 и Sb_2S_5). При пропускании сероводорода через слегка подкисленный раствор, содержащий антимонит-ионы, выпадает оранжевый осадок трехсернистой сурьмы. Если сероводород пропускать через не слишком кислый раствор, содержащий антимонит-ионы, выпадает красно-оранжевый осадок пятисернистой сурьмы. Вместо сероводорода можно пользоваться сероводородной водой.

Промытые декантацией сернистые соединения фильтруют и высушивают при 105° .

Сернистые соединения сурьмы растворяются в щелочах, в сульфидах щелочных металлов и в полисульфидах аммония.

Опыт. *Получение и свойства тиоантимоната натрия* $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Тиоантимонат натрия получают в результате реакций:



В 60 мл разбавленной HCl растворяют 15 г SbCl_3 . Через полученный прозрачный раствор пропускают сероводород.

Оранжевый осадок трехсернистой сурьмы после тщательной промывки декантацией дистиллированной водой отфильтровывают, затем кипятят со смесью, состоящей из 6 г серы и 60 мл 20%-ного раствора NaOH , до тех пор, пока объем не перестанет изменяться.

Смесь, которая в результате кипячения приобретает желтый цвет, фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат подвергают выпариванию на водяной бане, пока не начнут выпадать кристаллы.

Если при выпаривании раствор помутнеет, добавляют несколько капель 20%-ного раствора NaOH .

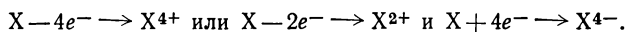
Полученный тиоантимонат натрия представляет собой желтые тетраэдрические кристаллы, выветривающиеся на воздухе.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Атомный номер	6	14	32	50	82
Атомный вес	12,01115	28,086	72,59	118,69	207,19

Атомы элементов этой группы имеют во внешней оболочке по четыре электрона.

В химических реакциях эти элементы проявляют восстановительные и окислительные свойства по схемам:



Благодаря ярко выраженному свойству отдавать или принимать электроны атомы элементов этой группы соединяются с атомами других элементов ковалентной связью, образуя неполярные соединения.

УГЛЕРОД

К	L	
s	s	p
2	2	2

Химический знак	C
Атомный номер	6
Атомный вес	12,01115
Валентность	IV(II)
Зарядность	-4, +2, +4

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Содержание углерода в земной коре составляет 0,09% по весу.

Свободный углерод в природе встречается в виде трех аллотропических форм: двух кристаллических (алмаз и графит) и аморфной (в антраците, каменном угле, лигните и торфе).

В виде соединений он очень распространен (карбонаты, образующие горные массивы; смеси углеводородов — нефть и природные газы); соединения углерода образуют ткани животных и растений [минеральные (CaCO_3) или органические соединения]. Продукты разложения растительных и животных тканей явились источником образования ископаемых углей, нефти и природного газа.

Связанный углерод содержится также в атмосфере в виде углекислого газа и во всех природных водах в виде углекислого газа, карбонатов и бикарбонатов.

К практическим работам готовят образцы природного аморфного углерода.

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Разновидностями искусственного аморфного углерода являются древесный, сахарный, животный уголь, кокс, ретортный уголь и сажа.

Получение древесного угля. Древесный уголь получают в результате сухой перегонки древесины при относительно низкой температуре без доступа воздуха.

При сухой перегонке древесины получают следующие продукты: древесный уголь, дёготь, жидкие погоны и летучие продукты.

Сухая перегонка древесины хвойных пород дает большее количество дегтя, а лиственных пород — больше жидких погонов; поэтому рекомендуют при перегонке пользоваться смесью древесины хвойных и лиственных пород, не придавая особого значения их количественному соотношению. Для перегонки берут древесные стружки или мелкие щепки.

Перегонку можно вести в пробирке или реторте из тугоплавкого стекла или в металлической трубке с закрытым концом.

Для сбора дегтя и жидкого погона можно пользоваться пробиркой, стаканом, чашкой, небольшой банкой, колбой Вюрца и т. п. Для конденсации жидких продуктов необходимы кристаллизаторы, большие стаканы или чашки с холодной водой.

Опыт. Прибор собирают в соответствии с рис. 197. Реторту емкостью 300—500 мл до половины заполняют древесными стружками, устанавливают на асбестовую сетку, укрепляют в зажиме штатива и при помощи резиновой трубки соединяют со стеклянной трубкой, пропущенной в банку через резиновую пробку.

Банку, в которой должна конденсироваться часть продуктов сухой перегонки, опускают почти до шейки в кристаллизатор с водой. Для облегчения погружения в воду на шейку банки надевают несколько тяжелых свинцовых колец.

Через пробку, закрывающую банку, пропускают еще одну стеклянную трубку, которая служит для удаления из банки несконденсировавшихся летучих продуктов. Диаметр этой трубки 6—7 мм; ее конец у нижнего обреза пробки срезается наискось, благодаря чему облегчается стекание конденсата по трубке; верхний конец не оттягивают, чтобы не затруднить выход летучих продуктов из банки.

При сильном нагревании реторты в банке конденсируется жидкий погон, а из отводной трубки выделяются летучие продукты в виде белого дыма (из-за содержащихся капелек жидкого погона).

Выделяющиеся при сухой перегонке газообразные продукты содержат окись углерода, углекислый газ и углеводороды. Их можно поджечь у конца отводной трубки или направить в газовую горелку.

Для сухой перегонки дерева можно также воспользоваться прибором, изображенным на рис. 198, в котором для конденсации жидкого погона использован водяной холодильник, а в качестве приемника — колба Вюрца.

Так как газообразные продукты в воде не растворяются, их можно собирать в пробирки (или стеклянные цилиндры) над водой.

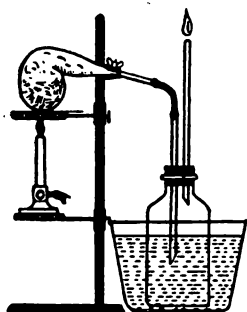
Для сжигания собранных газообразных продуктов к отверстию цилиндра подносят зажженную свечу и, чтобы вытеснить из цилиндра газы, постепенно подливают в цилиндр воду.

Перегонку считают законченной, как только перестанут выделяться из трубки газообразные продукты. По окончании опыта

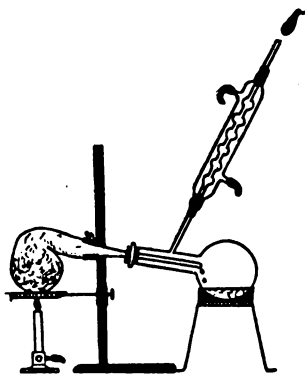
определяют вид, цвет, компактность полученного угля и издаваемый им при ударе звук.

Плотность древесного угля 1,45—1,55, точка воспламенения 300°; он обладает хорошей адсорбционной способностью (ниже, в разделе, посвященном свойствам искусственному аморфного углерода, описываются соответствующие опыты).

Жидкие продукты сливают в градуированный стеклянный цилиндр для наблюдения за разделением их на деготь и водные продукты (древесный уксус) и испытывают их лакмусовой бумагой.



Р и с. 197



Р и с. 198

Если несколько капель жидких продуктов нанести на фильтровальную бумагу, то деготь остается на месте, а водные растворы впитываются бумагой.

После окончания опыта прибор промывают при помощи щелочи и мелких кусочков битого фарфора.

Когда вместо реторты пользуются пробиркой, нагревание начинают со дна пробирки.

При промышленном способе получения древесного угля дрова складывают особым образом и покрывают дерном.

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА И РЕТОРТНОГО УГЛЯ

Коксом называют твердый продукт, остающийся в результате сухой перегонки каменного угля при 1000—1200° без доступа воздуха, а ретортным углем — углеродистый остаток, откладывающийся на горячей поверхности реторты при термическом разложении летучих ароматических углеводородов, содержащихся в гудроне.

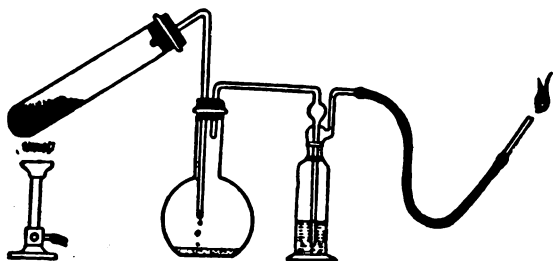
В результате сухой перегонки каменного угля получают газообразные продукты (светильный газ, который можно собрать в ци-

линдр, газометр или зажечь у выхода из отводной трубки), жидкие продукты (имеющие щелочную реакцию) и твердые продукты (кокс, ретортный уголь).

При сухой перегонке каменного угля, богатого летучими веществами, получают светильный газ приблизительно следующего состава: 50% H_2 ; 32% CH_4 ; 9% CO ; 2,5% C_2H_4 ; 2% CO_2 ; 1,25% N_2 ; 1,2% C_6H_6 ; 1,1% NH_3 ; 0,75 H_2S и 0,15% HCN .

Различными методами его очищают от сероводорода, синильной кислоты, аммиака и бензола.

Опыт. Для сухой перегонки каменного угля можно пользоваться прибором, описанным в опыте по сухой перегонке дерева (ретортной



Р и с. 199

из тугоплавкого стекла емкостью 100—150 мл), или прибором, изображенным на рис. 199.

Закрытую с одного конца трубку из тугоплавкого стекла длиной 80 см и диаметром 3 см наполовину заполняют мелкими зернами каменного угля (диаметром 2—3 мм) и при помощи согнутой под углом 75° стеклянной трубки и двух корковых пробок соединяют с пустой колбой. Колбу через промывную склянку, содержащую воду, соединяют с газовой горелкой. В качестве газовой горелки пользуются короткой металлической или стеклянной трубкой длиной 12—15 см и диаметром 0,6—0,8 см.

При сильном нагревании трубки с каменным углем наблюдают конденсацию в колбе жидких продуктов и прохождение через промывную склянку газообразных продуктов, которые можно зажечь у выхода их из газоотводной трубки после того, как из прибора будет удален воздух. После охлаждения прибора жидкие продукты испытывают лакмусом.

Антрацит для сухой перегонки не пригоден, так как не дает светильного газа.

Плотность кокса доходит до 2, температура воспламенения 700°; он компактнее, тверже древесного угля и обладает меньшей адсорбционной способностью.

Ретортный уголь характеризуется большей твердостью; плотность его 1,9—2; хорошо проводит электричество.

По окончании опыта, пользуясь теми же приборами, подвергают сухой перегонке горючий сланец (измельченный до кусочков диаметром 2—3 мм и освобожденный от пыли). Убеждаются, что и в этом случае газообразные продукты горючи; твердый остаток содержит большое количество глины. Последняя находит применение в производстве цемента и асфальта. Жидкие продукты (битуминозный гудрон) являются сырьем для производства целого ряда ценных химических продуктов (лаки, ихтиол и др.).

Животный уголь получают путем обугливания в закрытых сосудах отходов скотобоен: костей, крови. Отличается большой адсорбционной способностью. (Соответствующие опыты проводятся при изучении свойств искусственного аморфного углерода.)

Сажу получают сжиганием при недостаточном доступе воздуха некоторых летучих органических веществ (смолы, нафталина, мазута, ацетилен, метана и др.). Пламя горящих с сильным выделением копоти веществ направляют на охлаждаемые водой металлические поверхности. Сажа не является чистым углем, так как содержит адсорбированные или связанные химически летучие компоненты. Температура воспламенения этого угля 370°, а после нагревания его до 900° в отсутствие воздуха — 475°. Сажу применяют для изготовления типографских красок, туши и красок для кожи, а также в резиновом производстве.

СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

Изучают древесный уголь, кокс, ретортный и костяной уголь. Сравнивают их внешний вид (цвет, структура), компактность, твердость, электропроводность, а также звук, который они издают при ударе.

Определяют плотность различных видов искусственного угля в кусках и порошке по отношению к холодной и горячей воде, а также к холодной концентрированной H_2SO_4 .

Сравнивают температуру воспламенения древесного угля, кокса и сажи.

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО УГЛЯ

Адсорбцией называют способность некоторых веществ, называемых адсорбентами, поглощать на своей поверхности (до некоторого насыщения) другие вещества, с которыми они вступают в соприкосновение. Чем больше удельная поверхность адсорбента, тем больше и его адсорбционная способность.

Животный и растительный уголь является адсорбентом для газов и красящих веществ (поэтому он находит широкое применение в технике в качестве поглощающего материала фильтров). Адсорбционная способность угля может быть увеличена соответствующей обработкой (например, нагреванием угля до 800—1200° в струе водяного пара), в результате которой его общая поверхность сильно увеличивается; такой уголь называют активированным.

Количество поглощаемого адсорбентом газа зависит от свойств адсорбента и природы газа. Чем выше молекулярный вес, температура кипения и критическая температура газа, тем он лучше поглощается. Данные, характеризующие адсорбционную способность угля при температуре 15° и нормальном давлении, приведены в табл. 16.

Таблица 16

Газ	Т. кип., °C	Количество адсорбированного газа, мл на 1 г угля	Критическая температура газа, °C
Сернистый газ	−10,1	380	+157
Хлор	−34	235	+144
Аммиак	−33,4	181	+132
Углекислый газ	−78,5	47,6	+31
Кислород	−182	8,2	−118
Водород	−252,8	4,7	−239,8

Для поглощения газов пользуются крупнозернистым активированным углем с узкими порами, а для обесцвечивания предпочитают порошок активированного угля с крупными порами.

Поглощенные вещества удаляют потом пропусканием через уголь водяного пара под давлением с последующим прокаливанием.

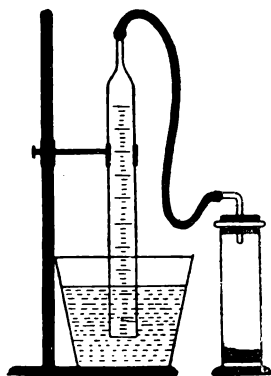
Опыт. *Адсорбция древесным углем паров брома и двуокиси азота.* Сухую и чистую пробирку наполняют парами брома (или двуокисью азота), всыпают щепотку лишенного пыли толченого древесного угля, закрывают резиновой пробкой и встряхивают. Наблюдают исчезновение окраски вследствие адсорбции газа углем.

Опыт. Для экспериментального исследования адсорбционной способности угля и других веществ пользуются прибором Гарина и Гардуса.

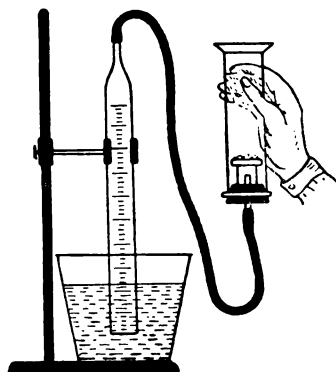
Как показано на рис. 200 и 201, прибор может быть использован как для газов тяжелее воздуха (например, HCl), так и для газов легче воздуха (например, NH₃).

Прибор состоит из суженной на одном конце градуированной трубки (бюретки без крана) емкостью 50—100 мл, соединенной со стеклянным цилиндром емкостью 100—200 мл. Обе части прибора соединяются между собой при помощи резиновой и короткой стеклянной трубки, вставленной в резиновую пробку, которая закрывает цилиндр.

При проведении опыта с газами тяжелее воздуха газ (например, HCl) собирают путем вытеснения воздуха в цилиндре, всыпают в цилиндр ложечку толченого древесного угля и быстро закрывают



Р и с. 200



Р и с. 201

резиновой пробкой с пропущенной через нее короткой стеклянной трубкой. При помощи резиновой трубки соединяют между собой короткую стеклянную и укрепленную в зажиме штатива градуированную трубку, открытый конец которой опущен в стакан с подкрашенной водой (рис. 200).

При встряхивании цилиндра газ адсорбируется углем и вследствие создавшегося вакуума подкрашенная вода в градуированной трубке начинает подниматься вверх.

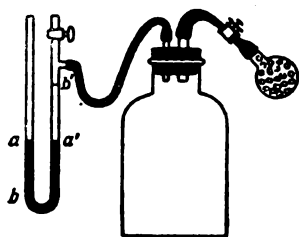
При испытании газов легче воздуха (например, NH_3) газ собирают способом вытеснения воздуха в перевернутый цилиндр, возможно быстрее закрывают его резиновой пробкой с пропущенной через нее стеклянной трубкой. Последняя при помощи резиновой трубки соединена с градуированной трубкой, открытый конец которой опущен в стакан с подкрашенной водой (рис. 201). В этом случае на ту часть резиновой пробки, которая находится внутри цилиндра, укрепляют небольшую корбочку, в которую насыпают ложечку толченого древесного угля.

При встряхивании цилиндра уголь адсорбирует газ и подкрашенная вода из стакана поднимается вверх по градуированной трубке.

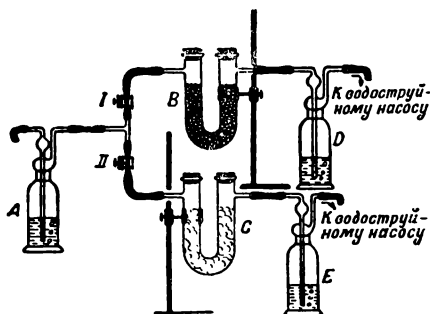
Для опыта берут не слишком большие цилиндры, чтобы в них не засасывалась вода. Предварительно наполненный газом цилиндр можно прикрыть стеклянной пластинкой.

Исследование адсорбционной способности угля или других веществ можно также проводить при помощи прибора, изображенного на рис. 202, пригодного как для газов тяжелее воздуха, так и для газов легче его.

Склянку, наполненную хлористым водородом, аммиаком или другим газом, закрывают резиновой пробкой, через которую должны быть пропущены две короткие стеклянные трубки. Одна из них



Р и с. 202



Р и с. 203

диаметром 1 см при помощи резиновой трубки с винтовым зажимом соединяется с небольшой колбочкой, содержащей активированный уголь. Другую, более узкую, также при помощи резиновой трубки соединяют с манометром.

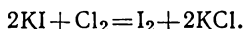
После того как при помощи крана жидкость привели к одному уровню aa' , закрывают кран манометра, открывают винтовой зажим и потряхиванием вводят из колбочки в склянку активированный уголь. Вследствие адсорбции газа углем наблюдают изменение уровня жидкости в манометре (bb').

Опыт. Чтобы показать действие поглощающего фильтра в противогасах, пользуются прибором, собранным в соответствии с рис. 203.

В промывную склянку *A* наливают хлорной воды, а в промывные склянки *D* и *E* такой же емкости наливают приблизительно столько же водного раствора иодистого калия с несколькими каплями крахмального клейстера. В трубку *B* насыпают толченый уголь (размеры частиц с пшеничные зерна, нельзя пользоваться угольным порошком), а в трубку *C* помещают обычную вату.

После сборки прибора закрывают зажим *I*, открывают зажим *II* и при помощи резиновой груши или велосипедного насоса проду-

вают через прибор воздух. Проходя через сосуд *A*, воздух увлекает с собой хлор и через трубку *C* поступает в сосуд *E*, вызывая посинение раствора вследствие образования элементарного иода по уравнению



Затем закрывают зажим *II*, открывают зажим *I* и продувают смесь воздуха с хлором через трубку *B* и сосуд *D*. На этот раз в сосуде *D* никакого изменения цвета не происходит, так как при прохождении хлора через трубку *B* он адсорбируется активированным углем.

Смесь воздуха с хлором можно также пропускать одновременно через трубки *B* и *C* и сосуды *D* и *E*. В этом случае при помощи винтовых зажимов регулируют ток смеси воздуха с хлором, чтобы он равномерно проходил через оба сосуда.

Если ток воздуха очень сильный и уголь насыщен хлором, опыт не удастся, так как уголь не адсорбирует всего хлора и раствор в сосуде *D* окрашивается в синий цвет.

Вместо резиновой груши (или велосипедного насоса) можно воспользоваться аспиратором или водоструйным насосом, подключаемым по очереди к сосудам *E* и *D*. Вместо трубок *B* и *C* можно воспользоваться различными колонками и трубками, применяемыми для осушения газов.

Вместо водного раствора иодистого калия с крахмальным клеестером в сосуды *D* и *E* можно поместить живых насекомых (мух, жуков, бабочек и т. п.). В этом случае насекомые в сосуде *D* продолжают оставаться живыми, а в сосуде *E* гибнут, так как уголь адсорбирует хлор, а вата нет.

Когда воздух накачивают в сосуд *A* резиновой грушей, для проверки скорости прохождения через прибор смеси воздуха с хлором сосуды *D* и *E*, каждый отдельно, при помощи стеклянных трубок соединяют с двумя стаканами, наполовину наполненными водой. Поступление газовой смеси регулируют с помощью винтовых зажимов, а выделяющиеся в стаканах с водой пузырьки газа указывают на скорость его прохождения. Опыт удастся хорошо, когда в обоих стаканах в единицу времени проходит одинаковое число пузырьков газа.

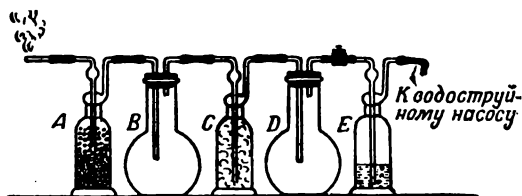
Опыт. Чтобы показать, что вата задерживает дым, а уголь его пропускает, пользуются прибором, собранным в соответствии с рис. 204. Сосуд *A* наполняют мелкозернистым углем, сосуд *C* — ватой, в сосуд *E* наливают воды, а колбы *B* и *D* оставляют пустыми. Вместо сосудов *A* и *C* можно воспользоваться U-образными трубками или осушительными колонками.

Собрав прибор, к сосуду *A* при помощи короткой стеклянной трубки прикрепляют папиросу, а сосуд *E* соединяют с водоструйным насосом.

Позади прибора устанавливают черный экран, зажигают папиросу, включают водоструйный насос, отрегулировав его так, чтобы можно было считать пузырьки газа, проходящие через сосуд *E*, и наблюдают, как дым проходит через уголь в пустую колбу *B*, но задерживается ватой в сосуде *C*, поскольку в колбу *D* он уже не попадает.

Для регулирования проходящего через прибор газа на резиновой трубке между сосудами *D* и *E* укрепляют винтовой зажим.

Опыт. *Адсорбция активированным углем паров бензола.* Прибор собирают согласно рис. 205. Промывную склянку с бензолом соединяют с одной стороны с резиновой грушей, а с другой — со стеклянной трубкой длиной 25—30 см и диаметром 2 см, большая часть



Р и с. 204

которой (15—20 см) заполнена крупнозернистым пористым активированным углем. Трубку закрывают с двух сторон рыхлыми тампонами стеклянной ваты. При большом диаметре трубки для ее соединения с промывной склянкой пользуются резиновой пробкой, если же концы трубки сужены и заканчиваются перетяжками, для соединения применяют резиновые трубки.

Свободный конец трубки с активированным углем закрывают резиновой пробкой с пропущенной через нее узкой и короткой стеклянной трубкой.

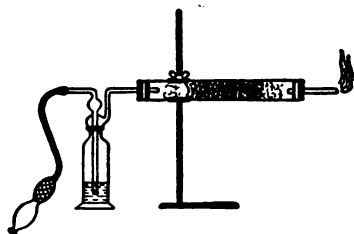
Трубку с активированным углем укрепляют в зажиме штатива в горизонтальном положении и при помощи резиновой груши продувают воздух, предварительно проходящий через промывную склянку с бензолом.

Вначале активированный уголь адсорбирует весь бензол из смеси воздуха с парами бензола, но как только произойдет насыщение активированного угля, начинает ощущаться запах бензола, выделяющегося из прибора.

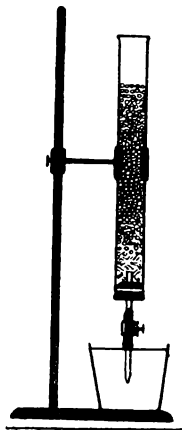
Для удаления паров бензола через насыщенный активированный уголь пропускают горячий водяной пар. Для этой цели нижний конец трубки с насыщенным активированным углем укрепляют в вертикальном положении в шейке колбы, в которую налита вода, а к верхнему концу трубки прикрепляют водяной холодильник.

Трубку с углем можно укрепить также в слегка наклонном положении и присоединить к ее свободному концу холодильник Либиха и приемник. В качестве приемника пользуются колбой Бунзена.

При пропускании горячих водяных паров через активированный уголь они уносят пары бензола, которые конденсируются вместе с водой в холодильнике и собираются в приемнике. Освобожденный от паров бензола и просушенный в сушильном шкафу при 120° активированный уголь вновь становится пригодным для употребления.



Р и с. 205



Р и с. 206

Для переноса паров бензола можно пользоваться чистым водородом вместо воздуха. В этом случае промывную склянку соединяют с постоянным источником чистого водорода. При прохождении смеси водорода с бензолом через активированный уголь адсорбируется главным образом бензол. Убедившись в чистоте проходящего через прибор водорода, его поджигают у выхода из прибора. Вначале водород горит несветящимся голубоватым пламенем, но по мере насыщения активированного угля, когда в пламя начинают попадать пары бензола, оно становится светящимся.

Опыт. Чтобы показать, что поглощающий угольный фильтр адсорбирует красящие и пахучие вещества из растворов, пользуются прибором, изображенным на рис. 206.

Нижний конец стеклянной трубки длиной 40—50 см и диаметром 3—4 см, укрепленной в вертикальном положении в зажиме штатива, закрывают резиновой пробкой, через которую должна быть пропущена короткая и узкая стеклянная трубочка с краном. За неимением трубочки с краном пользуются двумя короткими трубочками одинакового диаметра, соединенными резиновой трубкой, на которой укрепляют винтовой зажим.

В широкую трубку насыпают слой битого стекла (или графита) толщиной 6—7 см, затем трубку почти доверху наполняют толченым углем и добавляют воды, слегка подкрашенной фуксином, метиленовой синью или индиго.

Подставив под трубку пустой стакан, открывают кран или винтовой зажим; вытекающая из трубки вода вследствие адсорбции красителя почти бесцветна. Пропустив несколько раз эту подкрашенную воду через угольный фильтр, получают совершенно бесцветную воду.

Если через этот фильтр пропустить разбавленный раствор индиго, содержащий сероводородную воду, получают обесцвеченный раствор, лишенный запаха.

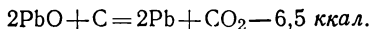
Можно также взбалтывать окрашенные растворы с порошком крупнопористого активированного угля с последующим фильтрованием через обычный фильтр.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННОГО АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

О восстановительных свойствах углерода уже говорилось в опытах получения водорода путем пропускания паров воды через раскаленный уголь, получения сернистого газа нагреванием концентрированной H_2SO_4 с углем, при изучении свойств кислорода, в опытах сжигания угля в кислороде и разложения дымящей HNO_3 раскаленным углем.

Вследствие высокой экзотермичности реакции соединения углерода с кислородом уголь восстанавливает большинство металлических окислов до металлов. Восстановление окислов, характеризующихся большой теплотой образования, протекает только при очень высоких температурах, когда образуется окись углерода. Во многих случаях при высокой температуре углерод соединяется с восстановленным металлом, образуя карбиды.

Опыт. *Восстановление углем окиси свинца.* Реакция восстановления PbO протекает по уравнению

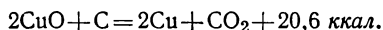


В фарфоровый или железный тигель диаметром 4—5 см насыпают тесную смесь 40 г PbO , 1 г угля и 5 г безводного Na_2SO_3 , играющего роль флюса.

Тигель устанавливают на фарфоровый треугольник, закрывают крышкой и сильно прокаливают в течение 5—10 минут. По окончании восстановления содержимое тигля выливают на металлический лист или на лист асбеста и отделяют образовавшиеся капли свинца.

Без сульфита натрия процесс протекает медленнее и прокаливать приходится дольше.

Опыт. *Восстановление углем окиси меди.* Восстановление CuO протекает по уравнению



Пробирку, содержащую 2 г окиси меди и 0,5 г угольного порошка, закрывают резиновой пробкой с пропущенной через нее изогнутой под углом 75° стеклянной трубкой, свободный конец которой опускают в стакан с раствором Ca(OH)_2 . Пробирку вначале нагревают осторожно, затем сильно прокаливают до тех пор, пока не прекратится выделение пузырьков углекислого газа.

По окончании восстановления вынимают отводную трубку из стакана и убирают горелку. После охлаждения пробирки высыпают ее содержимое в чашку и отделяют крупинки образовавшейся меди.

Медь выбирают пинцетом; можно также сдуть угольный порошок или промыть смесь водой. Крупинки полученной меди имеют матовую поверхность вследствие того, что при остывании происходит окисление меди кислородом воздуха.

Вместо пробирки можно пользоваться железной трубкой с закрытым концом (длиной 30—40 см и диаметром 1,5—2 см), которую нагревают паяльной горелкой.

Углекислый газ, выделяющийся при восстановлении металлического окисла углем, соединяясь в растворе с Ca(OH)_2 , образует белый осадок CaCO_3 . Если не ставят цель показать образование углекислого газа, опыт проводят в фарфоровом тигле с 8 г окиси меди и 2 г угольного порошка.

Вместо зернистой окиси меди можно пользоваться порошком, но тогда, чтобы заметить металлический блеск образовавшейся меди, подвергавшуюся восстановлению смесь по окончании опыта растирают в ступке.

СОЕДИНЕНИЯ УГЛЕРОДА

УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ CO_2 (ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА ИЛИ УГОЛЬНЫЙ АНГИДРИД)

Углекислый газ был открыт в 1648 г. Ван Гельмонтом; состав этого газа точно был установлен исследованиями Дюма и Стаса в 1840 г. Алхимик Парацельс, пользуясь карбонатом натрия и уксусом, впервые приготовил газированную воду.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

В свободном состоянии углекислый газ содержится в количестве 0,03% по объему в атмосферном воздухе.

В природе углекислый газ образуется постоянно при всевозможных процессах окисления органических веществ, например при

дыхании живых организмов, брожении, горении твердых, жидких и газообразных продуктов, гниении растительных и животных остатков. Кроме того, он выбрасывается при вулканических извержениях и выделяется из вод многих минеральных источников.

В связанном состоянии углекислый газ содержится в карбонатах и гидрокарбонатах, из которых в природе чрезвычайно распространен карбонат кальция CaCO_3 (встречающийся в виде известняка, кальцита, мрамора, мела и др.). Из других природных карбонатов можно отметить доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, железный шпат (сидерит) FeCO_3 , смитсонит ZnCO_3 , витерит BaCO_3 , стронцианит SrCO_3 , марганцовый шпат MnCO_3 , церуссит PbCO_3 и др.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ДЕЙСТВИЕМ КИСЛОТ НА КАРБОНАТЫ

Под действием кислот все карбонаты разлагаются с выделением углекислого газа; процесс сопровождается легким шипением. Для получения углекислого газа можно брать различные карбонаты, однако предпочитают пользоваться карбонатом кальция (кусками мрамора).

Чтобы легче было регулировать ток углекислого газа, применяют разбавленные кислоты: HCl удельного веса 1,12 (1 : 1) или 1,19 (1 : 4); H_2SO_4 удельного веса 1,84 (1 : 5); HNO_3 удельного веса 1,4 (1 : 1 или 1 : 2) и 30%-ный раствор CH_3COOH .

Реакции образования углекислого газа при действии кислот на карбонаты протекают на холоду.

Опыт. *Получение постоянного тока углекислого газа при действии разбавленной соляной кислоты на мрамор.* Реакция протекает по уравнению

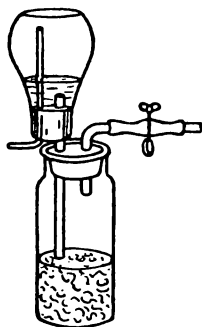


Для получения постоянного тока углекислого газа пользуются следующими приборами: аппаратами Киппа, Вульфа (двугорлой склянкой с капельной воронкой и газоотводной трубкой), колбой Вюрца или Бунзена с капельной воронкой, обычной или конической колбой с капельной воронкой и газоотводной трубкой, аппаратами Сен-Клер Девилля и Факенталя.

Аппарат Факенталя (рис. 207) состоит из широкогорлой банки и конической колбы. На дно банки насыпают слой битого стекла, на который кладут свинцовую сетку с пропущенной через нее трубкой, соединяющей банку с конической колбой. На свинцовую сетку помещают кусочки мрамора.

Сквозь пробку должна проходить еще одна стеклянная трубка с краном или с зажимом на отрезке резиновой трубочки.

В коническую колбу наливают разбавленную HCl и закрывают резиновой пробкой, через которую, кроме трубки, соединяющей коническую колбу с банкой, пропускают еще одну трубку, доходящую почти до дна конической колбы (эта трубка поддерживает



Р и с. 207

в колбе давление, равное атмосферному). Для получения углекислого газа достаточно открыть кран (зажим). При закрытом кране выделение газа прекращается.

Этим аппаратом можно пользоваться и для получения других газов, образующихся на холоду (H_2 , H_2S , SO_2 и др.).

Для получения небольшого количества углекислого газа пользуются пробиркой с газоотводной трубкой. Чтобы убедиться в присутствии углекислого газа, его пропускают через пробирку с растворами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

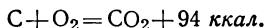
Полученный углекислый газ промывают водой, просушивают концентрированной серной кислотой и собирают в различные сосуды, применяя способ вытеснения воздуха или насыщенного раствора поваренной соли; можно собирать и в пробирки над ртутью. Углекислый газ тяжелее воздуха, а поэтому его собирают в сосуды, которые держат отверстием вверх.

Для получения чистого углекислого газа его пропускают через две промывные склянки: одну с дистиллированной водой и другую с концентрированной H_2SO_4 .

Когда не ставится задача получения тока углекислого газа, а надо лишь открыть карбонат, тогда помещают на часовые стекла по несколько крупинок испытуемого вещества и действуют на них различными разбавленными кислотами. Чтобы показать, что при взаимодействии карбоната с кислотой выделяется углекислый газ, на CaCO_3 в отдельных пробирках действуют разбавленной соляной, серной, азотной и уксусной кислотами или на разные карбонаты действуют одной и той же кислотой.

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА ПРИ СЖИГАНИИ УГЛЯ
ИЛИ ДРУГИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В КИСЛОРОДЕ (ВОЗДУХЕ)**

Реакция протекает по уравнению



Опыт. В цилиндр, наполненный кислородом, вносят раскаленный уголек; уголь сгорает ярким пламенем. Уголь вносят в цилиндр металлическими щипцами или при помощи проволоочки. Чтобы подтвердить образование углекислого газа, после сжигания угля в цилиндр наливают раствор $Ba(OH)_2$ и взбалтывают.

Горение угля в расплавленной бертолетовой соли было показано в опытах по изучению свойств последней.

Над горящей свечой держат некоторое время ламповое стекло; затем осторожно удаляют свечу, закрывают нижнее отверстие стекла пробкой и наливают небольшое количество раствора $Ca(OH)_2$. Закрывают ладонью верхнее отверстие стекла, тщательно взбалтывают и наблюдают выпадение белого осадка $CaCO_3$, образовавшегося вследствие соединения углекислого газа с раствором $Ca(OH)_2$.

Чтобы показать, что образовавшиеся при горении свечи пары воды и углекислый газ весят больше сгоревшей свечи, на чашку теххимических весов устанавливают свечу, а над ней к коромыслу весов подвешивают ламповое стекло, наполненное кусками $NaOH$.

После уравнивания обеих чашек зажигают свечу и замечают, что стрелка весов начинает склоняться в сторону чашки со свечой. Щелочь в ламповом стекле помещают на тщательно укрепленную металлическую сетку.

**ОБРАЗОВАНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В РЕЗУЛЬТАТЕ ПРОЦЕССА
ДЫХАНИЯ РАСТЕНИЙ И ЧЕЛОВЕКА**

Опыт. Чтобы показать, что в результате дыхания растений образуется углекислый газ по уравнению



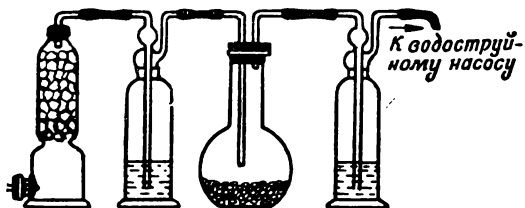
пользуются прибором, изображенным на рис. 208.

Осушительную колонку наполняют пемзой, смоченной концентрированным раствором KOH . На входе и выходе колонки помещают по тампону стеклянной ваты. В обе промывные склянки наливают прозрачный раствор $Ba(OH)_2$, а в колбу помещают проросшие зерна гороха или цветы. Все необходимое для опыта готовят заранее.

Горох готовят следующим образом. В большую плоскую чашку насыпают слой влажных мелких опилок, застилают фильтровальной бумагой, на которую кладут горох. Прикрывают зерна гороха фильтровальной бумагой и на нее снова насыпают слой влажных

опилок. Ставят чашку в теплое место, через 48 часов горох прорастает, и его можно использовать для опыта. После сборки прибора соединяют последнюю промывную склянку с действующим водоструйным насосом.

При пропускании слабого тока воздуха через прибор в первой промывной склянке не отмечается изменений, тогда как во второй



Р и с. 208

склянке вследствие взаимодействия углекислого газа (выделяемого зернами проросшего гороха) с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ образуется белый осадок.

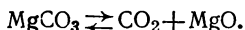
Опыт. Чтобы показать, что при дыхании человека выделяется углекислый газ, выдыхаемый воздух с помощью стеклянной трубки продувают через стакан (или пробирку) с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$; спустя некоторое время в растворе наблюдается образование белого осадка BaCO_3 .

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ, ОСНОВНЫХ И КИСЛЫХ КАРБОНАТОВ

Температуры разложения некоторых нейтральных карбонатов ($^{\circ}\text{C}$):

MnCO_3	FeCO_3	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
327	405	500	850	1130	1300

Опыт. Получение углекислого газа термическим разложением карбоната магния. При температуре выше 500° протекает реакция:



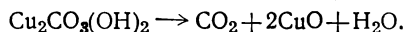
Разложение ведут в тугоплавкой пробирке с газоотводной трубкой, по которой углекислый газ отводится в раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Если термическое разложение карбоната магния ведется с целью получения окиси магния, а не углекислого газа, тогда опыт проводят в фарфоровом тигле. Вместо карбоната магния можно взять карбонат марганца или железа.

Термическое разложение CaCO_3 ведут в тигле или в фарфоровом тигле.

Мрамор и полученную в результате его термического разложения окись кальция CaO испытывают водой, к которой должно быть добавлено несколько капель нейтрального раствора лакмуса.

Опыт. *Получение углекислого газа в результате термического разложения основного карбоната меди.* Уравнение реакции:

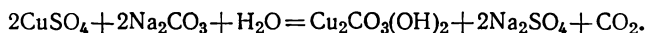


Опыт проводят в пробирке (или небольшой реторте) с газоотводной трубкой, по которой выделяющийся углекислый газ отводится в кристаллизатор с водой, где его собирают в различные сосуды, применяя способ вытеснения воды. Пробирку на одну треть наполняют основным карбонатом меди, закрывают пробкой с пропущенной через нее газоотводной трубкой и укрепляют у самого отверстия в зажиме штатива в слегка наклонном положении отверстием вниз. Укреплять пробирку наклонно следует потому, что при термическом разложении среди прочих продуктов образуется также вода.

Нагревание начинают с середины пробирки и по мере образования черной окиси меди пламя перемещают ко дну пробирки.

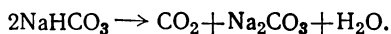
По окончании опыта прекращают нагревание и вынимают газоотводную трубку из кристаллизатора с водой, чтобы предотвратить засасывание воды в горячую пробирку. Если разложение основного карбоната меди проводят в пробирке без газоотводной трубки, пробирку держат почти вертикально и наличие углекислого газа определяют горящей лучинкой, которая гаснет в атмосфере углекислого газа.

Основной карбонат меди получают по уравнению



Растворяют в фарфоровой чашке 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и отдельно 200 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или 110 г безводного Na_2CO_3 . Раствор карбоната натрия при непрерывном помешивании приливают в чашку с сульфатом меди. Смесь не очень сильно нагревают до тех пор, пока не перестанет выделяться углекислый газ. Выпавший в осадок основной карбонат меди отфильтровывают, промывают на фильтре и затем просушивают в эксикаторе на часовом стекле.

Опыт. *Получение углекислого газа при термическом разложении бикарбоната натрия.* Реакция протекает по уравнению



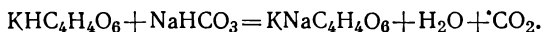
Пробирку, на $\frac{2}{3}$ заполненную бикарбонатом натрия, закрывают пробкой с пропущенной через нее короткой стеклянной трубкой, которую при помощи резиновой трубки присоединяют к небольшому

счетчику пузырьков с концентрированной H_2SO_4 . Счетчик пузырьков емкостью 5—10 мл имеет форму промывной склянки Острогвича (рис. 28).

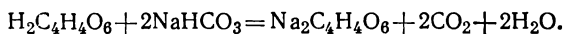
Пробирку у самого отверстия укрепляют в зажиме штатива в горизонтальном положении и ведут нагревание от отверстия ко дну пробирки.

Небольшая промывная склянка с концентрированной серной кислотой служит как для осушения, так и для счета пузырьков углекислого газа, выделяющегося при термическом разложении бикарбоната натрия.

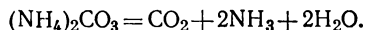
Углекислый газ, выделяющийся при термическом разложении бикарбоната натрия или карбоната аммония, играет важную роль в процессе хлебопечения. При выпечке теста, содержащего небольшое количество бикарбоната натрия, выделяется углекислый газ, поднимающий тесто и делающий его пористым, однако образующаяся при этом сода сообщает тесту щелочной привкус. Применяемые в домашнем хозяйстве пекарские порошки содержат соли органических кислот, которые препятствуют образованию соды Na_2CO_3 . Пекарский порошок содержит кислый тартрат калия, муку и гидрокарбонат натрия. При выпечке теста образуются тартрат калия-натрия (не сообщающий тесту неприятного привкуса), углекислый газ (поднимающий тесто и делающий его пористым) и вода по уравнению



Порошки, применяемые для изготовления лимонада, содержат винную кислоту и двууглекислую соду. В этом случае углекислый газ выделяется в результате следующей реакции:



В кондитерской промышленности иногда применяют карбонат аммония, разлагающийся по уравнению



Однако для выпечки хлеба им не пользуются из-за сообщаемого тесту запаха аммиака.

Если несколько крупинок карбоната аммония взять металлическим шпателем и нагреть над пламенем газовой горелки, соль полностью разлагается и появляется запах аммиака.

СВОЙСТВА ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Двуокись углерода при обычных условиях — бесцветный газ, в полтора раза тяжелее воздуха; она не горит и не поддерживает горения. Двуокись углерода тяжелее воздуха, и поэтому ее можно соби-

рать подобно жидкости в открытые сосуды и переливать из одного сосуда в другой.

Опыт, показывающий, что углекислый газ тяжелее воздуха и не поддерживает горения. В стакан емкостью 3—4 л вставляют картонный кружок, в котором укрепляют в вертикальном положении 4—5 свечей разной величины или проволочную лестничку с 4—5 ступеньками, на каждой из которых устанавливают по небольшой свече. Свечи зажигают и при помощи газоотводной трубки, опущенной почти до дна стакана, впускают в стакан слабый ток CO_2 .

Наблюдают, как гаснут свечи, начиная от нижней по мере наполнения стакана углекислым газом. Последняя свеча, горящая над верхним краем стакана, не гаснет вследствие того, что углекислый газ, наполнив стакан, выливается из него и стекает вниз. Поэтому, когда надо узнать, до какого уровня наполнен тот или иной сосуд углекислым газом, в него медленно опускают укрепленную на проволоке свечу. При попадании в атмосферу углекислого газа свеча гаснет.

Опыт. Гашение углекислым газом горящего бензина. На металлический поднос устанавливают чашку с песком. В песок ставят стакан емкостью 2 л, в который помещают железный тигель высотой 2—3 см и диаметром 2,5 см, содержащий 5—10 мл бензина. Рядом еще до начала опыта ставят возможно больший стакан с углекислым газом или другой какой-либо источник углекислого газа.

Поджигают бензин, бросив в него зажженную спичку, затем с помощью пипетки вводят в тигель небольшое количество воды. Будучи легче воды, бензин всплывает и продолжает гореть. При введении в стакан углекислого газа бензин гаснет. Углекислый газ вводят либо путем переливания его из большого стакана, либо по газоотводной трубке непосредственно от источника углекислого газа.

Углекислый газ применяют для тушения пожаров, при горении бензина, нефти или других жидкостей, которые нельзя тушить водой.

Огнетушители, в которых применяются растворы NaHCO_3 .

Пламя можно погасить путем прекращения подачи горючего, прекращения доступа кислорода и охлаждением горящих материалов ниже температуры их воспламенения.

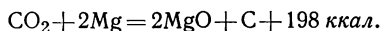
Действие огнетушителя с раствором NaHCO_3 основано на прекращении доступа кислорода и охлаждении горящих материалов ниже температуры их воспламенения.

Почти весь резервуар А огнетушителя (рис. 209) заполнен концентрированным раствором NaHCO_3 , содержащим обычно пенообразующие вещества. В верхней части резервуара А под головкой выходящего наружу поршня находится стеклянная ампула В

с концентрированной серной кислотой. При ударе поршня о пол ампулы с серной кислотой разбивается и начинает выделяться углекислый газ по реакции $\text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Из огнетушителя вырывается сильная струя жидкости, насыщен- ной углекислым газом, которая покрывает пеной горящую поверх- ность. Пена (вследствие испарения воды) охлаждает объятую пла- менем поверхность, а углекислый газ прекращает доступ к ней воздуха. Для тушения пожаров иногда пользуются небольшими бутылками с жидким углекислым газом. Вследствие испарения жидкого углекислого газа горящие вещества охлаждаются, а дос- туп окружающего воздуха прекращается.

Опыт. *Горение магния в углекислом газе.* Уравнение реакции:



Углекислый газ не поддерживает горения веществ, которые при- нято считать горючими (углерода и его соединений), но те вещества, которые обладают большим, чем углерод, химическим сродством к кислороду (магний, цинк, калий и др.), могут гореть в углекис- лом газе.

Стакан емкостью 2,5—3 л с насыпанным на дно слоем песка напол- няют углекислым газом и вносят в него зажженную ленту магния. Магний продолжает гореть в стакане; горение сопровождается потрескиванием, а на внутренних стенках стакана оседает окись магния, смешанная с углем.

Смесь магниевых опилок с твердой углекислотой при соприкосно- вении с горящей магниевой проволокой воспламеняется и сгорает ярким пламенем.

Опыт. *Переливание углекислого газа* (обычное, по желобу и при помощи сифона). Всеми тремя способами углекислый газ можно пере- ливать из одного сосуда в другой, расположенный ниже, совершен- но так же, как переливают жидкости. Проверяют переход углекис- лого газа из одного сосуда в другой при помощи горящей лучинки.

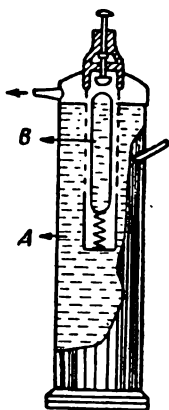
В качестве желоба при переливании пользуются согнутым кар- тоном, а в качестве сифона — стеклянной или резиновой трубкой.

Все три операции выполняют по очереди. Опыт не удастся, если взято слишком малое количество углекислого газа или непра- вильно проведена одна из предшествующих операций.

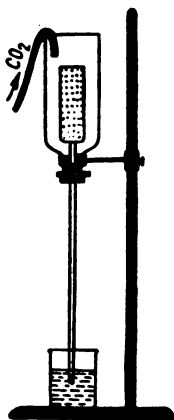
Опыт. *Диффузия углекислого газа.* Пользуясь прибором, изобра- женным на рис. 210, можно показать, что более тяжелые молекулы углекислого газа с меньшей скоростью проникают в пористый гли- нняный цилиндр, чем оттуда уходят молекулы воздуха, вследствие чего в пористом цилиндре снижается давление, и вода из стакана поднимается по стеклянной трубке.

В шейку колокола (или склянки с отрезанным дном) вставляют резиновую пробку с пропущенной через нее стеклянной трубкой, верхний конец которой внутри колокола соединяют с пористым глиняным цилиндром, а нижний конец опускают в стакан с водой, подкрашенной фуксином или метиленовой синью. Колокол укрепляют в штативе в вертикальном положении и наполняют сухим углекислым газом.

Диффузию углекислого газа в воздухе можно также показать, если через каждые 10 минут вносить зажженную лучинку в стаканы емкостью 300 мл, наполненные одновременно углекислым газом.



Р и с. 209



Р и с. 210

По характеру пламени лучинки можно установить, что количество углекислого газа в стакане постепенно уменьшается. Проводить опыт в одном стакане не рекомендуется во избежание возможной ошибки.

Опыт. Растворение углекислого газа в дистиллированной воде в обычных условиях и свойства водного раствора углекислого газа. Растворимость углекислого газа в воде относительно невелика. При давлении 760 мм рт. ст. и температуре 0° в 1 л воды растворяется 1,7 л углекислого газа, при 15°—1 л и при 20°—0,88 л.

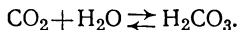
Пробирку наполняют углекислым газом, приливают около $\frac{1}{3}$ пробирки воды, закрывают ладонью и тщательно встряхивают. Ладонь присасывается к пробирке из-за создавшегося раздражения вследствие растворения углекислого газа.

Большой и совершенно сухой стеклянный цилиндр наполняют углекислым газом, применяя способ вытеснения воздуха, затем накрывают стеклянной пластинкой, опускают отверстием вниз

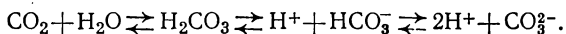
в кристаллизатор с водой, удаляют пластинку и начинают слегка покачивать цилиндр, не вынимая его из воды.

В отличие от подобных же опытов с аммиаком и хлористым водородом в этом опыте цилиндр только наполовину заполняется водой.

При растворении углекислого газа в воде образуется угольная кислота по обратимой реакции



Угольная кислота принадлежит к очень слабым кислотам ($K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$). В растворе она распадается главным образом на ионы H^+ и HCO_3^- ; ионы CO_3^{2-} образуются в ничтожном количестве. Таким образом, в растворе имеют место следующие равновесия:



Слабокислую реакцию водного раствора углекислого газа можно обнаружить, попробовав его на вкус, а также раствором лакмуса.

При нагревании водного раствора углекислого газа равновесие реакций сдвигается влево. Чтобы убедиться в этом, раствор наливают в колбу с отводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. При нагревании колбы происходит выделение CO_2 и в пробирке выпадает осадок BaCO_3 .

Равновесие реакций сдвигается вправо в случае добавления щелочи, связывающей ионы водорода.

Опыт. Растворение углекислого газа в воде под давлением и выделение его при снижении давления. Растворимость углекислого газа в воде увеличивается с повышением давления. Чтобы показать растворение углекислого газа под давлением, пользуются закрытой с одного конца стеклянной трубкой длиной 70—80 см и диаметром 2 см со стенками толщиной 1,5 мм. В трубку плотно вставляют поршень, изготовленный из деревянного стержня меньшего диаметра. Поршень должен быть короче трубки не менее чем на 10—12 см; к концу поршня при помощи болтика и гайки прикрепляют кусочек мягкой резины цилиндрической формы диаметром, близким к внутреннему диаметру стеклянной трубки.

Если изготовленный поршень очень свободно входит в трубку, прижимают немного гайку до тех пор, пока диаметр резинового цилиндра не приобретет нужного размера.

Для облегчения действия поршня его смазывают глицерином или смачивают водой (но ни в коем случае не смазывают вазелином или маслом).

Установив трубку в вертикальном положении отверстием вверх, наливают до высоты 15 см холодной воды, опускают почти до дна узенькую стеклянную трубку, по которой из аппарата Киппа пропускают ток углекислого газа. После заполнения большой трубки углекислым газом вынимают из нее узенькую трубку, не прекра-

щая тока углекислого газа, и немедленно вводят поршень. Сильно сжимают газ и, не отпуская поршня, тщательно взбалтывают раствор в трубке; эту операцию повторяют несколько раз. В результате замечают, что объем газа значительно уменьшился.

Теперь, при поднятии поршня раствор в трубке начинает «кипеть», как газированная вода; это происходит потому, что при поднятии поршня снижается давление и углекислый газ начинает выделяться из раствора.

По окончании опыта поршень тщательно смазывают глицерином и отпускают гайку так, чтобы поршень свободно входил в трубку.

Для демонстрации выделения углекислого газа из водного раствора при снижении давления можно воспользоваться сифоном с газированной водой.

Имеющиеся в продаже сифоны содержат газированную воду под давлением 3—4 *атм* (4 л углекислого газа в 1 л воды приблизительно при 15°).

Если сифон перевернуть вверх дном, нажать на рукоятку и выпустить скопившийся в резервуаре углекислый газ, давление газа в сифоне уравнивается с атмосферным.

Как только в резервуаре понизилось давление, углекислый газ обильно выделяется из раствора; последний начинает «кипеть». Но вскоре наступает равновесие между газообразным и растворенным углекислым газом и «кипение» прекращается.

Чтобы легче было наблюдать за выделением газа, после приведения давления в сосуде к атмосферному давлению сифон переворачивают в нормальное положение.

Этот опыт дает возможность проверить закон Генри, согласно которому объем газа, растворяющийся в данном объеме жидкости, прямо пропорционален давлению газа над жидкостью.

Опыт. Растворение углекислого газа в ацетоне. Взвешивают с точностью до 0,1 г коническую колбу емкостью 100 мл с пробкой. Затем колбу наполняют ацетоном до уровня на 1 см ниже обреза пробки и снова точно взвешивают.

Коническую колбу с ацетоном помещают в охлаждающую смесь воды со льдом и пропускают через нее в течение 20—30 минут слабый ток сухого углекислого газа. Отмечают температуру жидкости в колбе, атмосферное давление и взвешивают колбу с ацетоном, насыщенным углекислым газом. Зная привес, можно рассчитать коэффициент абсорбции, который выражает объем газа в нормальных условиях, растворяющийся в одном объеме жидкости при нормальном атмосферном давлении.

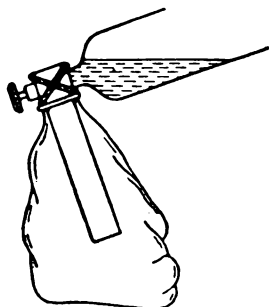
Температура плавления углекислого газа (при 5 *атм*) —56,7°, температура возгонки (при 1 *атм*) —78,5° и критическая температура +31,3°.

Вследствие того что критическая температура углекислого газа выше обычной, его хранят в стальных цилиндрах в жидком состоянии. Под давлением 60 атм углекислый газ сжижается при обычной температуре.

При быстром вылинии жидкого углекислого газа из баллона происходит частичное испарение, поглощающее так много тепла, что жидкий CO_2 превращается в твердую, похожую на снег массу («сухой лед»), возгоняющуюся без плавления при $-78,5^\circ$.

Сухой лед легко образуется по той причине, что давление его паров достигает атмосферного при температуре более низкой, чем температура его плавления.

Опыт. *Получение «снега» из углекислого газа.* К выводному отверстию наклонно поставленного вентиля вниз баллона с жидким



Р и с. 211

углекислым газом подвязывают бумажный цилиндр длиной 30—40 см и диаметром 4 см. На цилиндр надевают полотняный мешок и приоткрывают вентиль (рис. 211). При вытекании жидкого углекислого газа он частично испаряется, а остальная его часть превращается в «снег» из CO_2 .

Мешок развязывают и «снег» деревянной ложкой переносят в сосуд Дьюара или в стакан, изолированный шерстью. Твердый углекислый газ применяют для получения низких температур.

Смесь твердого углекислого газа с легким бензином позволяет получить температуру около -78° , а смесь его с ацетоном — около -82° .

«Снег» из CO_2 можно держать в руке, так как образующийся на поверхности слой газа изолирует его от непосредственного соприкосновения с кожей руки. Но если этот «снег» сильно сжимать между пальцами, происходит обмороживание кожи вследствие замораживания воды в наружных клетках.

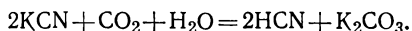
В водной среде углекислый газ вытесняет кремневую и синильную кислоты из их соединений.

Опыт. *Получение поликремневых кислот $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ при пропускании углекислого газа через водный раствор силиката натрия.* При пропускании тока углекислого газа через 10%-ный раствор силиката натрия или калия (жидкое стекло) наблюдают образование бесцветного студенистого осадка смеси кремневых кислот (метакремневой H_2SiO_3 , ортокремневой H_4SiO_4 и поликремневых).

Опыт проводят в пробирке.

Имеющееся в продаже жидкое стекло является водным 20—40%-ным раствором Na_2SiO_3 .

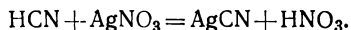
Опыт. *Вытеснение углекислым газом цианистого водорода из водных растворов цианистого натрия или калия.* Уравнение реакции:



Для опыта пользуются тремя пробирками. В первую пробирку наливают раствор HCl (1 : 1) и бросают несколько кусочков мрамора, во вторую наливают раствор KCN или NaCN и в третью — разбавленный раствор AgNO_3 . Пробирки соединяют между собой при помощи корковых пробок и стеклянных трубок. Прибор собирают тщательно и опыт проводят крайне осторожно (HCN — сильнейший яд!).

Первая трубка, по которой проходит углекислый газ, начинается у нижнего обреза пробки в первой пробирке и доходит почти до дна пробирки с раствором цианистого калия (натрия), а трубка, по которой проходит цианистый водород, начинается у нижнего обреза пробки во второй пробирке и доходит почти до дна пробирки с раствором AgNO_3 . Третья пробирка при помощи короткой стеклянной трубки сообщается с внешним воздухом.

Образующийся в первой пробирке углекислый газ вытесняет из второй пробирки цианистый водород, который в третьей пробирке, вступая в реакцию с находящимся в растворе AgNO_3 , образует белый осадок цианистого серебра по реакции



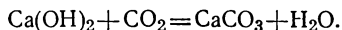
ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Углекислый газ применяется для производства соды аммиачным способом, для газирования фруктовых соков, вина, пива и других напитков, в сахарной промышленности, в химических лабораториях и для хранения скоропортящихся продуктов.

СОЛИ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

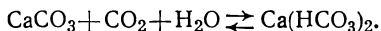
Угольная кислота образует нормальные и кислые соли; первые называют карбонатами, вторые — гидрокарбонатами (или бикарбонатами). С некоторыми металлами образуются основные соли.

Опыт. *Получение карбоната и гидрокарбоната кальция.* Если через колбу, заполненную кусками гашеной извести Ca(OH)_2 , пропускать сильный ток углекислого газа, то вследствие экзотермической реакции образования карбоната кальция с выделением воды происходит сильное разогревание колбы и на ее внутренних стенках конденсируются капельки воды. Уравнение реакции:



При пропускании CO_2 через разбавленный раствор Ca(OH)_2 наблюдают образование белого осадка CaCO_3 , который образуется по той же реакции.

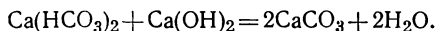
Если продолжать пропускание углекислого газа или добавить насыщенного водного раствора CO_2 , карбонат кальция растворяется вследствие образования бикарбоната кальция по уравнению



При нагревании (или хранении) прозрачного раствора бикарбоната кальция выпадает осадок карбоната кальция в результате обратной реакции



То же самое происходит при добавлении раствора Ca(OH)_2 :



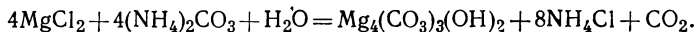
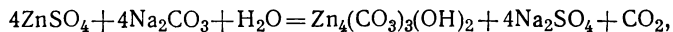
РАСТВОРИМОСТЬ КАРБОНАТОВ

Карбонаты щелочных металлов и аммония ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) растворимы в воде, карбонаты других металлов почти не растворимы.

Растворяются в воде также гидрокарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Трудно растворяются в воде основные карбонаты (например, меди, цинка, магния).

Опыт. *Получение труднорастворимых нормальных и основных карбонатов.* Труднорастворимые нормальные карбонаты можно получить при реакции обмена растворимых соединений кальция, стронция, бария и др. с растворами Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Основные карбонаты различного состава получают действием на растворимые соли цинка, меди, магния и др. растворами Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по уравнениям:



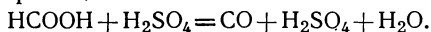
Получение основного карбоната меди при термическом разложении карбонатов было описано в опытах получения CO_2 .

ОКИСЬ УГЛЕРОДА CO

ПОЛУЧЕНИЕ

Вследствие ядовитости окиси углерода все опыты получения и исследования ее свойств производят под тягой.

Окись углерода можно получить в результате разложения муравьиной кислоты, нагретой до 70—80° в присутствии серной кислоты по реакции



Серная кислота в этой реакции действует как водоотнимающее средство.

Опыт. *Получение и сжигание окиси углерода.* Для получения и собирания окиси углерода пользуются колбой Вюрца емкостью 150 мл со вставленной в горлышко капельной воронкой и присоединенной газоотводной трубкой, по которой полученная окись углерода направляется в кристаллизатор с водой, где ее собирают в различные сосуды.

В колбу Вюрца наливают около 40 мл концентрированной H_2SO_4 (уд. вес 1,84), а в капельную воронку—10—20 мл HCOOH (уд. вес 1,2).

Серную кислоту нагревают до 70—80° и затем по каплям вводят в колбу HCOOH . После удаления из колбы Вюрца воздуха выделяющуюся окись углерода собирают, применяя способ вытеснения воды, в цилиндры, пробирки или газометры.

Ток окиси углерода можно легко отрегулировать ускорением или замедлением ввода капель HCOOH в колбу.

Когда вместо муравьиной кислоты берут микрокристаллический формиат натрия, то пользуются простой колбой с отводной трубкой. В этом случае формиат натрия и серную кислоту вводят в колбу одновременно и затем нагревают.

На воздухе окись углерода воспламеняется при 700° и сгорает голубоватым пламенем с образованием углекислого газа:



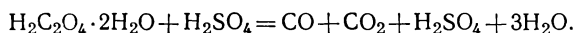
Реакция протекает только в присутствии следов воды.

Окись углерода поджигают у отверстия цилиндра, подливая в него при помощи длинной воронки воду, пока не будет вытеснен весь газ. Подержав над пламенем горячей окиси углерода стакан, смоченный раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$, убеждаются в присутствии углекислого газа. При внесении в цилиндр с окисью углерода прикрепленной к концу проволоки горячей свечи наблюдают, как воспламеняется газ у отверстия цилиндра; при этом свеча внутри цилиндра гаснет, поскольку окись углерода не поддерживает горения.

После удаления из прибора воздуха окись углерода можно поджечь непосредственно у конца слегка оттянутой газоотводной трубки или приблизить трубку к одной из газовых горелок.

Смесь окиси углерода с воздухом при поджигании взрывается, если в ней содержится от 16 до 75% окиси углерода по объему.

Окись углерода можно получить в результате разложения щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании ее с концентрированной H_2SO_4 . Уравнение реакции:



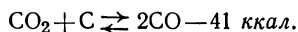
Серная кислота в этой реакции действует как водоотнимающее средство. Получаемая этим способом окись углерода содержит смеси углекислого газа и паров воды.

Опыт. Получение и очистка окиси углерода. Для получения постоянного тока окиси углерода опыт проводят в колбе Вюрца емкостью 250 мл с капельной воронкой или в обычной колбе такого же размера с капельной воронкой и газоотводной трубкой.

В реакционный сосуд помещают 30 г сухой щавелевой кислоты и через капельную воронку приливают 200 г концентрированной H_2SO_4 . При нагревании реакционного сосуда получают смесь CO , CO_2 и паров воды.

Для очистки смесь пропускают через промывную склянку с раствором KOH , в котором поглощается углекислый газ, и затем через осушительную колонку с безводным CaCl_2 , в которой поглощаются пары воды. Если надо показать только образование окиси углерода, опыт проделывают в пробирке, нагревая небольшое количество щавелевой кислоты с концентрированной серной кислотой. К пробирке с нагретой смесью подносят зажженную спичку и наблюдают воспламенение и горение окиси углерода голубым пламенем.

Получение окиси углерода восстановлением углекислого газа раскаленным углем. Уравнение реакции:



При температуре ниже 400—450° равновесие реакции смещено влево; дальнейшее повышение температуры приводит к быстрому смещению равновесия вправо. При 800° уже около 90% углекислого газа превращается в окись углерода.

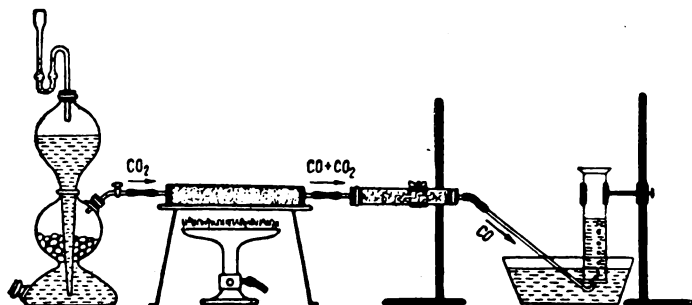
Эта реакция позволяет получать окись углерода путем пропускания углекислого газа через железную (фарфоровую или тугоплавкую стеклянную) трубку с раскаленным углем.

Опыт. Получение окиси углерода. Прибор собирают в соответствии с рис. 212. Аппарат Киппа через промывную склянку (на рисунке

не показана) соединяют с тугоплавкой трубкой, а последнюю через хлоркальцевую трубку или осушительную колонку, наполненную натронной известью, соединяют с газоотводной трубкой, по которой окись углерода поступает в кристаллизатор с водой.

Промывная склянка с концентрированной H_2SO_4 служит для осушения поступающего из аппарата углекислого газа и одновременно указывает на скорость прохождения газа через прибор.

В железную (фарфоровую или стеклянную) трубку длиной 50 см и диаметром 1 см со стенками толщиной 1 мм помещают слой древесного угля (или кокса), ограниченный с обеих сторон пробками



Р и с. 212

изготовленными из свернутой железной сетки. Уголь должен быть измелченным и просеянным (диаметр частиц 1—3 мм).

Оба конца тугоплавкой трубки закрывают асбестовыми пробками или пробками из асбестовой ваты с гипсом, в которые вставляют стеклянные трубки, служащие для соединения с другими частями прибора. При более длинных тугоплавких трубках можно пользоваться корковыми пробками, обернутыми мокрой тряпочкой.

Измелченную и просеянную натронную известь (диаметр частиц 3—4 мм) помещают в стеклянную трубку длиной 20 см и диаметром 2 см или в U-образную трубку.

В начале опыта паяльной горелкой раскачивают уголь на участке около 10 см и затем пропускают из аппарата Киппа ток углекислого газа. При прохождении через раскаленный уголь большая часть углекислого газа восстанавливается до окиси углерода. Невосстановленный углекислый газ поглощается натронной известью (поэтому ею пользуются только для одного опыта). После удаления воздуха из прибора окись углерода собирают в кристаллизаторе над водой в различные сосуды. Присутствие окиси углерода открывают зажженной лучинкой. Окись углерода можно зажечь и непо-

средственно у конца газоотводной трубки после того, как из прибора будет удален воздух.

По окончании опыта прекращают нагревание тугоплавкой трубки и продолжают пропускать углекислый газ, чтобы удалить из прибора остатки окиси углерода.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В обычных условиях окись углерода — бесцветный без запаха и вкуса очень ядовитый газ. Ядовитость окиси углерода объясняется тем, что она легко соединяется с гемоглобином крови. Опыты с окисью углерода производят под тягой. Следует учитывать, что 15-минутное вдыхание воздуха, содержащего всего лишь 0,3% CO, вызывает смерть.

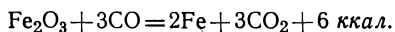
Окись углерода немного легче воздуха; молекулярный вес ее 28, т. пл. —207°, т. кип. —190°, критическая температура —139° и критическое давление 34,6 атм.

В воде окись углерода растворима очень мало (1 л воды при 0° С растворяет 35 мл газа), поэтому ее собирают в различные сосуды, применяя способ вытеснения воды.

С химической стороны окись углерода характеризуется восстановительными свойствами и склонностью к реакциям присоединения.

Воспламенение и горение окиси углерода рассматривалось в опыте ее получения при разложении HCOOH концентрированной серной кислотой.

Опыт. *Восстановление окиси железа окисью углерода.* Уравнение реакции:

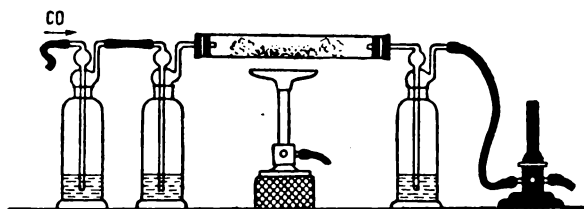


Восстановление протекает при нагревании в тугоплавкой стеклянной трубке, соединенной с одной стороны через две промывные склянки с источником окиси углерода, а с другой стороны через промывную склянку с резиновой и короткой стеклянной трубкой, которую можно ввести в отверстие для воздуха в горелке Бунзена (рис. 213). Последнюю промывную склянку можно также при помощи короткой резиновой трубки соединить с согнутой под прямым углом стеклянной трубкой со слегка оттянутым свободным концом.

Тугоплавкую трубку длиной 20 см и диаметром 1,5 см закрывают с обоих концов асбестовыми пробками (или пробками из стеклянной ваты с гипсом), в которые вставляют трубки промывных склянок. Можно также пользоваться тугоплавкой стеклянной трубкой с шариком со слегка оттянутыми концами, которые облегчают соединение ее при помощи резиновых трубок с промывными склянками.

В тугоплавкую трубку насыпают небольшой слой окиси железа и с обоих концов закрывают тампонами из стеклянной ваты. В первую промывную склянку наливают концентрированный раствор NaOH , а во вторую и третью — раствор Ba(OH)_2 .

Сильным током окиси углерода удаляют из прибора воздух. Убедившись, что выходящая из прибора окись углерода не содержит примеси воздуха, уменьшают поступление CO и конец стеклянной трубочки, по которой из прибора выходит окись углерода,



Р и с. 213

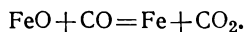
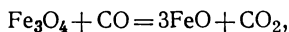
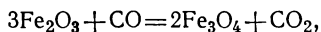
вводят в отверстие для воздуха горелки Бунзена или просто поджигают газ у отверстия трубки.

При нагревании окиси железа в токе окиси углерода через некоторое время появляется восстановленное железо черного цвета. Выделяющийся при этом углекислый газ образует в следующей за тугоплавкой трубкой промывной склянке белый осадок BaCO_3 . Раствор Ba(OH)_2 в промывной склянке, предшествующей тугоплавкой трубке, остается прозрачным.

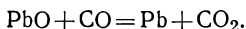
По окончании опыта железо охлаждают в слабом токе окиси углерода, которая продолжает гореть у выхода из прибора. После остывания железа прекращают ток окиси углерода и разбирают прибор, не вынимая его из-под тяги. Если окись углерода получали разложением муравьиной или щавелевой кислоты концентрированной серной кислотой, то для полного удаления окиси углерода из реакционного сосуда по окончании опыта его наполняют водой.

Восстановленное железо испытывают магнитом и действием разбавленных серной и соляной кислот.

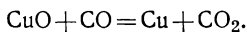
Реакция восстановления окиси железа окисью углерода имеет очень важное значение, так как она лежит в основе процесса восстановления, протекающего в металлургических печах — домнах. При этом идут следующие реакции:



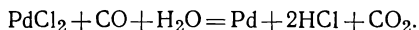
Аналогичные реакции протекают и в том случае, если вместо окиси железа взять окись свинца PbO или окись меди CuO . При нагревании окиси свинца в токе CO образуется расплавленный металлический свинец в виде капелек. Уравнение реакции:



Восстановление окиси меди протекает по уравнению



Опыт. *Восстановление хлористого палладия окисью углерода при комнатной температуре.* Реакция протекает по уравнению

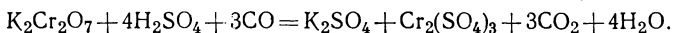
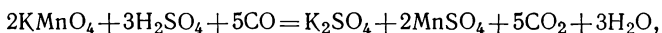


Этой реакцией пользуются для открытия следов окиси углерода в какой-либо газовой смеси.

Металлический палладий серого цвета выделяется из раствора $PdCl_2$, если пропускать через него ток окиси углерода или поднести полоску фильтровальной бумаги, смоченной тем же раствором, к трубке, из которой выделяется окись углерода.

Окись углерода восстанавливают при обычной температуре в растворе соли золота, платины и некоторых других металлов.

Опыт. *Окисление в кислой среде окиси углерода перманганатом калия в присутствии мелко раздробленного серебра и бихроматом калия в присутствии солей ртути.* При этом мелко раздробленное серебро и соли ртути играют роль катализаторов. Реакция протекает по уравнениям:

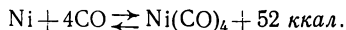
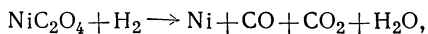


Опыты проводят в пробирках и наблюдают за изменением цвета растворов.

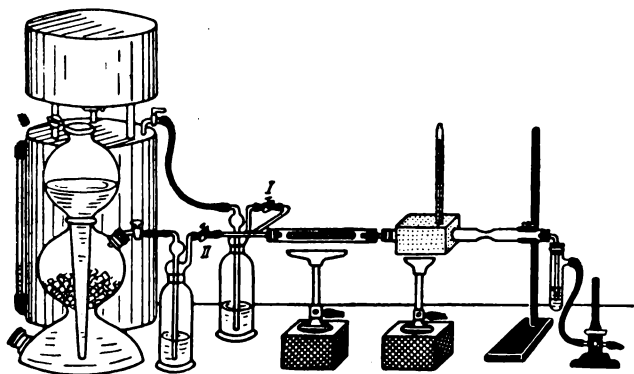
Опыт. *Образование некоторых комплексных соединений, устойчивых только в растворе.* При пропускании окиси углерода через раствор Ag_2SO_4 в крепкой серной кислоте образуется соединение $Ag_2SO_4 \cdot CO$, а при пропускании ее через раствор $CuCl$ в крепкой соляной кислоте или через аммиачный раствор $CuCl$ образуется соединение $CuCl \cdot CO$. При нагревании растворов полученных соединений выделяется свободная окись углерода.

Раствор $CuCl$ в соляной кислоте, а также ее аммиачный раствор применяются при анализе газов для поглощения CO .

Опыт. *Получение тетракарбонила никеля.* Реакция присоединения окиси углерода к никелю протекает по схеме



Прибор собирают в соответствии с рис. 214. Источником чистой окиси углерода служит большой газометр, а постоянным источником водорода — аппарат Киппа. В промывную склянку, присоединенную к газометру, наливают концентрированный раствор КОН, а в склянку, присоединенную к аппарату Киппа, — концентрированную H_2SO_4 . Обе промывные склянки при помощи тройника присоединяют к тугоплавкой стеклянной трубке длиной 20 см, в которую помещают валик из медной сетки длиной около 10 см. Тугоплавкую трубку обертывают медной или железной сеткой



Р и с. 214

и соединяют с реакционной трубкой из обыкновенного стекла длиной 30 см и диаметром 1,2—1,5 см, на которой на расстоянии 20 см имеется сужение диаметром 0,3—0,5 см. Пробирку с боковой трубкой, в которую налита вода, при помощи небольшой узкой трубки соединяют с реакционной трубкой. К боковой трубке пробирки присоединяют резиновую трубку со стеклянным наконечником, который вводят в отверстие для воздуха горелки Бунзена.

В более длинную часть реакционной трубки помещают заполнитель, занимающий 18 см трубки и состоящий из стеклянной ваты с нанесенными на нее 3—5 г оксалата никеля NiC_2O_4 , а короткую ее часть (после сужения) подвергают тщательной очистке. На более длинную часть трубки надевают асбестовую коробку, в которую вставляют термометр.

Собрав прибор, открывают зажим I, закрывают зажим II и пропускают через прибор ток окиси углерода. После удаления из прибора воздуха выходящие из прибора газы вводят в отверстие для воздуха горящей горелки Бунзена. Когда пламя газовой горелки окрасится в интенсивно голубой цвет, закрывают зажим I, прекращая ток окиси углерода, открывают зажим II и пропускают

через прибор сильный ток водорода. Убедившись в чистоте выходящего из прибора водорода, доводят до красного каления валик из медной сетки, сдвигают вправо асбестовую коробку на реакционной трубке и возможно быстрее нагревают наполнитель с оксалатом никеля до тех пор, пока оксалат не будет восстановлен до металлического никеля темного цвета. Нагревают до 300—350° с тем, чтобы получаемый восстановленный никель не подвергался раскаливанию.

После восстановления никеля асбестовую коробку сдвигают на наполнитель и прогревают трубку светящимся пламенем горелки, чтобы сконденсировавшиеся в трубке капли воды перегнать в пробирку с боковой трубкой. Дают прибору остыть до 70—80° в слабом токе водорода. Закрывают зажим II, открывают зажим I и пропускают слабый ток окиси углерода через раскаленный валик из медной сетки. Выходящие из прибора газы направляют в отверстие для воздуха горячей горелки Бунзена. Когда пламя газовой горелки станет ярким, вносят в него холодную фарфоровую чашку. На стенках чашки вследствие разложения тетракарбонила никеля образуется черный налет металлического никеля.

При очень слабом нагревании короткой части реакционной трубки пламя газовой горелки теряет яркость, а на внутренних стенках трубки образуется блестящее металлическое зеркало.

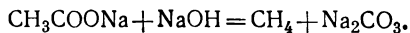
По окончании опыта прекращают ток окиси углерода, закрывают зажим I, открывают зажим II и пропускают через прибор слабый ток водорода до полного охлаждения прибора.

Вследствие того что карбонил никеля весьма ядовит, газы, выходящие из прибора, сжигают в горелке Бунзена; свободное выделение их из прибора (даже под тягой) недопустимо. Необходимо также быть осторожным при разборке прибора, чтобы исключить возможность вдыхания окиси углерода.

МЕТАН CH_4

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Опыт. *Получение метана нагреванием смеси сплавленного ацетата натрия с натронной известью.* Уравнение реакции:

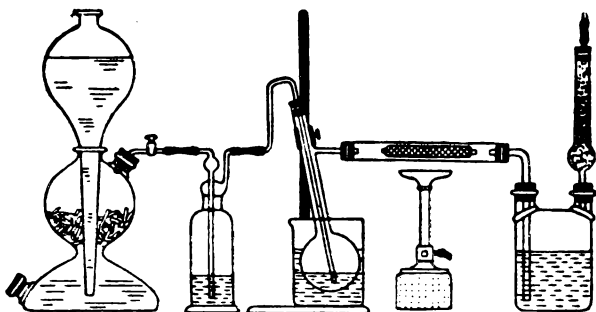


Натронную известь получают прокаливанием негашеной извести с сухим гидратом окиси натрия, взятыми в отношении 2 : 1 по весу. Натронная известь имеет то преимущество, что она легко превращается в однородный порошок, и это облегчает взаимодействие щелочи с ацетатом.

Опыт проводят в небольшой тугоплавкой реторте (или пробирке) с отводной трубкой, по которой газ отводится в кристаллизатор с водой.

В фарфоровой ступке тщательно измельчают 3—4 г сплавленного ацетата натрия и 12—16 г натронной извести. Смесь высыпают в реторту и нагревают. Выделяющийся метан собирают над водой в толстостенные цилиндры.

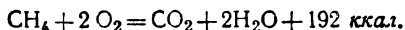
В обычных условиях метан — бесцветный газ без запаха и вкуса, малорастворимый в воде (поэтому его собирают над водой). Чистый



Р и с. 215

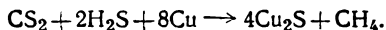
метан на воздухе горит спокойно. Смесь его с воздухом (практически в любых соотношениях) взрывоопасна.

Горение метана происходит по уравнению



Показать спокойное горение чистого метана можно следующим образом. Наполненный метаном толстостенный цилиндр закрывают под водой стеклянной пластинкой, вынимают из кристаллизатора и подносят к пламени горячей газовой горелки. Если метан собирают над водой в толстостенный цилиндр, в котором, кроме воды, содержался и воздух, получается взрывчатая смесь, которую можно поджечь, предварительно обернув цилиндр мокрым полотенцем.

Опыт. Получение метана по способу Берто. Уравнение реакции:



Прибор собирают под тягой в соответствии с рис. 215. Аппарат Киппа, в котором получают H_2S , через промывную склянку с глицирином соединяют с длиннгорлой колбой Вюрца, содержащей CS_2 . Колбу Вюрца помещают в пустой стакан. Боковую трубку колбы Вюрца соединяют с тугоплавкой трубкой длиной 20 см, в которую помещают валик из свежевосстановленной медной сетки.

Другой конец тугоплавкой трубки соединяют с двугорлой склянкой, содержащей технический NaOH. Для второго горлышка двугорлой склянки готовят хлоркальциевую трубку длиной 20 см, шарик которой заполняют стеклянной ватой, посыпанной активированным углем, а на свободный конец надевают кварцевую или латунную трубочку.

В начале опыта во второе горлышко двугорлой склянки вставляют прямую стеклянную трубку длиной 10 см. Хлоркальциевая трубка в это время остается отключенной, и оба конца ее должны быть закрыты резиновыми трубками со вставленными в них стеклянными палочками.

Сильным током H_2S из прибора удаляют воздух. Убедившись, что выходящий из прибора газ не взрывает, во второе горлышко двугорлой склянки вставляют хлоркальциевую трубку с активированным углем и нагревают валик из медной сетки до темно-красного каления. Затем, подлив в стакан воды, нагретой до 50—60°, можно поджигать метан у конца кварцевой или латунной трубки.

Поступление H_2S регулируют таким образом, чтобы пламя горящего метана было большим и бесцветным. После гашения пламени проверяют при помощи фильтровальной бумаги, смоченной уксусом свинца, содержание H_2S в газе, выходящем из прибора.

По окончании опыта наливают в стакан холодной воды, чтобы охладить CS_2 , и дают остыть прибору в слабом токе H_2S . При разбавлении прибора гасят все газовые горелки.

АЦЕТИЛЕН $HC \equiv CH$

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Опыт. *Получение ацетилена из элементов.* Реакция протекает по уравнению



Получение и свойства ацетиленидов меди Cu_2C_2 и серебра Ag_2C_2 .

Прибор собирают в соответствии с рис. 216. На кольцо штатива, обмотанное асбестовым шнуром, устанавливают колбу диаметром 15 см с четырьмя тубусами и укрепляют ее сверху в зажиме штатива. Все четыре тубуса закрывают эластичными резиновыми пробками.

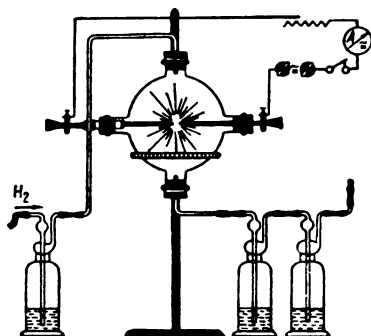
Трубки, которые служат для подачи и удаления газа из колбы, должны заканчиваться внутри колбы у самого обреза пробки.

Один из угольных электродов, введенный в колбу непосредственно через пробку, должен быть закреплен неподвижно, второй,

введенный сквозь вставленную в пробку стеклянную трубку, подвижен.

На стеклянную трубку с электродом плотно надевают эластичную резиновую трубку длиной 5—6 см. На внешние концы электродов надевают просверленные до половины корковые пробки. Расстояние между концами электродов устанавливают так, чтобы можно было легко передвигать подвижный электрод.

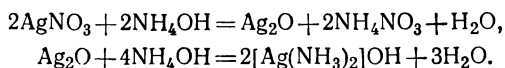
Левую промывную склянку, в которую наливают концентрированную H_2SO_4 , соединяют с источником водорода (баллоном).



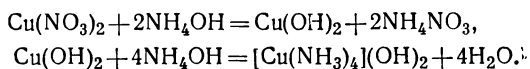
Р и с. 216

Первая промывная склянка справа должна содержать аммиачный раствор меди, вторая — аммиачный раствор AgNO_3 . В свободный конец отводной трубки последней промывной склянки вставляют короткую латунную или кварцевую трубочку. Электрическая схема указана на рисунке.

Для получения аммиачного раствора серебра 3%-ный раствор AgNO_3 непрерывно взбалтывают с разбавленным раствором аммиака до тех пор, пока не растворится образовавшийся вначале осадок. При этом протекают следующие реакции:



Медно-аммиачный раствор образуется по реакциям:



В небольшом количестве воды растворяют 1 г нитрата меди и добавляют 20%-ного раствора аммиака до тех пор, пока не растворится образовавшийся вначале осадок. В раствор, имеющий цвет лазури, добавляют 3 г твердого солянокислого гидроксилamina

$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ и взбалтывают, пока он не обесцветится, после чего доливают водой до 50 мл. Раствор вливают в колбу на 75 мл, вставляют в нее медную спираль и закрывают колбу пробкой. Этот раствор можно использовать в качестве реактива; в этом случае к нему следует добавить 10 мл 20%-ного раствора желатина и разбавить до объема 100 мл.

Для проведения опыта наливают реактивы в обе промывные склянки и сильным током водорода удаляют из прибора воздух. Когда после самой тщательной проверки будет полная уверенность в чистоте выходящего из прибора газа, ослабляют ток водорода и поджигают газ у выхода из прибора. Если водород горит спокойно и дает пламя высотой 2—3 см, включают ток и сближают электроды, пока не образуется электрическая дуга 5 а). Поступление водорода регулируют таким образом, чтобы он продолжал гореть у выхода из прибора.

За ходом опыта ведут тщательное наблюдение и в случае каких-либо неполадок немедленно выключают ток. Наблюдение ведут в темных очках, чтобы не повредить зрение из-за очень яркого света электрической дуги.

По истечении короткого времени в обеих промывных склянках выпадает осадок, а пламя водорода становится ярким. Когда образовалось достаточное количество осадка, выключают электрический ток и отделяют от прибора последние две промывные склянки.

Через оставшуюся часть прибора продолжают пропускать слабый ток водорода до полного охлаждения колбы. Только после этого ее разрешается открывать.

Содержимое промывных склянок (каждой отдельно) переносят на фильтр и промывают водой.

Осадок ацетиленида одновалентной меди имеет коричнево-красный цвет, а серебра — белый. Высушенные ацетилениды являются чрезвычайно взрывчатыми, поэтому при переносе осадков на фильтр промывные склянки наполняют водой, чтобы остатки ацетиленидов не высохли на стенках сосудов.

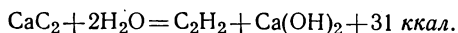
Чтобы показать взрывчатость ацетиленидов, берут на кончике ножа крупинку промытого водой влажного осадка и вносят его в пламя газовой горелки или такую же крупинку осадка после промывки его спиртом и эфиром и просушки на воздухе кладут на кусок железа и ударяют молотком.

Остаток ацетиленидов уничтожают путем растворения в соляной кислоте.

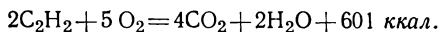
Чистый ацетилен — бесцветный газ со слабым характерным запахом, довольно хорошо растворимый в воде и очень хорошо в ацетоне.

Ацетилен может разлагаться со взрывом, однако эта реакция в обычных условиях с газообразным ацетиленом не происходит.

Опыт. *Получение ацетилена при действии воды на карбид кальция.* Уравнение реакции:



В сухую пробирку с просверленным дном помещают 2—3 кусочка карбида кальция и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой. При погружении пробирки в стакан с водой сразу же начинается бурное выделение газа. Когда воздух из пробирки будет вытеснен, подносят спичку к газоотводной трубке. Ацетилен сгорает по уравнению



Если ацетилен пропустить через пробирку с аммиачным раствором AgNO_3 или меди (I), образуются описанные в предыдущем опыте ацетилениды.

СЕРОУГЛЕРОД CS_2

СВОЙСТВА

Сероуглерод — бесцветная, очень летучая (т. кип. 46°), легко воспламеняющаяся, весьма ядовитая жидкость. Чистый сероуглерод обладает приятным запахом, а загрязненный пахнет весьма неприятно (напоминает запах гнилой капусты). Это очень хороший растворитель для иода, брома, серы, белого фосфора, жиров, смол, резины и других веществ. При пропускании паров сероуглерода через раскаленные окислы металлов получают сульфиды соответствующих металлов.

Сероуглерод почти не растворим в воде и не реагирует с ней в обычных условиях. (Сероуглерод отделяют от воды при помощи делительной воронки.) Под действием света сероуглерод постепенно разлагается, окрашиваясь в желтый цвет.

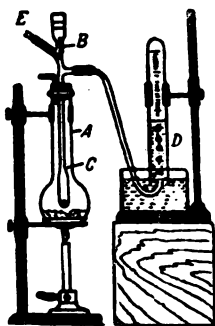
При фильтровании сероуглерода во влажном воздухе на фильтре образуется кристаллический налет гидрата сероуглерода, соответствующего формуле $2\text{CS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Опыт. *Определение молекулярного веса сероуглерода.* Прибор Виктора Мейера (рис. 217) позволяет на основе закона Авогадро определять молекулярные веса паров жидких и легколетучих твердых веществ.

В сосуд *A* наливают воду или жидкость, кипящую при температуре более высокой, чем температура кипения исследуемого вещества. При нагревании этой жидкости до кипения относительно высокая температура установится во всем пространстве сосуда *A*.

В тонкостенную стеклянную ампулу *B* наливают точно взвешенное количество вещества, молекулярный вес которого определяют (например, сероуглерода); затем при помощи стеклянной

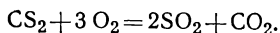
палочки *E*, плотно вставленной в резиновую трубку, ампулу *B* укрепляют в подвешенном состоянии. При вытягивании наружу стеклянной палочки *E* ампула падает в нагретое пространство *C* и разбивается. Сероуглерод, не разлагаясь, превращается в пар и вытесняет в предварительно заполненный водой градуированный цилиндр *D* такой объем воздуха, который равен объему пара сероуглерода. По окончании опыта объем вытесненного воздуха приводят к нормальным условиям и рассчитывают плотность сероуглерода и его молекулярный вес в парообразном состоянии. Если



Р и с. 217

сосуд *A* заменить электрической печью, а сосуд *C* — каким-либо тугоплавким сосудом, то этот опыт можно проводить при температуре до 1000° .

Опыт. Горение сероуглерода под тягой. Реакция протекает по уравнению



Сжигание небольшого количества сероуглерода можно производить в тигле, чашке или фарфоровой ступке. Поджечь слегка подогретый сероуглерод можно тлеющей спичкой, нагретой, но не горячей, лентой магния, нагретой пробиркой, в которой находится масло с высокой точкой воспламенения, или пеплом от зажженной папиросы.

Чтобы показать горение паров сероуглерода, пользуются осушительной колонкой, у которой верхнее отверстие закрыто пробкой с пропущенной через нее узкой стеклянной трубкой.

Осушительную колонку наполняют пемзой, смоченной сероуглеродом. Для вытеснения паров сероуглерода через осушительную колонку пропускают слабый ток двуокиси азота, которая не образует с сероуглеродом взрывчатой смеси. При поджигании паров сероуглерода они горят у свободного конца узкой стеклянной трубки ослепительным пламенем.

СИНИЛЬНАЯ ИЛИ ЦИАНИСТОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА HCN

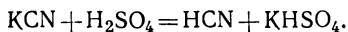
РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Синильная кислота в связанном виде встречается в целом ряде органических соединений (например, в амигдалине), содержащихся в листьях благородного лавра, черешни, персика, в косточках черешни, персика, урюка, миндаля и др. Из органических соединений ее получают посредством гидролиза.

ПОЛУЧЕНИЕ

При изучении свойств углекислого газа был описан опыт вытеснения им синильной кислоты из ее солей.

Опыт. *Получение синильной кислоты действием серной кислоты на цианиды* (NaCN, KCN). При нагревании реагентов протекает следующая реакция:



Прибором служит колба Вюрца с капельной воронкой, соединенная через осушительную колонку (или хлоркальциевую трубку) со стеклянной трубкой, охлаждаемой льдом.

В колбу наливают 45—50%-ной серной кислоты, в капельную воронку — раствор NaCN или KCN, а осушительную колонку наполняют безводным CaCl_2 .

При проведении опыта под свободный конец охлаждаемой льдом трубки подставляют в качестве приемника стакан, нагревают колбу и добавляют по каплям раствор цианида. Образующиеся пары синильной кислоты осушаются безводным хлористым кальцием и конденсируются в трубке, охлаждаемой льдом. Синильная кислота очень ядовита, и поэтому опыт проводят под тягой.

Опыт. *Получение синильной кислоты при взаимодействии серной кислоты с железистосинеродистым калием.* Уравнение реакции:



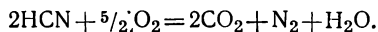
Прибором для опыта служит круглодонная колба, соединенная при помощи газоотводной трубки (несколько шире обычной) с осушительной колонкой, за которой следует охлаждаемая льдом стеклянная трубка. Под конец последней подставляют стакан, в который по каплям стекает конденсирующаяся синильная кислота. Когда хотят получить синильную кислоту, разбавленную водой, колбу через отводную трубку соединяют с холодильником Либиха.

В колбу помещают 100 г порошка железистосинеродистого калия, наливают 80 г серной кислоты и 140 г воды, затем под тягой собирают прибор, на свободный конец холодильника надевают небольшую колбочку и нагревают реакционную колбу приблизительно до 400°.

СВОЙСТВА

Синильная кислота представляет собой подвижную, бесцветную, очень ядовитую жидкость (0,05 г — смертельная доза), обладает резким неприятным запахом горького миндаля; она легко смешивается с водой, кипит при 26,6° и затвердевает при —15°.

В чистом виде синильная кислота устойчива, а в присутствии примесей самопроизвольно разлагается иногда в течение нескольких часов. На воздухе горит лиловым пламенем:



Синильная кислота является очень слабой кислотой ($K = 4,7 \times 10^{-10}$), соли ее — цианиды — изоморфны с хлоридами.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что все лабораторные работы с HCN требуют особой аккуратности и осторожности, строжайшего соблюдения правил техники безопасности.

КРЕМНИЙ

K		L		M		
s	s	p	s	p	d	
2	2	6	2	2		

Химический знак	Si
Атомный номер	14
Атомный вес	28,086
Валентность	IV
Зарядность	-4, +2, +4

В свободном состоянии кремний был получен Берцелиусом в 1822 г. Его латинское название «силиций» произошло от латинского слова «silex», что значит «кремень».

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

После кислорода кремний занимает второе место по распространенности элементов в земной коре; это основной элемент минералов и твердой земной коры. Кремний играет такую же важную роль в неживой природе, как углерод в органической жизни.

В природе кремний встречается только в соединениях.

Наиболее распространенное соединение кремния, кремнезем SiO_2 , может быть в кристаллической и аморфной форме. В наиболее чистом состоянии кремнезем представляет собой прозрачные, бесцветные кристаллы, имеющие форму шестигранных призм с шестигранными пирамидами на концах; такой кремнезем носит название горного хрусталя. Его окрашенные разновидности известны под названием аметиста (лиловые), цитрина (желтые), мориона (черные), дымчатого и розового кварца. Гидратные формы аморфного кремнезема встречаются в виде минералов опала и агата, которые также разделяются на ряд разновидностей: агат многоцветный, оникс, халцедон, хризопраз. Коллоидный кремнезем содержится в стеблях некоторых растений (например, злаков, хвощей и др.), в панцирях некоторых низших водорослей (например, диатомовых) и животных (например, радиолярий). Большие залежи остатков последних известны под названием трепела, инфузорной земли или кизельгура, нашедших применение для изготовления динамита. Кремнезем встречается также в теле губок, перьях птиц и волосах животных.

Природные силикаты

Полевые шпаты: ортоклаз $KAl[Si_3O_8]$ и альбит $NaAl[Si_3O_8]$

Фельдшпатиты: нефелин $NaAl[SiO_4]$ и натролит $3NaAl[SiO_4] \cdot NaCl$

• Каолин: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4Si_2Al_2O_9$

Слюда белая: $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ или $H_4K_2Al_6Si_6O_{24}$

Асбест: $CaO \cdot 3MgO \cdot 4SiO_2$ или $CaMg_3Si_4O_{12}$

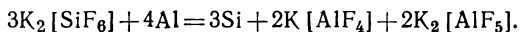
Виллемит: Zn_2SiO_4

Волластонит: $CaSiO_3$

К практическим работам готовят образцы разновидностей кварца и природных силикатов.

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. *Получение кристаллического кремния сплавлением гексафторосиликата калия $K_2[SiF_6]$ с алюминием.* Уравнение реакции:



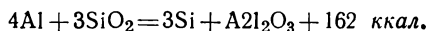
Образующийся по этой реакции свободный кремний растворяется в избытке алюминия и кристаллизуется в нем; поэтому для получения чистого кремния необходимо полностью удалить алюминий.

В огнеупорный тигель помещают смесь, образованную из 40 г гексафторосиликата калия и 125 г измельченного алюминия, смесь накрывают слоем (толщиной около 0,5 см) алюминиевой крошки и нагревают в течение 30 минут приблизительно до 950° .

После охлаждения тигля удаляют шлак. Королек и мелкие металлические шарики помещают в фарфоровую чашку и нагревают на водяной бане сначала с разбавленной, а затем с концентрированной соляной кислотой до тех пор, пока не растворится алюминий и не останется в осадке один кремний. Полученный кремний промывают водой и для удаления остатков кремнезема обрабатывают разбавленной фтористоводородной кислотой. Отфильтрованные и тщательно промытые водой кристаллы кремния высушивают на водяной бане или в сушильном шкафу. При медленной кристаллизации образуются кристаллы в виде черных октаэдров с металлическим блеском, при быстрой кристаллизации — в виде чешуек, напоминающих графит.

Для опыта можно пользоваться эквимолекулярной смесью фторосиликатов калия и натрия.

Опыт. *Получение кристаллического кремния восстановлением двуокиси кремния алюминием в присутствии порошка серы.* Реакция протекает по уравнению



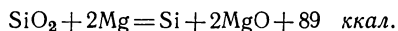
Образующийся в этом опыте кремний также растворяется в расплавленном алюминии и кристаллизуется.

В огнеупорный тигель помещают однородную смесь, состоящую из 9 г порошка кварца (или тщательно просушенного мелкого песка), 10 г алюминиевого порошка и 12 г порошка серы. Тигель ставят на асбестовый (металлический) лист или кирпич, втыкают в середину смеси магниевую проволоку или ленту и поджигают ее. Сначала горит магний, затем загорается и сгорает ярким пламенем и вся смесь. (Наблюдать за горением рекомендуется через темные очки.)

После охлаждения содержимое тигля переносят в кристаллизатор с водой, установленный под тягой, для удаления H_2S , выделяющегося при гидролизе сернистого алюминия Al_2S_3 . Когда выделение сероводорода прекратится, кристаллизатор помещают в раковину и осадок промывают струей воды.

Кристаллы кремния образуются как включения в алюминий, поэтому в дальнейшем тем же способом, как и в предыдущем опыте, удаляют алюминий, промывают и просушивают освободившиеся кристаллы. Красивые кристаллы кремния можно увидеть, если разбить кусочек образовавшегося в тигле сплава.

Опыт. *Получение аморфного кремния восстановлением двуокиси кремния магнием.* Уравнение реакции:

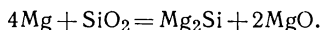


Реакция протекает очень бурно. Чтобы замедлить ее и предупредить образование силицида магния, который в присутствии HCl дает кремневодород, опыт проводят при избытке SiO_2 или добавляют к смеси MgO .

В тугоплавкую пробирку насыпают тщательно перемешанную смесь из трех компонентов: кварцевого песка (15 г), порошка магния (12 г) и окиси магния (6 г); смесь подогревают до начала реакции, которая протекает с большим выделением тепла и света.

После остывания пробирки полученный аморфный кремний отделяют от окиси магния путем растворения последней в соляной кислоте.

При избытке металлического магния образующийся кремний соединяется с магнием, давая силицид магния:



Для наблюдения за опытом следует пользоваться защитными очками.

По другому варианту опыта тщательно перемешанные 180 г SiO_2 , 144 г тонкого порошка магния и 81 г хорошо просушенной окиси магния всыпают в тигель, помещают его в электрическую печь и нагревают приблизительно до 540° . Чтобы отделить продукт

реакции от MgO , его обрабатывают соляной кислотой, а затем для освобождения от избытка SiO_2 нагревают на водяной бане с плавиковой кислотой.

Еще один вариант этого опыта заключается в том, что тщательно перемешанную смесь, состоящую из 7 г порошка кварца (кизельгура, трепела или мелкого кварцевого песка) и 10 г порошка магнезии насыпают в железный тигель диаметром 4—5 см, вставляют в смесь ленту магнезии и поджигают. Тигель предварительно устанавливают на кирпич или асбестовый лист. За ходом опыта наблюдают через защитные очки.

После окончания реакции тигель при помощи металлических щипцов вносят в кристаллизатор с водой. Продукт реакции в виде твердой серой массы легко отстает от стенок остывшего тигля.

Кусочки полученной массы бросают в установленный под тягой стакан с HCl (уд. вес 1,12). В стакане остается аморфный кремний в виде бурого порошка, а выделяющийся кремневодород SiH_4 самовоспламеняется и сгорает у поверхности жидкости с образованием колец белого дыма SiO_2 .

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При медленном охлаждении кремний образует черные октаэдрические кристаллы с металлическим блеском, при быстром охлаждении кристаллы имеют форму чешуек и напоминают графит.

Твердость кристаллов 7, удельный вес 2,33. Кремний плавится при 1415° ; электропроводность его при нагревании повышается.

Аморфный кремний имеет вид тонкого мелкокристаллического порошка бурого цвета. В химическом отношении аморфный кремний активнее кристаллического.

На воздухе при слегка повышенной температуре кремний окисляется с поверхности, а в токе кислорода при 600° загорается. Реакция идет с большим выделением света и тепла.

С фтором соединяется при комнатной температуре, образуя SiF_4 (как уже упоминалось при рассмотрении свойств фтора). С хлором, бромом и серой кремний соединяется при $400\text{—}600^\circ$.

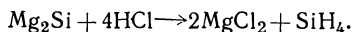
При изучении водорода был описан опыт получения его в результате растворения кремния в щелочах. Водород можно получать при действии на кремний очень разбавленных растворов щелочи, которая играет роль катализатора в реакции получения свободного водорода из воды.

Кремний растворяется во многих расплавленных металлах, причем в одних случаях (Al , Zn , Sn , Pb , Au , Ag и др.) он с ними химически не взаимодействует, а в других (Mg , Ca , Cu , Fe , Pt , Bi и др.) — образует силициды.

СОЕДИНЕНИЯ КРЕМНИЯ

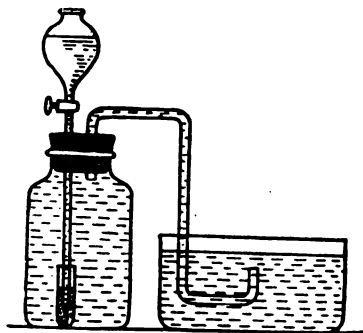
КРЕМНИСТЫЙ ВОДОРОД (МОНОСИЛАН) SiH_4

Опыт. *Получение кремнистого водорода действием разбавленной HCl на силицид магния.* Реакция протекает по уравнению



По существу, при этой реакции образуется смесь кремнистых водородов (силанов), содержащих от одного до шести атомов кремния в молекуле.

Прибор собирают под тягой в соответствии с рис. 218. Горлышко склянки плотно закрывают резиновой пробкой с пропущенной через нее капельной воронкой и газоотводной трубкой. Нижний



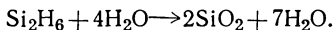
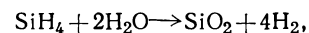
Р и с. 218

конец капельной воронки внутри склянки опускают в короткую пробирку. Газоотводная трубка диаметром 8 мм начинается внутри склянки у нижнего обреза пробки и служит для отвода газообразных продуктов в кристаллизатор с водой.

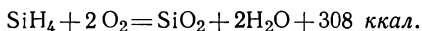
В короткую пробирку помещают 1 г Mg_2Si , плотно закрывают склянку пробкой и через капельную воронку заполняют сосуд холодной водой двойной дистилляции. Газоотводную трубку вводят в кристаллизатор с водой таким образом, чтобы свободный ее конец находился на 1,5 см ниже уровня воды. При заполнении склянки водой следят, чтобы в склянке не осталось ни одного пузырька воздуха. Затем наливают в капельную воронку концентрированной HCl , открывают кран и вводят в пробирку небольшое количество кислоты, следя за тем, чтобы не впустить одновременно в склянку воздух. Соляную кислоту добавляют небольшими дозами, чтобы можно было наблюдать за выделением каждого пузырька

газа в кристаллизатор. В течение всего опыта в капельной воронке должно находиться некоторое количество соляной кислоты.

При выделении каждого пузырька газа в кристаллизаторе появляется муть вследствие реакций:



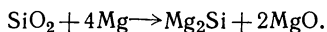
Выйдя на поверхность, пузырьки газа сгорают с характерным треском и образованием колец белого дыма SiO_2 по реакции



Моносилан SiH_4 представляет собой очень ядовитый бесцветный газ с запахом, напоминающим запах AsH_3 и H_2S , на воздухе он самовоспламеняется, так как температура его воспламенения ниже комнатной.

Прибор разбирают только после полного прекращения выделения газа, которое проверяют добавлением концентрированной HCl . Эту проверку проводят самым тщательным образом.

Получение силицида магния Mg_2Si . Уравнение реакции:



Тщательно смешивают 5 г сухого белого кизельгура (предварительно прокаленного при помощи паяльной горелки и охлажденного в эксикаторе) с 8 г порошка магния. Смесь помещают в железный тигель и сильно нагревают под тягой до начала реакции. После охлаждения тигля из него извлекают синеватую кристаллическую массу; ее хранят в эксикаторе или в плотно закупоренной склянке, тщательно оберегая от сырости. Вообще рекомендуется получать силицид магния незадолго до получения кремневодорода.

ГИДРАТЫ КРЕМНЕЗЕМА $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

ПОЛУЧЕНИЕ

О получении гидрата кремнезема $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ уже говорилось при изучении свойств углекислого газа (пропускание последнего через 10%-ный раствор силиката натрия).

Гидрат кремнезема является смесью метакремневой H_2SiO_3 , ортокремневой H_4SiO_4 и поликремневых кислот. Кремневые кислоты с небольшим числом атомов кремния в молекуле растворимы в воде, кислоты с большим содержанием кремния образуют коллоидные растворы, а наиболее высокомолекулярные имеют вид бесцветного студня, труднорастворимого в воде.

Опыт. *Получение гидрата кремнезема $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ действием HCl на 10%-ный раствор силиката натрия.* Если к 200 мл 10%-ного раствора силиката натрия прибавить при помешивании 10 мл HCl (уд. вес 1,12), то через некоторое время образуется гидрат кремнезема в виде слегка опалесцирующей студенистой массы, не выливающейся при переворачивании сосуда. Для опыта пользуются свежеприготовленным раствором силиката натрия, так как сохранявшиеся растворы обычно бывают мутными. При избытке HCl или силиката натрия опыт не удастся. При пользовании более разбавленной соляной кислотой коагуляция может наступить через несколько часов и даже дней. Если при опыте пользуются растворами соляной кислоты и силиката натрия неизвестной концентрации, тогда в стакан с раствором силиката натрия добавляют несколько капель лакмуса и при постоянном помешивании приливают к нему из бюретки раствор соляной кислоты до появления слабой опалесценции, после чего прекращают приливание кислоты; через некоторое время вся масса в стакане коагулирует. Лакмус в течение всего опыта указывает на слабощелочную реакцию раствора.

Свежеприготовленный студень является обратимым гелем: он постепенно вновь растворяется, если добавить к нему небольшое количество щелочи.

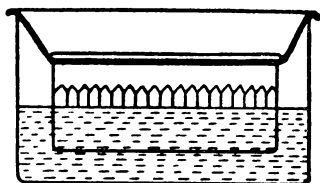
После окончания опыта тщательно моют всю применявшуюся стеклянную посуду, так как силикат натрия разрушает стекло.

Если в концентрированную соляную кислоту влить раствор силиката натрия, то выделяющийся гидрат кремнезема не выпадает в виде осадка, а остается в растворе вместе с образующейся при реакции поваренной солью. Гидрат кремнезема можно отделить от растворов NaCl и HCl путем диализа с помощью диализатора. Метод диализа основан на том, что многие полупроницаемые перепонки (животного и растительного происхождения) свободно пропускают молекулы и ионы, но удерживают коллоидные частицы. Диализатор представляет собой стеклянный цилиндр без дна, отверстие которого затягивают полупроницаемой перепонкой из пергаментной бумаги или животного пузыря. Перепонка должна иметь форму круга, причем его диаметр на 12—14 см должен быть больше диаметра цилиндра. Такой круг смачивают водой, накладывают на отверстие и шпагатом плотно привязывают к цилиндру.

Вместо цилиндра можно воспользоваться банкой с отрезанным дном и округленными краями или колоколом с горлышком.

Если содержащий те или иные соли коллоидный раствор поместить в диализатор, опущенный в сосуд с чистой водой (рис. 219), то растворенные соли будут свободно проходить через перепонку, а коллоидные частицы останутся в диализаторе.

Диализатор опускают в сосуд с водой таким образом, чтобы края привязанной к цилиндру перепонки находились над уровнем воды в сосуде и чтобы раствор в диализаторе и вода в сосуде находились на одинаковом уровне. При смене воды в сосуде постепенно удаляются NaCl и HCl , продиффундировавшие из диализатора в сосуд с водой. Наконец, в воде сосуда уже не обнаруживаются ионы Cl^- ; это значит, что в диализаторе остался чистый раствор



Р и с. 219

гидрата кремнезема. Если из оставшегося в диализаторе раствора гидрата кремнезема долгое время не выпадает осадок, то выпадение его можно ускорить, подогрев небольшое количество этого раствора в пробирке.

Опыт. *Получение гидрата кремнезема $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ при гидролизе силиката аммония.* При непрерывном помешивании нагревают 10%-ный раствор силиката натрия с двойным объемом насыщенного раствора NH_4Cl . Образующийся при этой реакции силикат аммония подвергается гидролизу с образованием бесцветного студенистого осадка гидрата кремнезема и выделением аммиака, который ощущается по запаху.

СВОЙСТВА

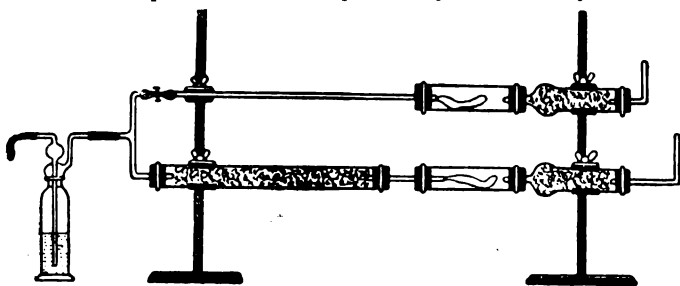
Гидраты кремнезема образуют гели, в которых молекулы соединены с молекулами воды. Свежеприготовленный гель может содержать до 330 молей H_2O на 1 моль SiO_2 . В результате выжимания, нагревания и выпаривания можно получить гель в такой форме, что он режется ножом или даже превращается в твердые прозрачные зерна.

В геле вода связана за счет физической адсорбции; она находится в адсорбированном и конденсированном состоянии на поверхности капилляров геля. Под влиянием тепла гидраты кремнезема постепенно обезвоживаются, вплоть до образования безводного кремнезема. Для ускорения получения безводного кремнезема студенистый осадок гидрата кремнезема тщательно промывают декантацией горячей дистиллированной водой, профильтровывают

через ткань и снова промывают горячей дистиллированной водой. После сушки осадок прокаливают в тигле при 1000—1100°.

При удалении из студенистого осадка гидратной формы кремнезема большей части воды (не доводя до полного обезвоживания) получают силикагель — твердую белую, слегка прозрачную массу, обладающую огромной адсорбционной способностью. Силикагель применяется для сушки газов, для поглощения содержащихся в воздухе и газах летучих веществ, в качестве основы для нанесения катализатора (например, катализатора, необходимого для производства серной кислоты контактным способом).

Опыт. *Адсорбция паров воды силикагелем.* Прибор собирают в соответствии с рис. 220. В промывную склянку до половины



Р и с. 220

объема наливают подогретую до 50° воду, соединяют с одной стороны с резиновой грушей (велосипедным насосом, большим газометром или баллоном с углекислым газом), а с другой стороны — с тройником. К одному колену тройника присоединяют адсорбционную трубку, наполненную сухим силикагелем, а к другому (через короткую резиновую трубку с винтовым зажимом) — узкую пустую трубку. К концам обеих трубок присоединяют последовательно по одной более широкой трубке, по одной хлоркальциевой трубке с безводным CaCl_2 и по одной короткой газоотводной трубке.

Перед началом опыта в обе широкие трубки вставляют по полоске синей кобальтовой бумаги и продувают через прибор ток влажного воздуха. Бумага, помещенная после пустой трубки, вскоре окрашивается в красный цвет, а помещенная после адсорбционной трубки остается синей, так как пары воды, поступающие с током воздуха, задерживаются сухим силикагелем. Когда хотят пропустить влажный воздух через адсорбент, закрывают винтовой зажим. Цвет бумаги, помещенной после трубки с сухим силикагелем, может измениться только после длительного пропускания влажного воздуха. При увлажнении парами воды синяя кобальтовая бумага краснеет.

Силикагель, использованный для опыта, а также для сушки газов и поглощения различных летучих растворителей (например, бензина), подвергают регенерации путем нагревания его приблизительно до 150° , в результате чего происходит полное удаление растворителей. Нагревание (не прокаливание!) проводят в тигле, который затем охлаждают в эксикаторе.

Получение кобальтовой бумаги. Растворяют 5 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды. В полученном растворе смачивают несколько полосок жесткой фильтровальной бумаги, высушивают их при 100° в сушильном шкафу и хранят в эксикаторе.

Опыт. *Адсорбция силикагелем паров бензина.* Отрегулировав пламя двух газовых горелок, включенных через тройник, закрывают кран и помещают в одно колено тройника асбест, смоченный бензином, а в другое силикагель. Открывают кран, поджигают газ и наблюдают, что он у концов тройника горит разным пламенем.

Для исследования адсорбционной способности сухого силикагеля можно воспользоваться прибором Гарина и Гардуса, описанным при исследовании адсорбционной способности угля.

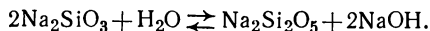
СИЛИКАТЫ (СОЛИ КРЕМНЕВЫХ КИСЛОТ)

По своему составу силикаты бывают простыми и сложными. В простых силикатах (мета- и ортосиликатах) кремнезем соединен с одним основным окислом, тогда как в сложных он соединен не менее чем с двумя основными окислами (например, полевые шпаты и слюда).

ПРОСТЫЕ СИЛИКАТЫ

По растворимости простые силикаты делятся на растворимые и труднорастворимые.

Метасиликат натрия Na_2SiO_3 (или «растворимое стекло») представляет собой твердое белое вещество, растворимое в воде. Водный раствор метасиликата натрия, известный под названием «жидкого стекла», имеет щелочную реакцию вследствие гидролиза, который протекает по уравнению



Щелочной характер раствора устанавливают с помощью нейтрального раствора лакмуса или спиртового раствора фенолфталеина.

В 1 н. растворе степень гидролиза метасиликата натрия составляет 14%, а в санинормальном — 32%.

Смешав концентрированный раствор силиката натрия с порошком мела до консистенции пасты, получают замазку, которую

применяют для склеивания стекла и фарфора. Замазка при этом быстро твердеет, превращаясь в прочную белую массу.

Если пропитать жидким стеклом лучинку или кусочек ткани, высушить их и внести в пламя, то лучинка и ткань не воспламеняются или воспламеняются с большим трудом.

При действии на водный раствор метасиликата натрия растворами CuSO_4 , ZnSO_4 , NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , MnSO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и др. протекают реакции обмена, в результате которых образуются простые труднорастворимые силикаты.

Опыт. «Химический сад». Получение простых труднорастворимых кристаллов силиката и использование их в качестве полупроницаемых перегородок для демонстрации осмотического давления.

В стакан емкостью 250 мл наливают 120—150 мл 10%-ного раствора Na_2SiO_3 и бросают в него несколько кристаллов (величиной с пшеничное зерно) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и других солей и дают стакану постоять. Вследствие реакций двойного обмена образуются разноцветные труднорастворимые силикаты, цвет и вид которых (каждого в отдельности) можно рассмотреть при проведении опытов в пробирках.

Полученные труднорастворимые силикаты можно использовать для демонстрации осмотического давления, которое равно гидростатическому, создаваемому раствором, отделенным от растворителя полупроницаемой перегородкой. Вследствие осмотического давления, создающегося при растворении кристаллов, вокруг них возникают полупроницаемые перегородки различной формы и цвета, что создает картину, напоминающую сад.

К раствору силиката перед началом опыта можно добавить раствор нитрата аммония, чтобы проследить за влиянием его на образование полупроницаемых перегородок.

Образование «химического сада» объясняется следующим образом: вокруг введенных кристаллов образуется концентрированный раствор соответствующей соли, а на поверхности его при соприкосновении с раствором силиката натрия образуется корочка труднорастворимого силиката, играющая роль полупроницаемой перегородки. Вследствие осмоса вода проникает через полупроницаемую перегородку, разбавляя находящийся вокруг кристалла концентрированный раствор.

Войдя в пространство, ограниченное полупроницаемой перегородкой, вода увеличивает давление, от которого перегородка ломается, концентрированный раствор выливается наружу, образуется новая корочка, которая также через некоторое время ломается; поэтому «химический сад» непрерывно изменяется, растет.

Очень эффектно протекает этот опыт также при замене раствора силиката натрия раствором железистосинеродистого калия $K_4[Fe(CN)_6]$.

Опыт. *Получение легкоплавкого свинцового стекла.* Тщательно смешивают 2 г порошка SiO_2 и 6 г порошка PbO . Смесь высыпают в фарфоровый тигель и сильно нагревают, пока не получится на вид однородная масса. Затем содержимое тигля выливают по каплям на асбестовый или железный лист. Капли застывают в виде прозрачных светло-желтых стеклянных бус.

Для опыта пользуются искусственно полученным кремнеземом, природными кизельгуром или трепелом.

Опыт. *Получение глазури.* Применявшуюся в предыдущем опыте смесь (2 г SiO_2 и 6 г PbO) наносят на плоский кусочек высушенной глины и сильно нагревают на газовой горелке. Получают глиняный черепок, покрытый глазурью.

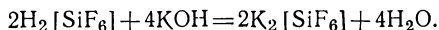
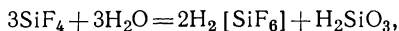
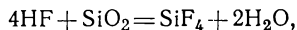
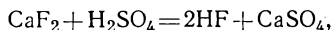
Опыт. *Растворимость обыкновенного стекла в воде.* Кусочек легкоплавкой стеклянной трубки нагревают в окислительном пламени газовой горелки до размягчения и быстро опускают в ступку с водой. Сливают воду, добавляют к кусочкам стекла несколько капель фенолфталеина и тщательно растирают. Появляющееся розовое окрашивание указывает на щелочную реакцию силиката натрия; оно становится заметным только при растирании в порошок сравнительно большого количества стекла.

Опыт. *Работа со стеклом.* Сравнивают тугоплавкое стекло с легкоплавким. Легкоплавкое стекло режут, плавят, гнут, оттягивают, выдувают, сплавляют.

При изучении фтористоводородной (плавиковой) кислоты рассматривалось травление стекла.

Опыт. *Получение гексафторсиликата калия $K_2[SiF_6]$.* Получаемый при нагревании смеси порошка безводного фтористого кальция CaF_2 и кварцевого песка SiO_2 с концентрированной серной кислотой газообразный продукт — четырехфтористый кремний SiF_4 — пропускают через воду, с которой он образует метакремневую и растворимую кремнефтористоводородную кислоты. При нейтрализации последней 2 н. раствором KOH выпадает белый осадок гексафторсиликата калия.

Все процессы описываются следующими реакциями:



Если ставится задача получения четырехфтористого кремния, то газообразный продукт, полученный в результате нагревания CaF_2 с SiO_2 и H_2SO_4 , направляют в чашку со ртутью и собирают в различные сосуды. Нагревают смесь в керамической колбе. Ни в коем случае нельзя пользоваться стеклянной колбой, так как образующийся в качестве промежуточного продукта фтористый водород разрушает стекло.

При получении гексафторсиликата калия тщательно смешивают 50 г порошка CaF_2 и 20 г SiO_2 (кварцевого песка), прокаливают смесь в фарфоровом или никелевом тигле и горячей вносят в керамическую колбу. Колбу закрывают резиновой пробкой с пропущенным через нее тройником. Одно из колен тройника должно быть направлено вверх, другое — в сторону. Первое колено служит в качестве предохранительной трубки; его свободный конец закрывают корковой пробкой. Второе колено при помощи короткой резиновой трубки соединяют с узким концом стеклянной воронки, широкий конец которой опускают в стакан емкостью 500 мл, содержащий 250 мл дистиллированной воды.

Через предохранительную трубку в колбу наливают 250 мл концентрированной серной кислоты, закрывают трубку корковой пробкой и нагревают колбу на песчаной бане таким образом, чтобы газ выделялся равномерно и не очень сильно. При соприкосновении с водой газообразный продукт реакции — четырехфтористый кремний — образует кремневую кислоту в виде бесцветного студня и остающуюся в растворе кремнефтористоводородную кислоту.

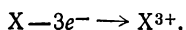
После прекращения выделения SiF_4 вынимают воронку из стакана и фильтрованием под вакуумом отделяют студнеобразную кремневую кислоту.

Через некоторое время после нейтрализации раствора 2 н. раствором KOH выпадает белый с синеватым оттенком осадок $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$. Осадок отфильтровывают под вакуумом через пористый стеклянный фильтр, промывают дистиллированной водой и сушат в фарфоровой чашке на водяной бане.

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

	B	Al	Ga	In	Tl
Атомный номер	5	13	31	49	81
Атомный вес	10,811	26,9815	69,72	114,82	204,37

Атомы элементов главной подгруппы третьей группы периодической системы имеют во внешнем слое по 3 электрона. Все элементы этой подгруппы, за исключением бора, являются по своим химическим свойствам металлами и при окислении отдают три внешних электрона по схеме



БОР

К	L	
s	s	p
2	2	1

Химический знак	B
Атомный номер	5
Атомный вес	10,811
Валентность	III
Зарядность	-3, +3

Бор известен еще с эпохи алхимиков. В чистом виде в свободном состоянии был получен в 1806 г. Гей-Люссаком и Тенаром восстановлением борного ангидрида B_2O_3 металлическим калием.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ

Общее содержание бора в земной коре по весу составляет 0,005%. В природе бор встречается главным образом в виде соединений — боратов и тетраборатов.

Борная кислота H_3BO_3 встречается в воде некоторых озер Италии, в парах при вулканических извержениях, в воде некоторых горячих источников и морской воде, где она образуется вследствие разложения турмалина, сложного силиката, содержащего алюминий и бор.

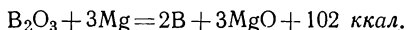
Основными природными соединениями бора являются:

$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — бура	$NaCaB_5O_9 \cdot 6H_2O$ — боронатрокальцит
$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$ — разорит	$Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$ — борацит
$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ — колеманит	$CaHBSiO_5$ — датолит
$CaB_4O_7 \cdot 4H_2O$ — борокальцит	H_3BO_3 — сассолин
$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$ — гидроборацит	$MgHBO_3$ — ашарит

К практическим работам готовят возможно большее количество образцов борсодержащих минералов.

ПОЛУЧЕНИЕ

Опыт. Получение свободного бора восстановлением борного ангидрида магнием. Реакция протекает по уравнению



Свободный бор, содержащий примеси, получают прокаливанием ($800\text{--}900^\circ$) в тигле из огнеупорного керамического материала, корунда или стали смеси, содержащей на 1 вес. ч. сухого порошка магния 2—5 вес. ч. сухого порошка борного ангидрида. Борный ангидрид для этой цели получают прокаливанием борной кислоты в платиновом тигле или платиновой чашке и хранят его до опыта в отсутствие влаги. При влажном борном ангидриде опыт не удаётся, так как прокаливаемая смесь сильно вспучивается и выливается из тигля. Опыт проводят под тягой и наблюдение ведут через защитные очки. Фарфоровым тиглем для опыта не пользуются, так как он лопается.

Полученный бор содержит примеси нитридов бора, окиси магния, непрореагировавшего магния, железа, кремния и окиси двухвалентного бора.

После охлаждения содержимое тигля обрабатывают водой, подкисленной HCl , сначала на холоду, а затем при нагревании для удаления избытка магния и окиси магния; промывают декантацией водой, добавляют 10%-ный раствор щелочи и короткое время нагревают до $90\text{--}100^\circ$. Промывают водой для удаления щелочи, а затем к остатку добавляют плавиковой кислоты и нагревают в течение 2—3 часов в платиновой чашке. Избыток плавиковой кислоты удаляют сначала выпариванием, а затем промыванием водой и, наконец, содержащий примеси аморфный бор в виде порошка темно-бурого цвета высушивают при комнатной температуре.

Для увеличения содержания бора темно-бурый порошок смешивают с 4—5 частями порошка борного ангидрида и нагревают полученную смесь в фарфоровом тигле до 800° . В этом случае борный ангидрид реагирует с содержащимся в качестве примеси магнием, восстанавливаясь до элементарного бора, а также растворяет окись магния.

Содержимое тигля вводят в сосуд с водой, подкисленной соляной кислотой, для удаления борного ангидрида, а затем оставшийся бор очищают кислотами. Для опыта рекомендуется брать не менее 70 г магния и 210 г борного ангидрида.

Опыт. *Получение свободного бора восстановлением борного ангидрида алюминием (алюминотермия).* В шамотный или корундовый тигель помещают смесь, состоящую из 50 г борного ангидрида, 100 г алюминия и 75 г серы. (Все вещества должны быть совершенно сухими и измельченными в порошок.) Сверху насыпают слой зажигательной смеси, состоящей из 9 вес. ч. порошка алюминия и 16 вес. ч. порошка серы.

Тигель кладут на кирпич и при помощи ленты магния поджигают зажигательную смесь. Реакция протекает весьма бурно с выделением большого количества тепла.

После охлаждения содержимое тигля высыпают в сосуд с водой и ставят его на 24 часа под тягу для гидролиза сернистого алюминия. Гидрат окиси алюминия и окись алюминия удаляют отмучиванием—добавлением воды и перемешиванием с последующей повторной декантацией. Для освобождения от примесей осадок бора промывают разбавленной HCl , затем кипятят с концентрированной HCl , промывают водой и высушивают.

Для более тщательной очистки бор кипятят с плавиковой кислотой, которую затем удаляют промыванием водой.

Когда алюминотермическому восстановлению подвергают большое количество вещества, полученный бор перед очисткой растирают в стальной ступке.

Опыт. *Получение свободного бора прокаливанием безводной буры с магнием.* Тщательно смешивают 2 вес. ч. кальцинированной буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с 1 вес. ч. сухого порошка магния, высыпают смесь в тугоплавкую пробирку, в шамотный, графитовый или корундовый тигель и нагревают до $800\text{—}1000^\circ$.

После охлаждения пробирку разбивают в ступке и полученный бор подвергают очистке, как было описано в опыте восстановления борного ангидрида металлическим магнием.

Для получения безводной буры небольшое количество ее прокаливают в фарфоровой или платиновой чашке сначала при помощи газовой горелки, а затем в печи при температуре около 700° .

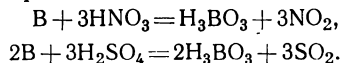
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Чистый бор представляет собой мелкие, темно-серые, ромбические кристаллы с металлическим блеском; твердость его 9, уд. вес 2,34, т. пл. 2075° и т. кип. 2550° .

Аморфный бор имеет коричневый цвет.

Если нагреть бор на воздухе или в кислороде до 700° , он воспламеняется и сгорает красным пламенем с образованием борного ангидрида, выделяя большое количество тепла.

С концентрированной азотной или серной кислотой бор реагирует следующим образом:



Опыт проводят в пробирке при нагревании.

При температуре 410° бор горит в хлоре с образованием BCl_3 , а при температуре 700° воспламеняется и сгорает в парах брома с образованием BBr_3 .

Бор разлагает HCl и HBr с образованием хлорида или соответственно бромида бора и выделением водорода.

СОЕДИНЕНИЯ БОРА

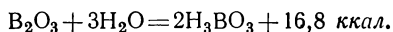
БОРНЫЙ АНГИДРИД И БОРНЫЕ КИСЛОТЫ

Вышеупоминалось, что борный ангидрид образуется при сжигании бора на воздухе или в кислороде.

Борный ангидрид в виде бесцветной стекловидной массы получают при сильном прокаливании в тигле ортоборной кислоты. Образующаяся ортоборная кислота переходит сначала в метаборную кислоту, затем в тетраборную и, наконец, в борный ангидрид.

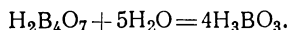
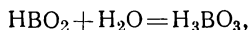
Борный ангидрид растворяет при нагревании многие металлические окислы с образованием метаборатов (прозрачных стекловидных перлов).

На воздухе борный ангидрид поглощает влагу воздуха и растворяется в воде, реагирует с ней по уравнению



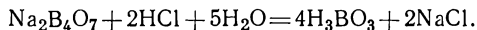
При растворении 100 г B_2O_3 в 125 г воды раствор закипает. Борный ангидрид образует с водой ортоборную кислоту H_3BO_3 , метаборную HBO_2 и полиборные кислоты $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, из которых простейшей является тетраборная $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Наиболее устойчивой из перечисленных кислот в водном растворе является H_3BO_3 ; остальные кислоты в воде переходят в ортоборную:



Все борные кислоты являются слабыми электролитами.

Опыт. *Получение ортоборной кислоты действием сильных кислот (HCl или H_2SO_4) на горячий раствор буры.* Уравнение реакции:

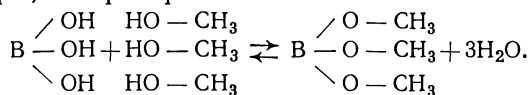


В стакан, содержащий нагретый до $80-90^\circ$ раствор 4 г безводной буры в 20 мл дистиллированной воды, добавляют при помешивании концентрированную HCl . После охлаждения раствора наблюдают выделение ортоборной кислоты в виде кристаллов, которые отфильтровывают через воронку Бюхнера и просушивают легким обжиманием фильтровальной бумагой. До и после добавления HCl раствор в стакане испытывают лакмусом.

Вместо безводной можно взять около 8 г кристаллической буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а вместо соляной можно добавить разбавленной серной кислоты.

Раствор ортоборной кислоты оставляет на желтой бумаге куркумы красное пятно, которое после смачивания щелочью приобретает темно-зеленый цвет.

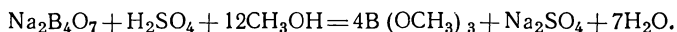
В результате взаимодействия борных кислот со спиртами образуются эфиры, например:



Борнометилловый эфир

Взаимодействие ортоборной кислоты с этиловым спиртом приводит к образованию борноэтилового эфира. При добавлении концентрированной H_2SO_4 она связывает образующуюся воду и равновесие реакции этерификации смещается вправо.

Когда вместо H_3BO_3 пользуются смесью буры с серной кислотой, этерификация с метиловым спиртом протекает по уравнению



Опыт. *Окрашивание летучими соединениями бора пламени газовой горелки.* В качестве прибора пользуются пробиркой с пробкой, через которую должны быть пропущены две трубки — одна короткая газоотводная и другая, доходящая почти до дна пробирки, соединенная с резиновой грушей.

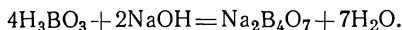
В пробирку помещают небольшое количество вещества, содержащего бор, 1 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл метилового спирта; пробирку закрывают пробкой и слегка нагревают. При помощи резиновой груши продувают через пробирку воздух, подносят газоотводную трубку к пламени газовой горелки и наблюдают окрашивание его в зеленый цвет.

Можно также поместить небольшое количество летучего соединения бора на крышку тигля и внести в пламя газовой горелки.

Борный эфир не окрашивает пламени в зеленый цвет в присутствии фосфорной, винной и других кислот, а также щелочей.

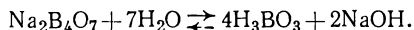
БУРА $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

При нейтрализации ортоборной кислоты H_3BO_3 гидратом окиси натрия образуются большие бесцветные кристаллы буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Реакция протекает по уравнению



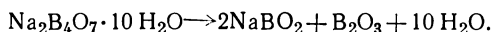
Щелочь нельзя брать в избытке, так как в этом случае образуется метаборат натрия: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} = 4\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Водный раствор буры имеет сильно щелочную реакцию вследствие гидролиза:



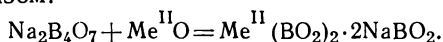
Щелочной характер раствора буры определяют при помощи индикаторов.

При нагревании бора теряет кристаллизационную воду, вспучивается, образуя прозрачную стекловидную массу. Разложение бора протекает по уравнению



Расплавленная бора растворяет окислы различных металлов с образованием двойных солей метаборной кислоты, окрашенных в характерные цвета.

С окислами двухвалентных металлов эта реакция протекает следующим образом:



Этим свойством расплавленной бора пользуются в аналитической химии для открытия некоторых металлов.

Опыт. Образование перлов. Совершенно чистый перл получают прокаливанием небольшого количества бора, захваченной впаянной в стеклянную палочку платиновой проволокой (можно пользоваться также маленькой палочкой из окиси магния или карандашным графитом). Если полученным перлом коснуться соединения кобальта, меди, хрома, марганца, никеля и т. д., а затем снова прокалить, получают перлы, окрашенные в различные цвета.

Окраска перла одного и того же соединения может меняться в зависимости от концентрации вещества в перле, от температуры прокалывания, от окислительного или восстановительного характера пламени, при котором был изготовлен перл. Различное окрашивание перла в восстановительном пламени зависит от металла, рассеянного в массе перла. При изучении соединений сурьмы, висмута и свинца платиновой проволокой не пользуются, так как платина с этими металлами образует легко разрушающиеся сплавы.

В табл. 17 приводятся цвета некоторых перлов.

Таблица 17

Металл	В окислительном пламени		В восстановительном пламени	
	при нагревании	на холоду	при нагревании	на холоду
Кобальт	Синий	Синий	Синий	Синий
Медь	Зеленый	Синий	Красный	Красный
Хром	Зеленый	Зеленый	Зеленый	Зеленый
Марганец	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый	Фиолетовый
Никель	Желтый	Желтый	Зеленый	Зеленый
Железо	Красно-бурый	Светло-желтый	Желтый	Зеленый

ПРИМЕНЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И БУРЫ

Борная кислота применяется для получения буры и изготовления высококачественного стекла. В небольших количествах ее используют при изготовлении консервов и в качестве антисептика в медицине.

Бура применяется при изготовлении легкоплавкой глазури для фаянсовых и фарфоровых изделий и железной посуды. Она входит в состав специальных сортов стекла, стойких при резких изменениях температуры. Буру применяют при пайке, поскольку она обладает свойством растворять окислы металлов.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Предисловие автора	7

В О Д О Р О Д

История, распространение, получение	9
I. Способы получения водорода из воды путем восстановления положительного иона водорода	10
II. Способы получения водорода восстановлением положительного водородного иона кислот	30
III. Способы получения водорода из оснований восстановлением положительного иона водорода алюминием, кремнием, цин- ком и оловом	41
Очистка водорода	42
Свойства водорода	45
А. Физические свойства	45
Б. Химические свойства	54
Хранение водорода и других газов	78
Применение водорода	81

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VII ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Ф Т О Р

История, распространение, получение	85
Физические и химические свойства	87
Соединения фтора	89
Фтористоводородная кислота	89
Оксид фтора	92

Х Л О Р

История, распространение, получение	93
I. Получение хлора окислением отрицательно заряженного иона хлора	94
II. Получение хлора термическим разложением хлоридов благородных металлов	103
III. Получение хлора электролизом концентрированных растворов хлористого натрия	104
Свойства хлора	110
А. Физические свойства	110
Б. Химические свойства	115
Соединения хлора	131
Хлористый водород	131
Оксись хлора	147
Хлорноватистая кислота	149
Двуокись хлора	154
Хлораты	157
Перхлорат калия и хлорная кислота	162

Б Р О М

История, распространение, получение	164
Хранение брома и обращение с ним	169
Свойства брома	169
А. Физические свойства	169
Б. Химические свойства	171
Соединения брома	177
Бромистый водород	177
Бромноватистая кислота	183
Бромноватая кислота	184

И О Д

История, распространение, получение	187
Очистка иода возгонкой	195
Свойства иода	196
А. Физические свойства	196
Б. Химические свойства	198
Соединения иода	201
Иодистый водород	201
Иодноватистая кислота	208
Иодноватая кислота	209
Применение иода и его соединений	213

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА VI ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

К И С Л О Р О Д

История, распространение, получение	217
I. Сухие способы получения кислорода путем термической диссоциации	218
II. Мокрые способы получения кислорода	226
III. Получение кислорода из жидкого воздуха	229
Свойства кислорода	231
А. Физические свойства	231
Б. Химические свойства	233
Озон	245
Перекись водорода	259
Вода	269

С Е Р А

История, распространение, получение	279
Свойства серы	283
А. Физические свойства	283
Б. Химические свойства	287
Соединения серы	290
Сероводород	290
Сернистый газ	304
Серный ангидрид	319
Серная кислота	328
Надсерные кислоты и персульфаты	349

С Е Л Е Н

История, распространение, получение	352
Физико-химические свойства	355
Селенистый водород	357
Двуокись селена	358
Селенистая кислота	359
Селеновая кислота	360

Т Е Л Л У Р

История, распространение, получение	363
Физико-химические свойства	364
Теллуристый водород	365
Двуокись теллура	367
Теллуристая кислота	367
Теллуровая кислота	368

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА V ГРУППЫ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

А З О Т

История, распространение, получение	373
I. Получение азота из воздуха связыванием кислорода . . .	374
II. Получение азота из соединений	381
Физико-химические свойства	383
Применение азота	385
Соединения азота	385
Аммиак	385
Кислородные соединения азота	402
Закись азота	402
Окись азота	405
Двуокись и четырехокись азота или азотноватая окись	415
Азотистый ангидрид	420
Азотистая кислота и ее соли	422
Азотная кислота	424

Ф О С Ф О Р

История, распространение, получение	443
Физико-химические свойства белого фосфора	448
Красный фосфор	456
Применение фосфора	458
Соединения фосфора	459
Фосфористый водород	459
Жидкий фосфористый водород	465
Кислородные соединения фосфора	467
Соединения фосфора с галогенами	472

М Ы Ш Ь Я К

История, распространение, получение	476
Физико-химические свойства	478
Соединения мышьяка	480

С У Р Ь М А

История, распространение, получение	486
Физико-химические свойства	487
Соединения сурьмы	488

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА IV ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

У Г Л Е Р О Д

Распространение	495
Получение искусственного аморфного углерода	495
Свойства искусственного аморфного углерода	499
Соединения углерода	507
Углекислый газ	507
Оксид углерода	522
Метан	529
Ацетилен	531
Сероуглерод	534
Синильная или цианистоводородная кислота	536

К Р Е М Н И Й

История, распространение, получение	538
Физико-химические свойства	541
Соединения кремния	542
Кремнистый водород	542
Гидраты кремнезема	543
Силикаты	547

ГЛАВНАЯ ПОДГРУППА III ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Б О Р

История, распространение, получение	553
Физико-химические свойства	555
Соединения бора	556
Борный ангидрид и борные кислоты	556
Бура	557

Р. Рипан, И. Четяну

РУКОВОДСТВО К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *В. М. Сахаров*. Переплет художника *В. П. Закина*
Художественный редактор *Е. И. Подмарькова*
Технический редактор *М. А. Белева*. Корректор *К. Л. Водяницкая*

Сдано в производство 18/III 1965 г. Подписано к печати 10/VIII 1965 г. Бумага 60×90_{1/16}=17,81 бум. л. 35,5 печ. л. + 1 вкл. Уч.-изд. л. 30,4. Изд. № 3/2276
Цена 2 р. 28 к. Зак. 946

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Государственного комитета Совета
Министров СССР по печати. Москва, Трехпрудный пер., д. 9.

